

Untersuchungen der kinetischen Prozesse an Silizium-Elektroden mit Stromtransienten- und Impedanzmessungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

**an der Technischen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**



Gunther Hasse

Kiel

2005

Untersuchungen der kinetischen Prozesse an Silizium-Elektroden mit Stromtransienten- und Impedanzmessungen

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)**

**an der Technischen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

Gunther Hasse

Kiel

2005

Datum der mündlichen Prüfung: 14.12.2005

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Föll

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Popkirov

| | |
|---|------------|
| KAPITEL 1 : EINLEITUNG | 7 |
| KAPITEL 2 : GRUNDLAGEN | 9 |
| 2.1 SILIZIUM ALS HALBLEITER | 9 |
| 2.1.1 FERMIENERGIE | 11 |
| 2.2 KONTAKTE | 12 |
| 2.2.1 HALBLEITER-METALL-KONTAKTE | 13 |
| 2.2.2 HALBLEITER-ELEKTROLYT-KONTAKT | 16 |
| 2.2.3 DER SILIZIUM-FLUSSÄURE-KONTAKT | 20 |
| 2.2.4 DER MOS-KONTAKT | 23 |
| 2.3 DIE AUTOKORRELATIONSFUNKTION | 24 |
| 2.4 DAS CURRENT BURST MODELL | 25 |
| KAPITEL 3 : MEBAUFBAU UND MEßMETHODEN | 37 |
| 3.1 BESCHREIBUNG DES MEBAUFBAUS | 37 |
| 3.2 KENNLINIENMESSUNG | 44 |
| 3.3 STROM/SPANNUNGS-ZEIT-MESSUNG | 45 |
| 3.4 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE | 47 |
| 3.4.1 GRUNDLEGENDES | 47 |
| 3.4.2 FFT-IMPEDANZSPEKTROSKOPIE | 52 |
| KAPITEL 4 : MESSUNGEN AM SI-HF-KONTAKT | 53 |
| 4.1 OSZILLATIONEN IM SI-HF-SYSTEM | 54 |
| 4.1.1 EXPERIMENTE ZU STROMOSZILLATIONEN | 54 |
| 4.1.2 EXPERIMENTE ZU SPANNUNGSOSZILLATIONEN | 73 |
| 4.1.3 DISKUSSION | 77 |
| 4.2 DER ELEKTROPOLIERBEREICH | 85 |
| 4.2.1 RÜCKSPRUNGEXPERIMENTE | 85 |
| 4.2.1.1 Diskussion | 88 |
| 4.2.2 RESONANZEXPERIMENTE | 90 |
| 4.2.2.1 Diskussion | 95 |
| 4.3 DER PSL-BEREICH | 95 |
| 4.3.1 RÜCKSPRUNGEXPERIMENTE | 96 |
| 4.3.2 DISKUSSION | 99 |
| KAPITEL 5 : WEITERE UNTERSUCHUNGEN ZUR KENNLINIE | 106 |
| 5.1 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT | 106 |
| 5.2 IMPEDANZMESSUNGEN ENTLANG DER KENNLINIE | 108 |
| 5.3 ABHÄNGIGKEIT VON I_{PSL} VON DER HF-KONZENTRATION | 110 |
| 5.4 EINFLUß DER „SCANRATE“ | 112 |
| 5.5 VALENZMESSUNGEN | 116 |

| | |
|--|------------|
| <u>KAPITEL 6 : ELEKTROCHEMISCHE PORENÄTZUNG</u> | 120 |
| 6.1 ANWENDUNG DES „CURRENT BURST“ MODELLS AUF DIE PORENÄTZUNG | 122 |
| 6.2 IMPEDANZMESSUNGEN WÄHREND DER PORENÄTZUNG | 124 |
| 6.2.1 POREN IN N-SILIZIUM | 125 |
| 6.2.2 POREN IN P-SILIZIUM | 132 |
| 6.2.3 DISKUSSION | 135 |
| <u>KAPITEL 7 : „FRAKTALE“ STRUKTUREN</u> | 139 |
| <u>KAPITEL 8 : ZUSAMMENFASSUNG</u> | 148 |
| <u>LITERATUR</u> | 150 |
| <u>DANKSAGUNG</u> | 155 |

Kapitel 1 : Einleitung

*„Der Anfang ist der wichtigste Teil eines Werkes.“
Plato*

Viele der großen Veränderungen in der Menschheitsgeschichte sind durch die Entdeckung neuer Materialien erfolgt. Nicht zu Unrecht teilte Christian Thomson Anfang des 19. Jahrhunderts die Frühgeschichte der Menschheit in Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit ein, wobei er sich an den die jeweiligen Kulturen beeinflussenden Materialien orientierte. Auch später noch spielten die Gewinnung und der Einsatz von Werkstoffen eine sehr große Rolle in historischen Ereignissen.

Es steht außer Zweifel, daß mit der Entdeckung und Nutzung der Halbleiter erneut die Geschichte massiv beeinflußt wurde und noch wird. Das „Informationszeitalter“ hat die Art zu leben und zu arbeiten nachhaltig verändert. Der Computer als prominentestes Produkt der Halbleitertechnologie ist aus dem Alltag in den Industrieländern nicht mehr wegzudenken. Er hat Einzug in fast alle Gebiete des Lebens gefunden, sei es die Wissenschaft, die Verwaltung, die Freizeit, die Informationsbeschaffung oder das Schreiben dieser Arbeit. Dadurch ergibt sich meiner Meinung nach auch erstmalig in der Menschheitsgeschichte eine derart deutliche Abhängigkeit von Kultur und Material.

Es ist also nicht erstaunlich, daß Halbleiter heutzutage zu den am meisten untersuchten Materialien gehören. Auch diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung von Halbleitern auf der Grundlagenebene. Zugegebenermaßen beschränkt sich die hier vorgestellte Forschung auf ein sehr spezielles Gebiet, nämlich das der Halbleiterelektrochemie, das, obgleich erste Arbeiten dazu schon Mitte der 50er Jahre gemacht wurden [1, 2], erst Anfang der 90er ernsthaft zu untersuchen begonnen wurde.

Elektrochemie beschäftigt sich allgemein mit der Wechselwirkung von einem Material (Elektrode) und einem (meist flüssigen) Elektrolyten unter Stromfluß. Im Fall der Halbleiterelektrochemie ist eine Elektrode ein Halbleiter wie z.B. Silizium.

Die Auswirkungen des Stromflusses können ganz unterschiedlich sein und hängen (bei sonst gleichen Bedingungen) ganz wesentlich von der Art des Halbleiters und des Elektrolyten ab. Es kann zum Beispiel zum Aufbau einer flächendeckenden Oxidschicht kommen oder auch zum ganzflächigen Materialabtrag unter Bildung einer glatten Oberfläche. Es kann unter anderen Bedingungen aber auch zu Aufrauung der Oberfläche kommen und sogar zum Wachstum von Poren, die ihrerseits auch wieder große Unterschiede in ihrer Morphologie und ihren Eigenschaften, und damit auch ihren möglichen Einsatzgebieten in der Technik, zeigen.

Zu verstehen, welcher Effekt sich unter welchen Bedingungen zeigt, ist der Schlüssel zur technologischen Nutzbarkeit. Dieses Verständnis zu erweitern ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die Struktur der Arbeit stellt sich wie folgt dar: Zunächst wird in Kapitel 2 mit der Nennung einiger Grundlagen der Boden für das Kommende bereitet. Zum einen geht es dabei um die Eigenschaften von Halbleitern und deren Kontakt mit dem Elektrolyten. Zum anderen wird das „Current Burst“ Modell vorgestellt, das ab Kapitel 4 Voraussetzung zum Verständnis der Diskussion ist. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Beschreibung des

experimentellen Aufbaus. Zudem werden einige der wichtigsten Meßmethoden vorgestellt. Das vergleichsweise umfangreiche Kapitel 4 stellt den Schwerpunkt der Arbeit dar. Hier werden die elektrochemischen Oszillationen beschrieben, ein Phänomen, das an passivierenden Elektroden auftreten kann, und experimentelle Daten dazu geliefert. Aber auch Untersuchungen an der Siliziumelektrode bei Spannungen, bei denen es nicht zu Oszillationen kommt, werden diskutiert und erweitern die Vorstellung über die bei der Siliziumelektrochemie ablaufenden Prozesse. Im Verlauf der Erforschung des Silizium-Flußsäure-Kontaktes sind viele zusätzliche Messungen gemacht worden, die den Fluß der Beschreibung in Kapitel 4 unterbrechen würden. Daher sind die wichtigsten davon in Kapitel 5 zusammengefaßt. In Kapitel 6 geht es schließlich um die Porenätzung, die wohl die technologisch interessanteste Anwendung des Kontaktes Silizium-Flußsäure darstellt. Zunächst wird das in Kapitel 2 vorgestellte Modell erweitert, damit es die Porenätzung zu erklären im Stande ist. Dann werden Ergebnisse von Messungen gezeigt, die während des Porenwachstums gemacht wurden und zum Ziel hatten, die ablaufenden Prozesse besser verstehen zu können. Für das Ziel, die Porenätzung in-situ zu kontrollieren, sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig. In Kapitel 7 wird auf einen neuartigen Wachstumsmodus eingegangen, der während der Untersuchungen zufällig entdeckt wurde, nämlich die Bildung „fraktaler“ Strukturen auf der Siliziumoberfläche und solche mit 6-zähliger Symmetrie. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 8.

Kapitel 2 : Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Ergebnisse wichtigen Grundlagen über Silizium und seine physikalischen Eigenschaften kurz erläutert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Phänomene beruhen in erster Linie darauf, daß Silizium sich im Kontakt mit einem flüssigen Elektrolyten befindet. Daher werden im zweiten Teil dieses Kapitels die elektronischen Eigenschaften an Grenzflächen betrachtet.

2.1 Silizium als Halbleiter

Der spezifische elektrische Widerstand ist eine physikalische Größe, deren Wert je nach Material über viele Größenordnungen variieren kann ($10^{-8} - 10^{17} \Omega\text{cm}$). Alle Materialien lassen sich auf dieser Skala in Leiter, Halbleiter und Isolatoren einteilen. Der wesentliche Unterschied in der Leitfähigkeit liegt in der Bandstruktur dieser Materialien begründet.

Kennt man die Bandstruktur von Materialien, so hat man bereits die wichtigsten Informationen über das elektrische Verhalten dieser Stoffe (s. Abbildung 2-1). Bänder sind Energiebereiche, in denen sich Ladungsträger¹ aufhalten können, (d.h. die Zustandsdichte für Ladungsträger ist hier größer 0). Sie entstehen durch die Überlappung der Elektronenorbitale der einzelnen Atome. Ob ein Material leitend ist, wird nun dadurch bestimmt, ob ein Elektron in seinem Band Energie aufnehmen kann. Wenn das Band nicht komplett gefüllt ist, ist das problemlos möglich. Halb gefüllte Bänder deuten immer auf ein Metall, und damit einen Leiter, hin. Bei einem vollständig gefüllten Band dagegen ist eine Energieaufnahme und ein Ortswechsel in diesem Band nicht möglich. Das Pauliprinzip erlaubt nicht, daß ein Zustand von mehr als einem Elektron gleichen Spins besetzt wird. Elektrische Leitung kann dann nur durch den Wechsel des Elektrons in ein anderes, nicht komplett gefülltes Band erfolgen. Bänder sind oftmals durch Bandlücken voneinander getrennt, in denen keine besetzbaren Zustände existieren.

Diese Bandlücke ist aber nicht unüberwindbar. Wenn eine kleine Bandlücke vorliegt reicht schon die thermische Energie bei Raumtemperatur aus, um eine große Zahl von Elektronen in ein höheres Energieband zu heben, wo es dann genügend freie Zustände findet, um elektrisch leitend zu wirken². Man spricht dann trotz der Bandlücke noch von einem Leiter. Größere Bandlücken werden erst bei hohen Temperaturen oder durch Beleuchtung überwindbar. Ist die Bandlücke nicht zu groß spricht man von einem Halbleiter, andernfalls von einem Isolator.

¹ Die können Elektronen oder Löcher sein. Letztere sind Quasiteilchen mit positiver Elementarladung.

² Allein Metalle zeigen bei beliebig kleinen Temperaturen Leitfähigkeit.

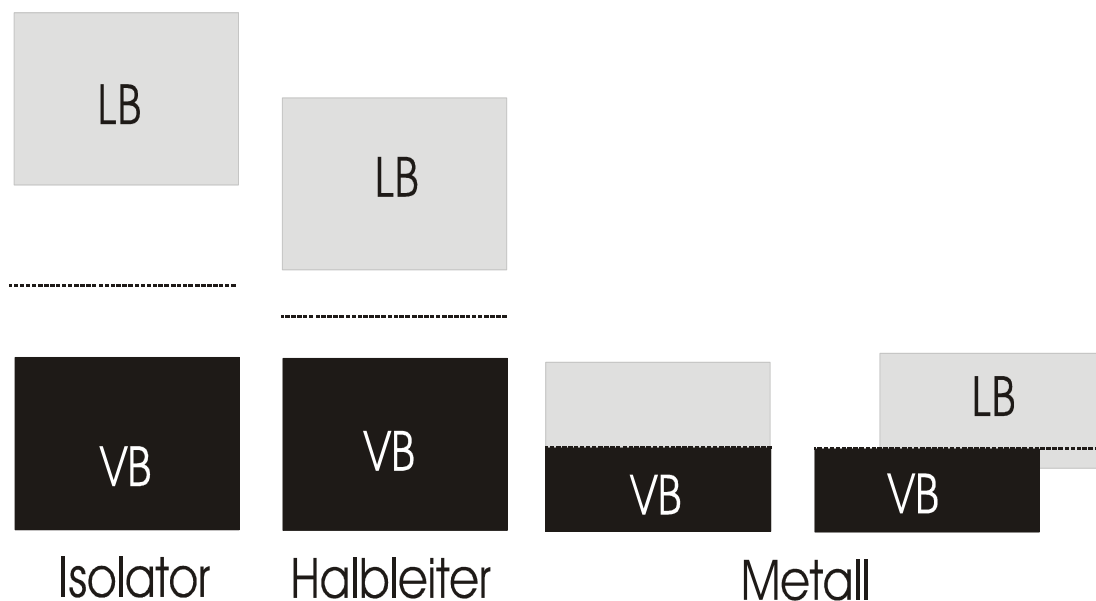


Abbildung 2-1: Banddiagramme und Materialklassifikation. Die Fermienergie ist gestrichelt eingezeichnet. LB = Leitungsband, VB = Valenzband. Die Banddiagramme sind stark schematisiert.

Das Besondere an Halbleitern ist, daß sich ihre Leitfähigkeit einstellen läßt. Dabei bringt man Fremdatome in das Gitter des Halbleiters ein, die entweder ein Elektron zuviel oder eines zuwenig haben, um mit Silizium vier Bindungen einzugehen³. Energetisch gesehen liegen diese Atome in der Bandlücke nahe der Valenz- oder Leitungsbandkante. Ist die Zahl der (Valenz-)Elektronen des Dotierstoffatoms geringer als die von Silizium, so spricht man von p-Dotierung, weil ein Elektron aus dem Silizium das Fremdatom (in diesem Fall also einen Akzeptor) negativ ionisiert. Da das Elektron aus dem Valenzband stammt, ist hier nun ein Platz (Zustand) frei geworden, so daß die anderen Valenzelektronen sich im Band bewegen können. Die auf diese Weise entstandene „Elektronenfehlstelle“ wird Loch oder auch Defektelektron genannt und ist ein positiv geladenes Quasiteilchen. Im anderen Fall hat das Störatom ein Elektron zuviel. Schon bei geringer thermischer Aktivierungsenergie (ca. 25 meV) wird es ins Leitungsband abgegeben und ist dort frei beweglich. Man spricht dann von n-Dotierung. Typische Dotierstoffelemente sind Bor für p- und Arsen oder Phosphor für n-Dotierung. Beide Arten der Dotierung erhöhen die Anzahl der beweglichen Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit des Halbleiters. Streng genommen tritt diese Erhöhung der Leitfähigkeit auch nicht bei sehr kleinen Temperaturen auf, aber da die (energetischen) Positionen der Dotieratome in der Bandlücke nahe des Leitungsbandes (n-Dotierung) oder des Valenzbandes (p-Dotierung) liegen, kann man davon ausgehen, daß bei Raumtemperatur bereits alle Dotieratome ionisiert sind.

Die Anzahl der beweglichen Ladungsträger kann auch durch Beleuchtung verändert werden. In diesem Fall werden Elektron-Loch-Paare generiert indem Elektronen aus dem Valenzband durch Photoneneinstrahlung Energie aufnehmen und in das Leitungsband gehoben werden. Hierfür muß gelten:

$$h\nu \geq E_g \quad (2-1)$$

³ Diesen Prozeß nennt man „dotieren“.

Dabei ist E_g die Bandlücke und $h\nu$ die Energie, die durch die Photonen auf die Elektronen übertragen werden kann⁴.

2.1.1 Fermienergie

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Fermi-Energie E_F . Im Falle des freien Elektronengases oder des Metalls stellt sie bei einer Temperatur von 0 K das höchste noch besetzte Energieniveau dar. Diese Definition der Fermi-Energie ist jedoch zu einfach, denn für Halbleiter würde dann folgen, daß die Valenzbandkante mit E_F identisch wäre, was aber nicht der Fall ist.

Die Besetzung von Energieniveaus wird in der Physik oft durch Verteilungsfunktionen beschrieben. Sie geben Antwort auf die Frage, wie wahrscheinlich die Besetzung eines Niveaus bei einer bestimmten Umgebungsvariablen (z.B. Temperatur) ist. Bei Elektronen müssen außerdem die quantenmechanischen Eigenschaften dieser Teilchen berücksichtigt werden: Sie unterliegen dem Pauli-Prinzip, das eine Mehrfachbesetzung des gleichen energetischen Zustandes verbietet⁵. Hier, und für alle anderen Teilchen mit halbzahligem Spin⁶, gilt die Fermiverteilung:

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1} \quad (2-2)$$

Dabei bedeutet T die Temperatur, E die Energie, k die Boltzmannkonstante⁷ und E_F die Fermienergie. Aus der Gleichung ist direkt zu erkennen, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit für Energiezustände an der Fermienergie den Wert $\frac{1}{2}$ hat. Dies ist die Definition für die Fermienergie. Im intrinsischen (d.h. undotierten) Halbleiter liegt die Fermienergie in der Bandmitte⁸. Dort gibt es natürlich keine besetzbaren Energiezustände, so daß sich für $T = 0$ K dort keine Elektronen aufhalten können, auch wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit größer als 0 ist. Bei höheren Temperaturen ändert sich die Form der Fermiverteilung (s. Abbildung 2-2).

⁴ h ist das Planck'sche Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) und ν die Frequenz des Lichtes.

⁵ Nur eine Doppelbesetzung ist möglich wenn die Elektronen unterschiedlichen Spin haben.

⁶ Solche Teilchen werden auch Fermionen genannt. Teilchen mit ganzzahligem Spin heißen Bosonen.

⁷ Die Boltzmannkonstante hat den Wert von etwa $1,38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹

⁸ Streng genommen hängt das vom Verhältnis der effektiven Massen von Elektronen und Löchern ab wo genau die Fermienergie im Band liegt. Bei Silizium ist das Verhältnis aber in etwa 1, wodurch E_F in guter Näherung als in der Bandmitte liegend angenommen werden kann.

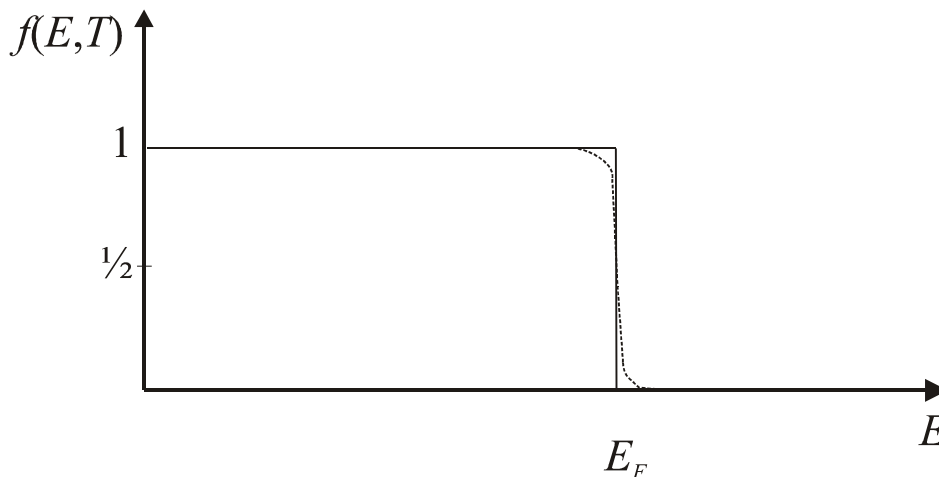


Abbildung 2-2: Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände durch Fermionen in Abhängigkeit von der Energie. Die durchgezogene Linie gilt für $T = 0$ K, die gestrichelte für $T > 0$ K. Bei noch größeren Temperaturen verstärkt sich die Verformung.

Es ist genau dann mit einer Anwesenheit von beweglichen Ladungsträgern in Valenz- oder Leitungsband zu rechnen wenn die Verformung der Kurve der Fermiverteilung (gestrichelte Linie in Abbildung 2-2) bis in das Valenz- oder Leitungsband hineinragt. Die Änderung von $f(E, T)$ geschieht symmetrisch um E_F herum.

Anders sieht es aus wenn der Halbleiter dotiert ist. In diesem Fall ist die Fermienergie nicht länger in der Bandmitte, sondern in der Nähe des Valenzbandes bei p-Dotierung und in der Nähe des Leitungsbandes bei n-Dotierung (s. Abbildung 2-3). Diese Verschiebung wird durch die obige Definition ($f(T, E_F) = 0.5$) unmittelbar einsichtig. Die Fermienergie wird auch als elektrochemisches Potential der Elektronen bezeichnet.

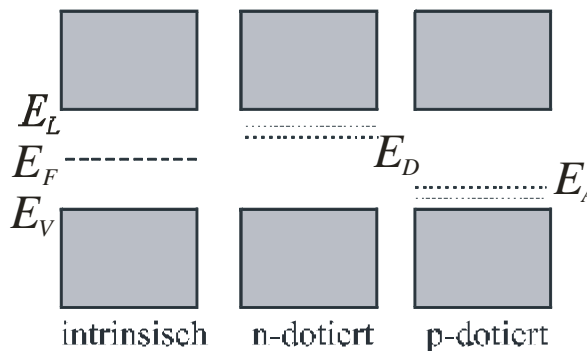


Abbildung 2-3: Einfluß der Dotierung auf die Lage der Fermienergie E_F . E_D bzw. E_A sind die Energieniveaus der Donatoren bzw. der Akzeptoren. Die gestrichelte Linie über E_D bzw. unter E_A ist die resultierende Fermienergie.

2.2 Kontakte

Die Überlegungen hinsichtlich der Fermienergie sind dann von besonderer Bedeutung wenn es um die elektrischen Eigenschaften der Kontakte von Festkörpern zu anderen Festkörpern oder Flüssigkeiten geht. Im Gleichgewichtsfall, d.h. es wird keine äußere

Spannung an den Kontakt angelegt, ist die Fermienergie über den Kontakt konstant⁹. Liegen die Fermienergien der beiden Stoffe vor dem Kontakt auf unterschiedlichem Niveau, so kommt es bei Angleichung von E_F im Gleichgewichtsfall zur Verbiegung der Bänder.

2.2.1 Halbleiter-Metall-Kontakte

Als Beispiel diene hier ein Metall-p-Silizium-Kontakt. Die Austrittsarbeit¹⁰ des Metalls ist geringer als die des Halbleiters, d.h. seine Fermienergie ist höher (s. Abbildung 2-4 a). Nach dem Kontakt und dem Angleichen der Fermienergien verbiegt sich das Band nach unten (s. Abbildung 2-4 b).

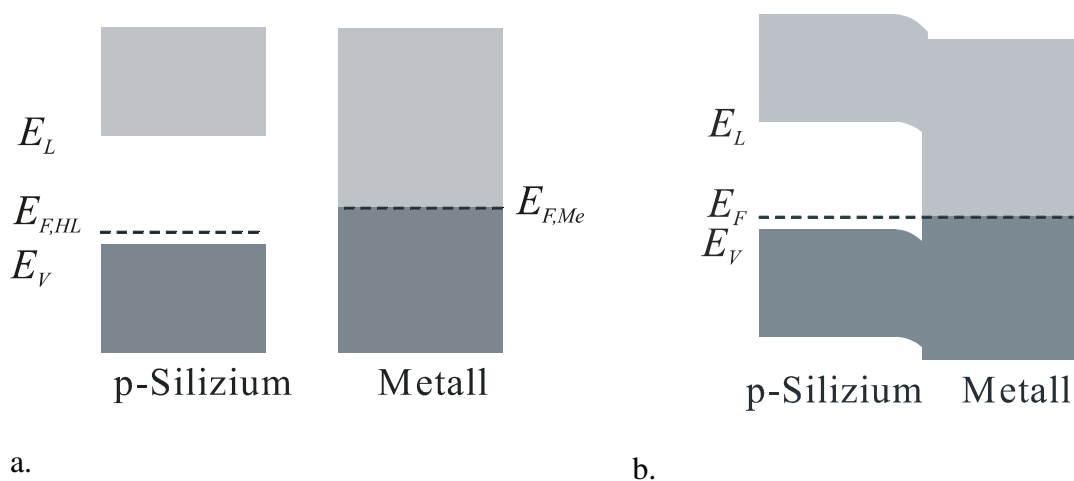


Abbildung 2-4: p-Silizium und Metall vor (a.) und nach (b.) dem Kontakt

Dadurch werden die Löcher im Valenzband, also die Majoritäten, aus dem Bereich der Kontaktfläche verdrängt. Zurück bleiben die negativ ionisierten Akzeptoren, die lokal für eine Nettoladung an der Kontaktfläche sorgen. Daraus folgt sofort die Verbiegung des Potentials $\varphi(x)$ aus der Poissongleichung:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2-3)$$

$\rho(x)$ ist dabei die Ladungsverteilung über den Ort x , ϵ die Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante¹¹. Weiterhin folgt daraus, daß in der Nähe dieser Kontaktfläche ein elektrisches Feld existiert. Den Bereich der Bandverbiegung nennt man Raumladungszone (RLZ). Ihre räumliche Ausdehnung W ist von der Dotierstoffkonzentration abhängig [3]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(U_{bi} \pm U)}{eN_d}} \quad (2-4)$$

⁹ Wäre sie es nicht, so würden so lange Ausgleichströme fließen, bis die Fermienergie, die ja das elektrochemische Potential der Elektronen ist, überall einen konstanten Wert hat.

¹⁰ Die Austrittsarbeit ist die Differenz von Fermienergie und Vakuumniveau.

¹¹ $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$

Dabei ist N_D die Dotierstoffkonzentration, e die Elementarladung¹², U_{bi} das „Built-in-Potential“¹³ des Kontaktes und U die extern angelegte Spannung. Die Ladungen werden durch entgegengesetzte Ladungen auf der Metallseite¹⁴ kompensiert, so daß insgesamt Ladungsneutralität über den Kontakt gewährleistet ist.

Da in der Raumladungszone eine Trennung der Ladung Q stattfindet und ein elektrisches Feld besteht, hat die Raumladungszone eine Kapazität. Die differentielle Kapazität C kann berechnet werden durch:

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (2-5)$$

Die differentielle Ladungsmenge in der RLZ hängt von der angelegten Spannung U ab, da die Ausdehnung W der RLZ von U abhängt und es gilt:

$$dQ = eN_d A \cdot dW \quad (2-6)$$

A ist dabei die Kontaktfläche. Setzt man hier den oben genannten Ausdruck für W (2-4) ein und leitet nach der Spannung U ab, so erhält man für die differentielle Kapazität der Raumladungszone schließlich:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{W} \quad (2-7)$$

Es ist insbesondere für die spätere Auswertung von Impedanzdaten von Bedeutung, daß hier die differentielle Formel verwendet wird.

Im oben dargestellten Fall bildete sich eine Verarmungszone¹⁵ aus, aus der die beweglichen Ladungsträger abgeflossen sind. Diese Raumladungszone ist von einer extern angelegten Spannung abhängig, die die Bandverbiegung verstärken oder abschwächen kann. Eine Verstärkung erschwert den Löchern das Überwinden der Barriere, eine Abschwächung erleichtert es, d.h. Leitfähigkeit ist nur in eine Richtung möglich. Dementsprechend zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie das gleichrichtende Verhalten einer Diode (s. Abbildung 2-5). Einen solchen Kontakt nennt man Schottky-Kontakt.

¹² $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

¹³ Eine (betragsmäßig) gleich große, aber entgegengesetzte Spannung würde die im Gleichgewicht vorliegende Bandverbiegung ausgleichen.

¹⁴ Dieser Bereich des Ladungsausgleiches im Metall ist um Größenordnungen schmaler als die RLZ im Halbleiter. (Halbleiter: Größenordnung μm , Metall: Größenordnung \AA)

¹⁵ engl.: depletion layer

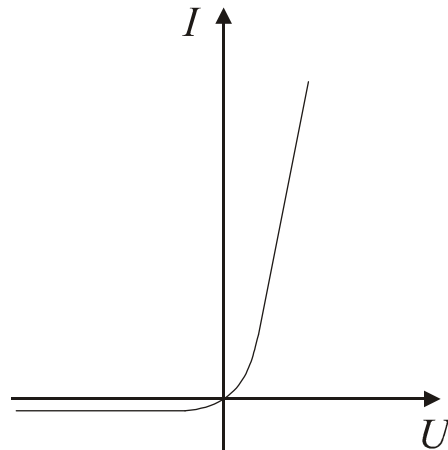


Abbildung 2-5: Strom-Spannungs-Charakteristik eines Schottky-Kontaktes.

Wenn nun das gleiche p-Silizium mit einem Metall in Kontakt gebracht wird, das eine höhere Austrittsarbeit hat, so ist die Bandverbiegung bei dem Angleichen der Fermienergien nach oben gerichtet (s. Abbildung 2-6). Das heißt, daß die Löcher, die in Positionen weiter oben im Valenzband ihr energetisches Minimum finden, sich dort akkumulieren werden. Diese Anreicherungsschicht¹⁶ von Majoritäten sorgt für einen problemlosen Ladungsaustausch in beide Richtungen.

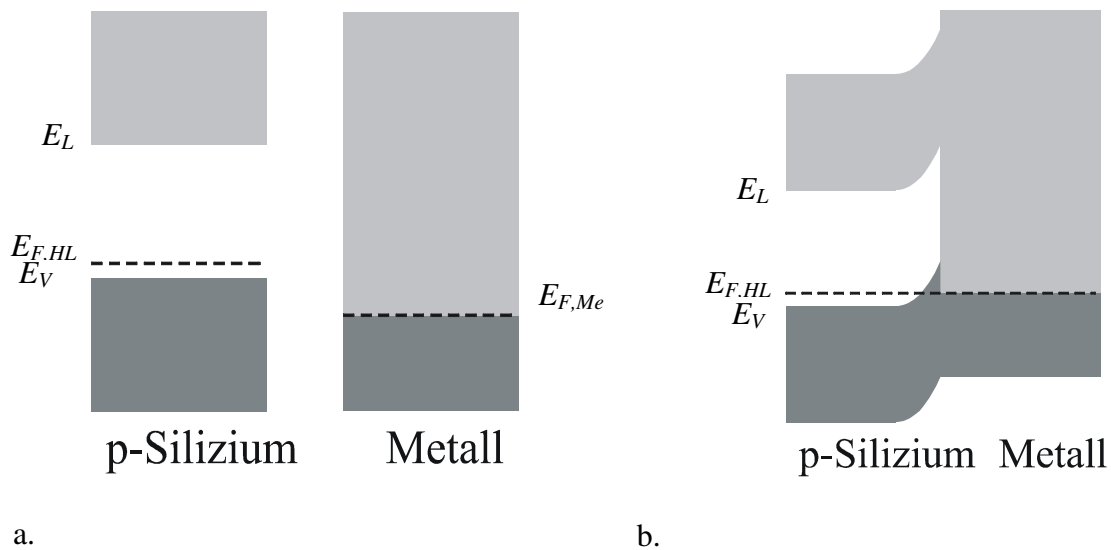


Abbildung 2-6: p-Silizium und Metall vor (a.) und nach (b.) dem Kontakt

Die Strom-Spannungs-Charakteristik ist also symmetrisch und linear (s. Abbildung 2-7). Da sie in ihrer Form einer einfachen Gerade der eines rein ohmschen Widerstandes gleicht, nennt man einen solchen Kontakt auch ohmschen Kontakt.

¹⁶ Auch: Akkumulationsschicht

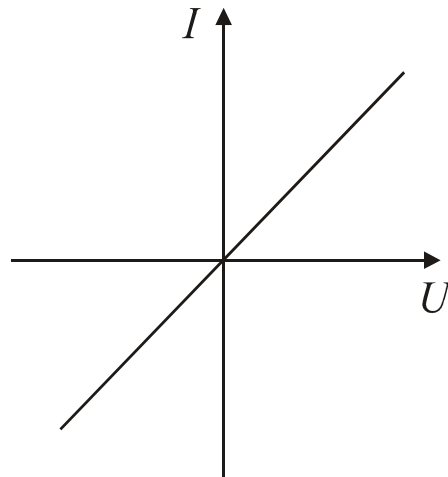


Abbildung 2-7: Strom-Spannungs-Charakteristik eines ohmschen Kontaktes.

2.2.2 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt

Halbleiter-Festkörper-Kontakte sind also durch den Begriff der Fermienergie beschreibbar. Flüssige Elektrolyte haben keine Fermienergie im festkörperphysikalischen Sinne, wohl aber ein elektrochemisches Potential. Es gibt auch in flüssigen Elektrolyten energetische Niveaus, die Elektronen aufnehmen oder abgeben können. Dies ist allerdings nun mit einer chemischen Reaktion im Elektrolyten verbunden. Bei der Aufnahme von Elektronen ist diese Reaktion eine Reduktion, bei deren Abgabe eine Oxidation. Diese Niveaus sind aber nicht so scharf begrenzt wie die Bänder eines Halbleiters. Vielmehr gibt es Zustände um einen Energiewert herum, die mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit $W(E)$ besetzt werden (s. Abbildung 2-8). Das liegt daran, daß der Wert der Energiezustände E_{ox} und E_{red} der Ionen auch von der umgebenden Solvathülle abhängt, die aber keine starre Struktur ist, sondern von Ion zu Ion etwas variieren kann.

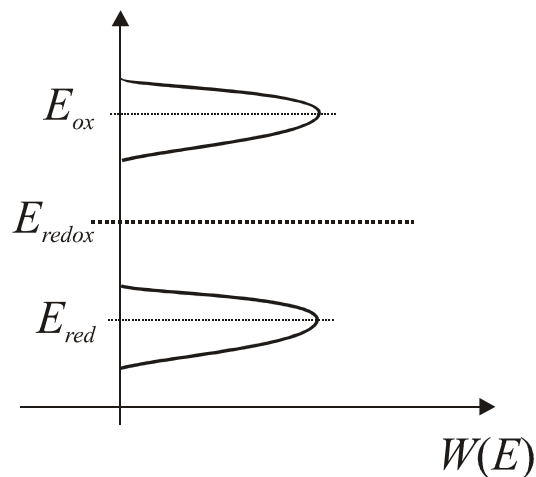


Abbildung 2-8: Besetzungswahrscheinlichkeit von oxidiertem (E_{ox}) bzw. reduziertem (E_{red}) Energieniveau.

Das elektrochemische Potential der Elektronen ist in diesem Fall das sogenannte Redoxpotential E_{redox} . Bringt man den Elektrolyten in Kontakt mit einer Elektrode¹⁷, so gleichen sich im Gleichgewichtsfall¹⁸ die elektrochemischen Potentiale an.

Das Redoxpotential kann berechnet werden durch:

$$E_{redox} = \frac{E_{ox} + E_{red}}{2} + kT \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (2-8)$$

Dies ist nichts anderes als eine andere Darstellung der bekannten Nernst-Gleichung^{19,20}, aus der schließlich die Boltzmannverteilung folgt. (k ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und c_{ox} und c_{red} die Konzentration der oxidierenden bzw. reduzierenden Spezies.)

Durch den Ausgleich der elektrochemischen Potentiale kommt es genauso zu Bandverbiegungen im Halbleiter wie beim Halbleiter-Metall-Kontakt und sowohl Verarmungszonen als auch Akkumulationszonen von Majoritäten an der Phasengrenze sind möglich. Die daraus resultierenden Raumladungen werden auf der Gegenseite, d.h. im Elektrolyten, wieder ausgeglichen. Anders als im Metall gibt es hier aber keine einfache Schicht. Die Ladungen können nur in Form von solvatisierten Ionen vor der Elektrode liegen und bilden mit diesen die sogenannte Helmholtz-Doppelschicht (s. Abbildung 2-9).

¹⁷ Sie kann aus Metall, Halbleiter oder Isolatormaterial sein.

¹⁸ D.h. es liegt keine externe Spannung an.

¹⁹ Die Tatsache, daß sich ein Potential durch Änderung des Verhältnisses der Konzentrationen von oxidierter zu reduzierter Spezies verschiebt, wird beispielsweise in der Lambda-Sonde eines geregelten Katalysators ausgenutzt.

²⁰ Ein Vergleich mit der Formel für die Fermienergie im Halbleiter, $E_F = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_{eff}^V}{N_{eff}^L}$, zeigt

die große Ähnlichkeit beider Betrachtungsweisen (N_{eff}^V und N_{eff}^L sind die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- bzw. Valenzbandes.)

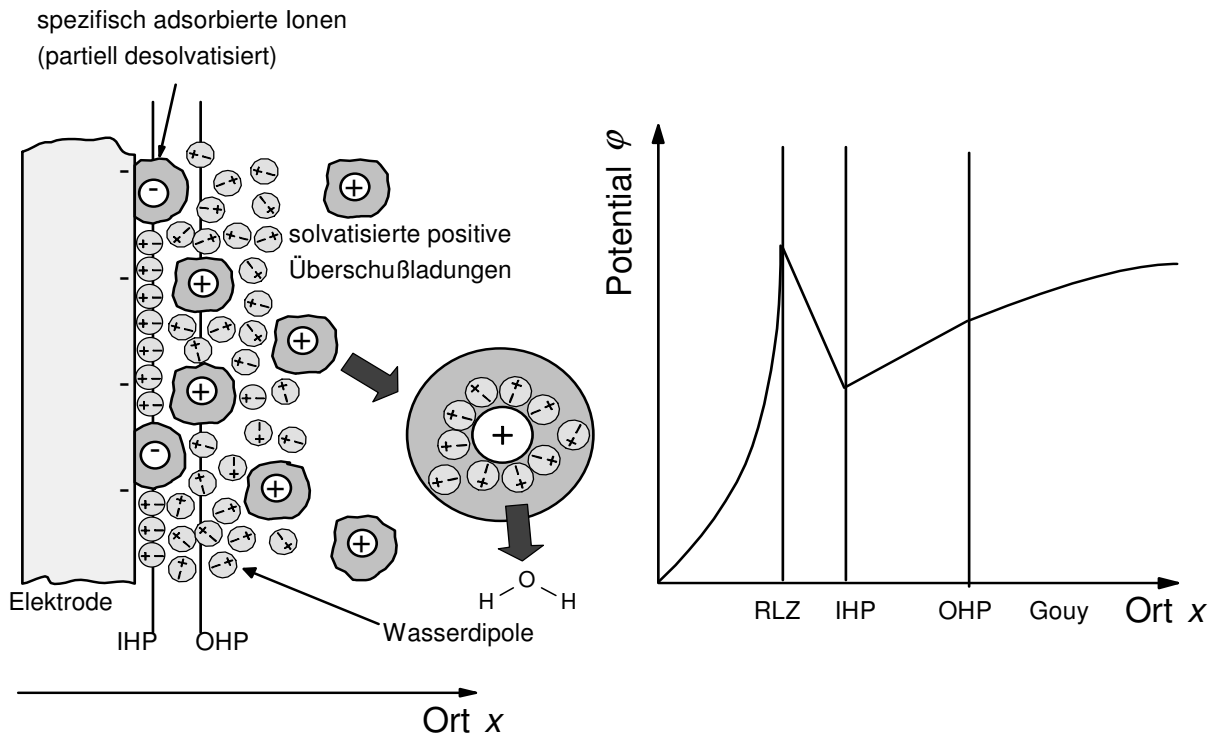


Abbildung 2-9: Ionenverteilung vor einer p-Si Elektrode (rechts). Die Ionen bilden eine Doppelschicht (Helmholtz Schicht) direkt vor der Elektrode (ca. 0.3 nm dick). Etwas weiter weg sind sie diffus verteilt. Links ist der zugehörige Potentialverlauf dargestellt. IHP bedeutet „Inner Helmholtz Plane“ und OHP „Outer Helmholtz Plane“; beide zusammen bilden die Doppelschicht.

Die an der Oberfläche adsorbierten Ionen sind für n-Si, welches eine positive Raumladungszone hat, ebenfalls negativ. Die Oberflächenadsorption negativer Ladungen kommt dadurch zustande, daß negative Ionen wegen ihrer größeren Elektronenhülle schlechter solvatisiert sind als positive. Folglich hat die Potentialkurve einer p-Si-Elektrode im Elektrolyt einen Knick²¹, der bei einer n-Si-Elektrode nicht da wäre (s. Abbildung 2-10).

²¹ Zumindest wenn die relativen energetischen Positionen von E_F und E_{redox} so sind, daß sich eine Verarmungszone im Halbleiter ausbildet.

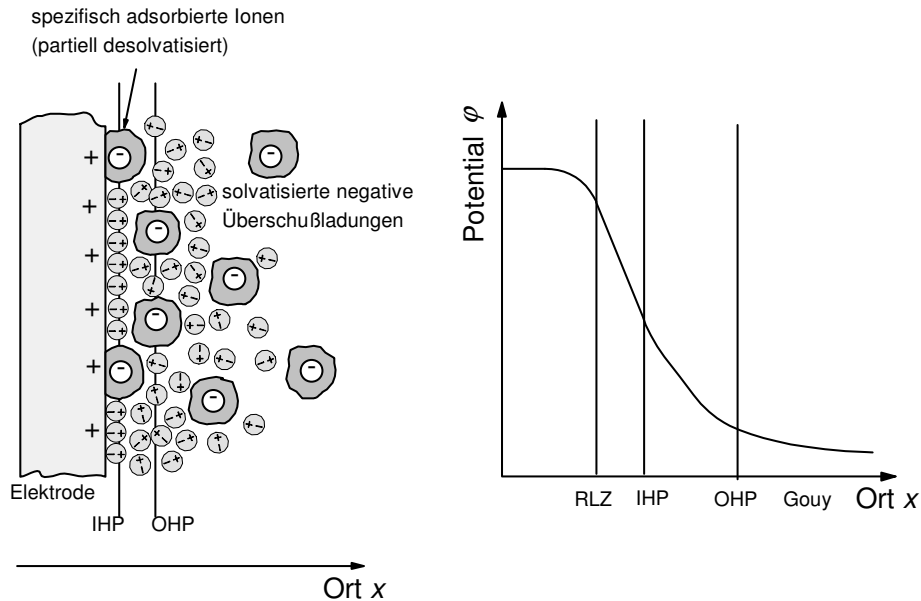


Abbildung 2-10: Ionenverteilung vor einer n-Si-Elektrode (links) und Potentialverteilung (rechts).

Nach der Doppelschicht sind noch nicht alle Ladungen in der RLZ kompensiert. Es schließt sich die sogenannte Gouy-Schicht an, in der die Ionen diffus verteilt sind [4, 5]. Der Spannungsabfall über den Elektrolyten kann durch Verwendung von Lösungen hoher Leitfähigkeit²³ reduziert werden, wodurch gleichzeitig auch die Ausdehnung der Gouy-Schicht d_G abnimmt. Sie hängt mit der Konzentration c zusammen [6]:

$$d_g = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 z^2 e^2 c}} \quad (2-9)$$

(z ist hier die Ionenwertigkeit und e die Elementarladung.)

Die Kapazität der Gouy-Schicht wässriger Lösungen läßt sich durch

$$C_g = \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{d_g} A \quad (2-10)$$

abschätzen. Genauere Betrachtungen zeigen zudem einen cosh-Zusammenhang mit der Spannung [7]:

$$C_g \propto \frac{1}{\sqrt{kT}} \cosh\left(\text{const.} \cdot \frac{U}{kT}\right) \quad (2-11)$$

²² Dieses Modell der Ionenverteilung vor einer Elektrode ist auch als das nach seinem Begründer benannte Stern-Modell bekannt, das eine Kombination aus dem Helmholtz- und dem Gouy-Chapman-Modell ist. Dadurch lassen sich die aus Kapazitätsmessungen gewonnenen Daten am besten beschreiben.

²³ Die Leitfähigkeit ist bei hochkonzentrierten Elektrolyten groß und kann für solche mit niedriger Konzentration durch Zugabe eines Leitsalzes erhöht werden.

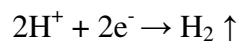
Eine hohe Konzentration bedingt somit hohe Kapazitäten. Die Einzelkapazitäten der Elemente wie Raumladungszone, Helmholtzschicht und Gouy-Schicht sind in Reihe geschaltet. Die Gesamtkapazität wird durch die kleinste dieser Kapazitäten dominiert. Das heißt, daß die – für die hier vorgestellten Messungen oft störende – Kapazität der Gouy-Schicht, durch hohe Konzentrationen von HF oder Zugabe von Leitsalz aus den Impedanzmessungen eliminiert werden kann.

2.2.3 Der Silizium-Flußsäure-Kontakt

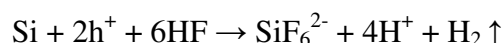
Im folgenden soll betrachtet werden wie sich der Silizium-Flußsäure-Kontakt²⁴ bei Anlegen einer externen Spannung verhält. Flußsäure ist deswegen von besonderer Bedeutung weil sie nahezu die einzige Substanz ist, mit der man Siliziumdioxid (also Quarz) auflösen kann, was eine notwendige Voraussetzung für eine kontinuierliche Auflösung von Silizium ist. Rein chemisch greift HF Silizium kaum an. Die Ätzrate liegt selbst bei hochkonzentrierten HF-Lösungen nur bei wenigen hundertstel nm pro Minute. Legt man aber zusätzlich eine externe Spannung an, so kann Silizium effektiv aufgelöst werden, wobei eine Großzahl unterschiedlicher elektrochemischer Auflösungsphänomene zu beobachten sind, die von vielen Parametern abhängen. Vor allem macht es einen Unterschied ob n- oder p-Silizium untersucht wird.

Taucht man Silizium in den Elektrolyten ein, läßt aber keinen Strom fließen, so stellt sich ein „Open-Circuit-Potential“ (OCP) ein²⁵. Dieses ist durch den Unterschied zwischen der Fermienergie des Halbleiters und dem Redoxpotential des Elektrolyten bestimmt, hängt jedoch auch von den Zuständen in der Si-HF-Grenzfläche ab und kann sich somit abhängig von der Wahl des Elektrolyten oder als Funktion der Zeit ändern. Verringert man das Potential vom OCP aus, d.h. die Siliziumelektrode ist negativer polarisiert als die Gegenelektrode, so kommt man in den kathodischen Bereich. Erhöht man es dagegen ist man im anodischen Bereich.

Bei der kathodischen Reaktion ist die Siliziumelektrode negativ polarisiert, was den Austritt von Elektronen und die damit verbundene elektrochemische Reaktion bedingt.²⁶ Diese Reaktion begünstigt die Wasserstoffterminierung der Siliziumoberfläche und produziert H₂-Gas:



Wird die Elektrode positiv polarisiert, werden Löcher für eine anodischen Reaktion zur Verfügung gestellt, für die es zwei Möglichkeiten gibt. Beide können auch gleichzeitig auftreten und ihr relativer Anteil an der Gesamtreaktion ist von den genauen Versuchsbedingungen abhängig. Die erste Möglichkeit ist eine Reaktion, für die zwei Löcher benötigt werden. Man nennt sie dementsprechend auch divalent:

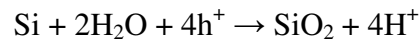


²⁴ Für Flußsäure wird im folgenden auch oftmals die Bezeichnung HF verwendet, die die chemische Zusammensetzung beschreibt.

²⁵ Oft auch als U_{OC} oder V_{OC} bezeichnet.

²⁶ Da in der Regel keine freien Elektronen oder Löcher in einem Flüssigelektrolyten vorkommen (und bei Festkörperelektrolyten ist dies unerwünscht) ist der Übertritt von Ladungen aus einer oder in eine Elektrode stets mit elektrochemischen Prozessen verbunden.

Für die zweite Reaktion werden vier Löcher benötigt. Daher spricht man in diesem Fall von einer tetravalenten Reaktion [8]:



Es findet also zunächst eine anodische Oxidation statt. Diese Reaktion ist unabhängig vom Vorhandensein von HF. Das Oxid wird dann durch die Flußsäure rein chemisch abgeätzt. Beide Reaktionen bringen in HF letztlich Si in Lösung, daher ist anodischer Stromfluß immer mit Siliziumauflösung verbunden.

Die *Valenz* einer elektrochemischen Reaktion kann in diesem Fall durch die im äußeren Stromkreis meßbaren Ladungsträger bestimmt werden. Es werden für das Herauslösen eines Siliziumatoms bei anodischem Stromfluß immer vier positive Ladungen benötigt. Werden statt anodischem Löcherfluß Elektronen aus dem Elektrolyten in den Halbleiter injiziert, so ist dies äquivalent zum Austritt von Löchern und ebenfalls im Stromkreis meßbar. Es ist jedoch auch möglich, daß die benötigten Ladungen aus chemischen Reaktionen an der Oberfläche stammen und daher nicht direkt im Stromkreis meßbar sind. Dadurch kann sich die Valenz verringern, obwohl nach wie vor vier Ladungen zum Herauslösen eines Si-Atoms notwendig sind. Der oben angegebene Mechanismus der divalenten Auflösung stellt nur einen von vielen möglichen dar [9].

Die beschriebenen Auflösungsprozesse sind sowohl in p- als auch in n-Si möglich. Offensichtlich besteht aber eine Abhängigkeit von der Art der Dotierung. n-Silizium kann im kathodischen Bereich ausreichend Elektronen für die Reaktion zur Verfügung stellen, ist im anodischen Bereich aber in dieser Hinsicht limitiert. Für p-Si gilt das Analoge umgekehrt. Ladungsträgerpaare können aber in Halbleitern durch Beleuchtung generiert werden (s. Kap. 2.1). Daher sind die Kennlinien²⁷ beider Materialien in HF lichtabhängig. Bei p-Si ist der kathodische Bereich von der Beleuchtung abhängig (s. Abbildung 2-11).

²⁷ Als Kennlinie (manchmal auch I-V-Kurve) wird hier und im folgenden eine Auftragung von Strom (y-Achse) und Spannung (x-Achse) bezeichnet.

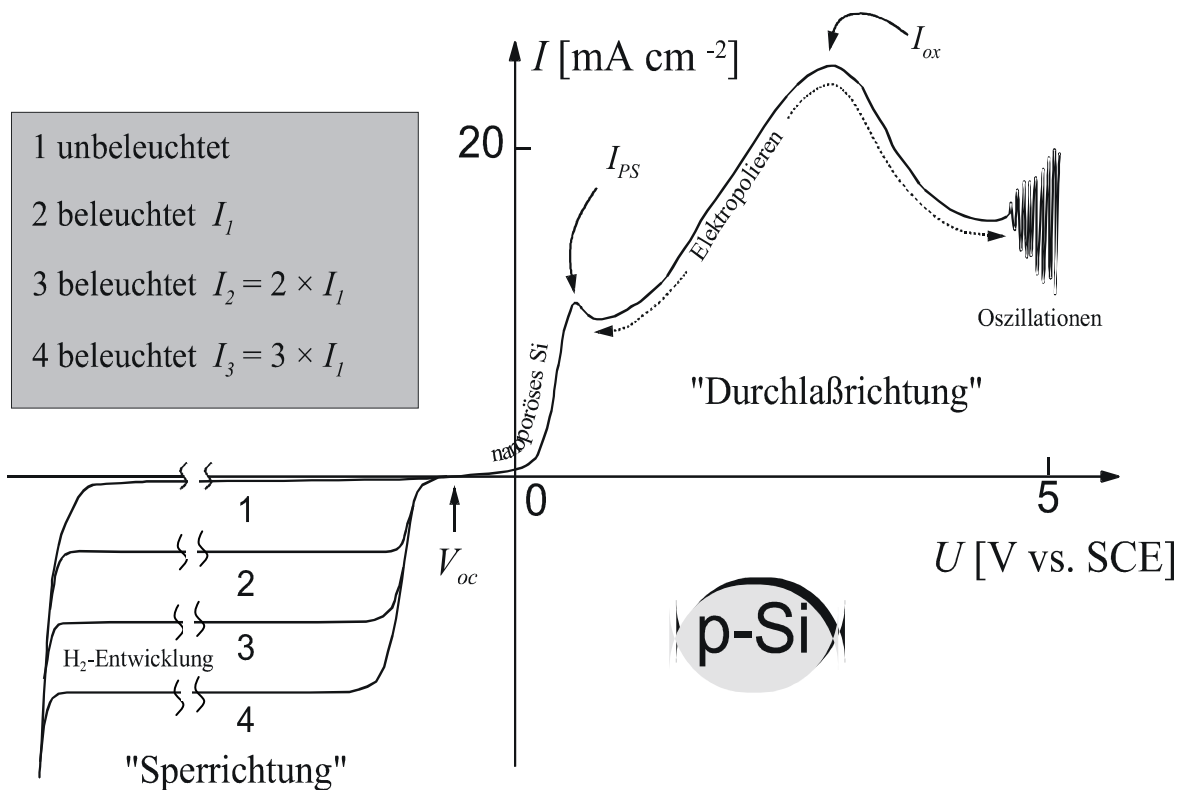


Abbildung 2-11: Kennlinie von p-Si bei unterschiedlicher Beleuchtung.

Bei n-Silizium ist der anodische Teil der Kennlinie beleuchtungsabhängig (s. Abbildung 2-12). Da die elektrochemische Porenätzung ein anodischer Prozeß ist, ist unmittelbar klar, daß die Beleuchtungsintensität ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von Poren in n-Si sein wird [10].

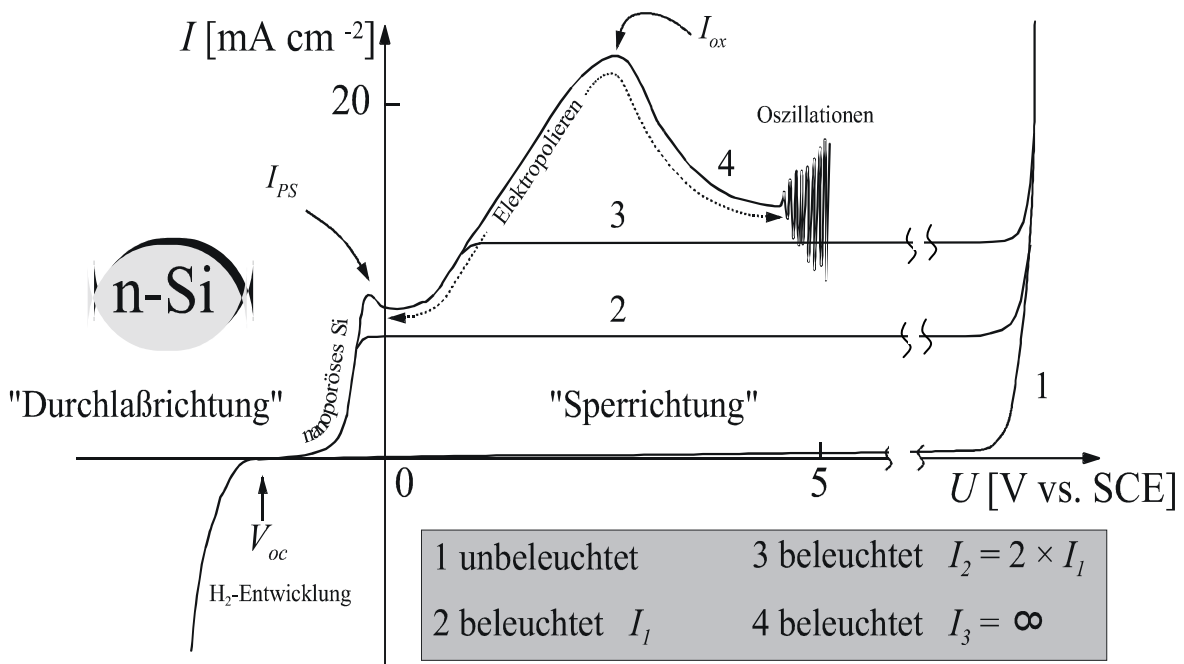


Abbildung 2-12: Kennlinie von n-Si bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten.

Beide Kennlinien sind im Prinzip ähnlich, aber auf der Spannungsachse um etwa 500 mV gegeneinander verschoben. In dieser Verschiebung zeigt sich im Wesentlichen die Differenz der Fermienergien von n- und p-dotiertem Silizium. Auf die Gründe für die Form der Kennlinien und die zugrundeliegenden Prozesse wird später genauer eingegangen werden.

2.2.4 Der MOS-Kontakt

Der MOS-Kontakt²⁸ ist neben den Halbleiter-Metall-Kontakten eine weitere typische Konfiguration. Vor allem für die Anwendungen bei Dioden und Transistoren spielt er eine Rolle aber auch für die Untersuchungen im Verlauf dieser Arbeit ist er in etwas anderer Form relevant. Anstelle eines Metalls ist hier der Elektrolyt in Kontakt mit dem Oxid. In vielen Fällen kann diese Konfiguration zur qualitativen und zum Teil auch quantitativen Beschreibung des HL-Elektrolytkontaktes herangezogen werden. Im anodischen Teil der Kennlinie kommt es besonders bei höheren Spannungen zur Bildung einer geschlossenen Oxidschicht auf der Siliziumelektrode. In Abbildung 2-13 sind die Banddiagramme für die Fälle des Gleichgewichtes, der Akkumulation und der Verarmung dargestellt. Während im Gleichgewichtsfall (anders als beim Si-Metall oder Si-Elektrolyt-Kontakt) keine Bandverbiegung existiert, kommt es abhängig vom Halbleitertyp bei der anodischen bzw. kathodischen Polarisation zu Akkumulations- bzw. Verarmungsschichten.

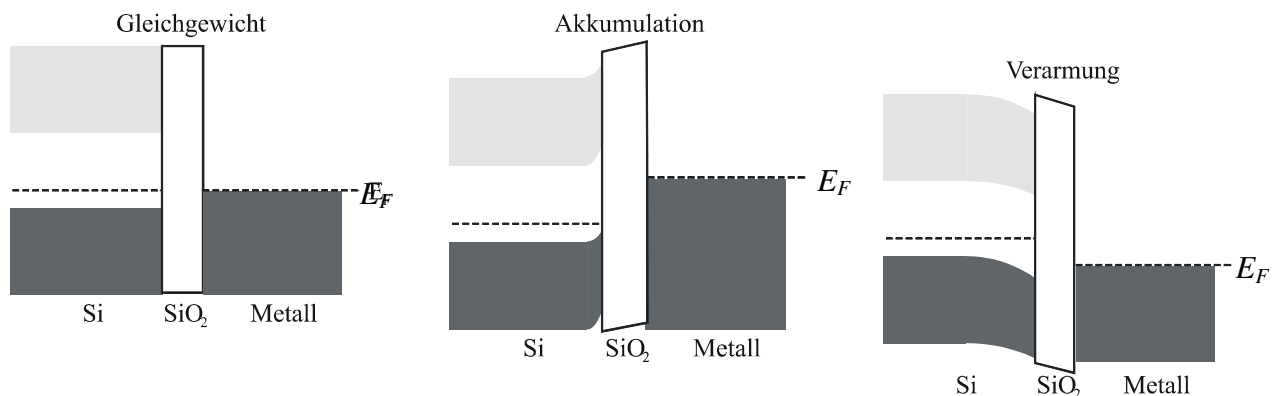


Abbildung 2-13: Banddiagramme des MOS-Kontaktes (p-Silizium) bei Gleichgewicht, Akkumulation und Verarmung.

Die Kapazität eines solchen Kontaktes kann meistens (d.h. wenn die Raumladungszone eine kleinere Ausdehnung als die Oxidschicht hat) durch die Standardformel für einen Plattenkondensator beschrieben werden:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d_{\text{Oxid}}} \quad (2-12)$$

²⁸ MOS-Kontakt steht für „Metal Oxide Semiconductor“-Kontakt. Es ist eine Spezialform des MIS-Kontaktes („Metal Insulator Semiconductor“).

2.3 Die Autokorrelationsfunktion

Später werden lateral periodische Oxidstrukturen auf der Si-Oberfläche diskutiert werden. Diese können mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion (AKF) analysiert werden:

$$AKF(\Delta) = \frac{1}{L} \int_0^L s(x)s(x + \Delta)dx \tag{2-13}$$

Δ ist eine räumliche Verschiebung und L die betrachtete Länge wenn x eine Ortskoordinate ist. (Es gibt auch Autokorrelationsfunktionen bezüglich der Zeit. Es würde dann über die Zeit integriert werden und Δ wäre in dem Fall eine Verschiebung auf der Zeitachse.) Die Autokorrelationsfunktion hat immer dann einen hohen Wert wenn ähnliche Strukturen bei der Verschiebung der beiden $s(x)$ -Funktionen gegeneinander entlang der x -Koordinate aufeinandertreffen. Um die Änderungen stärker hervorzuheben benutzt man oft die mittelwertfreie Autokorrelationsfunktion:

$$AKF_m(\Delta) = \frac{1}{L} \int_0^L [s(x) - \langle s \rangle] [s(x + \Delta) - \langle s \rangle] dx \tag{2-14}$$

$\langle s \rangle$ ist der Mittelwert der Funktion $s(x)$ über den Ort.

Der Zusammenhang ist:

$$AKF_m = AKF - \langle s \rangle^2 \tag{2-15}$$

Wenn man die zweite Funktion gegenüber der ersten so weit verschiebt, daß sich gerade keine Strukturen mehr überlappen, d.h. die AKF einen kleinen Wert annimmt, dann kann man diese Strecke auch Korrelationslänge nennen. Ganz analog dazu spricht man auch von einer Korrelationszeit²⁹ wenn man die zeitbezogene AKF betrachtet.

Beispiel: Anhand der folgenden Struktur soll das Prinzip verdeutlicht werden. Es werden dazu regelmäßige, periodische Erhebungen der Höhe y betrachtet. In diesem Fall teilt die $y(x) = 0$ -Linie die Struktur auf halber Höhe.

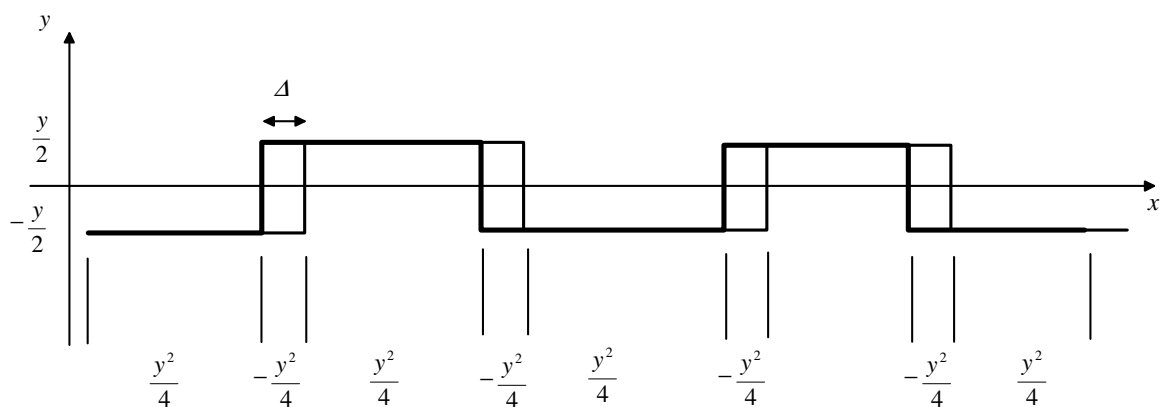


Abbildung 2-14: Zur Veranschaulichung der Autokorrelationsfunktion. Genauere Erklärung im Text.

²⁹ Bei ungedämpften Oszillationen ist diese Korrelationszeit offenbar eng an die Periodendauer gekoppelt.

Die Funktion $s(x)$ ist um die Strecke Δ gegen sich selbst verschoben. Dort, wo es zur Überlappung kommt, nimmt das Produkt im Integral den Wert $y^2/4$ an. Wo Unterschiede existieren, wird das Produkt $-y^2/4$. Daraus folgt, daß die AKF dann einen großen Wert hat, wenn die Funktion bei einer Verschiebung um Δ auf viele Ähnlichkeiten trifft. Die AKF wird negativ wenn überwiegend Antikorrelation vorliegt.

2.4 Das Current Burst Modell

Das hier dargestellte Modell wird aus Gründen, die die Struktur der Arbeit betreffen, an dieser Stelle dargestellt. Teile des Modells sind erst durch später aufgeführte Ergebnisse belegt. Details, die hier zunächst ohne Zusammenhang scheinen, werden später den experimentellen Rückhalt erhalten und entsprechend diskutiert werden.

Die diesem Oszillationsmodell [11 - 13] zugrundeliegende Annahme ist das periodische Aufwachsen³⁰ und Abätzen von Oxid. Wächst das Oxid, wird der Stromfluß³¹ sukzessive stärker behindert. Wird das Oxid durch die Flußsäure abgeätzt, wird Stromfluß durch das Oxid – und damit weitere elektrochemische Reaktionen – erleichtert³². Das Aufwachsen und Abätzen von Oxid kann durch eine Kontinuitätsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{ds}{dt} = \beta J_{Ox}(x, y, t) - \alpha(x, y, t) \quad (2-16)$$

ds/dt beschreibt dabei die Änderung der Oxidschichtdicke s mit der Zeit t , β ist eine auf die geflossene Ladung normierte Bildungsrate des Oxides, J_{Ox} die Stromdichte des oxidierenden Stromes und α die Abätzrate des Oxides. Mittelt man über die Elektrodenfläche, so erhält man folgende Form der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{d \langle s \rangle}{dt} = \beta J_{Ox}(t) - \tilde{\alpha}(t) \quad (2-17)$$

(Mit $\tilde{\alpha}$ wird im Folgenden die Auflösungsrate im Falle einer oszillierenden Oxidschicht bezeichnet, die nicht notwendigerweise die gleiche sein muß wie im statischen Fall, oder bei den Rücksprungexperimenten.)

Das Ergebnis ist bei makroskopischen Oszillationen nicht 0. Für ein stationäres System, also z.B. bei stabilen Oszillationen, gilt bei zusätzlicher Mittelung über die Zeit aber:

$$0 = \overline{\frac{d \langle s \rangle}{dt}} = \beta \overline{J_{Ox}} - \overline{\tilde{\alpha}} \quad (2-18)$$

Dadurch wird nichts anderes ausgedrückt, als daß das Oxid, das sich in einer Phase der Oszillation bildet, in einer anderen wieder aufgelöst wird und sich daher im zeitlichen

³⁰ In Kapitel 2.2.3 ist schon erwähnt worden, daß die tetravalente anodische Reaktion genau dieses leistet.

³¹ Präziser gesagt handelt es sich hier um einen Ionenstrom durch die Oxidschicht.

³² Das erklärt auch unmittelbar die starke Abhängigkeit der Periodendauer von der HF-Konzentration des Elektrolyten.

Mittel (!) die Schichtdicke nicht ändert. (Auch die Abätzrate des Oxides während der Oszillationen kann zeitabhängig sein [14] auch wenn dieser Effekt für die Oszillationsgeschwindigkeit von eher geringer Bedeutung ist [15].)

In der obigen Betrachtung ist der Oszillationsstrom J dem Oxidationsstrom J_{Ox} gleichgesetzt. Diese Annahme ist für die folgende Diskussion als Ausgangspunkt nicht schlecht, jedoch gilt im allgemeinen Fall, daß der Strom sich aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen kann, wie im folgenden kurz begründet werden soll.

Es gilt für die geflossene Ladung ganz allgemein:

$$Q = \int I dt \quad (2-19)$$

und damit für den Strom bekanntermaßen

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2-20)$$

Die Ladung auf einem Kondensator mit der Kapazität C kann (im Gleichgewichtsfall) durch

$$Q = CU \quad (2-21)$$

berechnet werden. Für den während der Oszillation fließenden Strom I kann man nun also folgenden Term schreiben:

$$J = J_{Ox} + C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt} + J_{NOx} \quad (2-22)$$

Die beiden differentiellen Summanden sind Stromflüsse, die durch Umladungseffekte auftreten können. Die Oxidschicht hat eine Kapazität, die zumindest bei den Oszillationen nicht konstant ist. Außerdem sind noch weitere Ströme denkbar, die das Oxid durchfließen, und nicht oxidierend wirken (J_{NOx}).

Das Aufwachsen und Abätzen ist in Gleichung 2.16 als lokaler Prozeß beschrieben. Später werden wir sehen, daß diese Vermutung gerechtfertigt ist. Zunächst einmal ist diese Aussage an dieser Stelle aber erst eine Annahme, die in das Oszillationsmodell einfließt. Die makroskopisch meßbaren Oszillationen sind die Überlagerung vieler auf mikroskopischer Basis ablaufender Oszillationen mit nicht „statistischer“ Phase. Die Mikrooszillatoren sind also „synchronisiert“.

Jeder Mikrooszillator durchläuft den Zyklus von Oxidabätzung und Oxidwachstum³³. Wann ein Prozeß durch den anderen abgelöst wird entscheidet die Oxidschichtdicke bzw. die elektrische Feldstärke über dem Oxid. Ist nämlich eine dicke Oxidschicht vorhanden, so wird das Oxid rein chemisch abgeätzt weil der Stromfluß aufgrund des großen Widerstandes unterdrückt ist. Während der ganzen Zeit liegt dabei eine konstante Spannung U an. Die elektrische Feldstärke E , die über dem Oxid der Dicke d abfällt, ist jedoch keineswegs konstant. Nach der Formel $U = Ed$ folgt, daß in dünnen Oxiden eine

³³ Ein solches lokales Ereignis aus Nukleation, Wachstum, Abätzung und ggf. (aber nicht im Fall Oszillationen) auch Passivierung wird auch Current-Burst genannt.

hohe Feldstärke herrscht. Irgendwann³⁴ wird diese so hoch, daß das Oxid durchbricht, d.h. elektrisch leitend wird. Für ein Durchbruchereignis kann eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(E)$ angegeben werden, die im Modell wie folgt definiert ist:

$$W(E) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{E_{max,lok} - E}{\Delta E_{max,lok}}\right)^2\right) & \text{für } E \leq E_{max,lok} \\ 1 & \text{für } E > E_{max,lok} \end{cases} \quad (2-23)$$

$E_{max,lok}$ ist die lokal³⁵ maximal mögliche Feldstärke bevor das Oxid durchbricht. $\Delta E_{max,lok}$ beschreibt die Streuung, d.h. die Schärfe, mit der der Oxiddurchbruch unterhalb von $E_{max,lok}$ passiert. Ein hochqualitatives, und über die betrachtete Fläche gleichmäßiges Oxid hat demnach einen kleinen Wert für $\Delta E_{max,lok}$ und demnach einen gut definierten Startpunkt für den Oxiddurchbruch.

Dieser Oxiddurchbruch bildet einen ionenleitenden Kanal, durch den Sauerstoffionen an die Grenzfläche zum Silizium gelangen können.³⁶ An dieser Stelle findet dann eine Oxidation des Substrates statt, in folge derer die Oxidschicht wieder anwächst. Dies verringert die Feldstärke im Oxid. Das Feld wird schließlich so klein, daß es nicht mehr ausreicht, um die Sauerstoffionen durch das Oxid zu treiben, so daß diese Reaktion schließlich zum Stillstand kommt. Der Kanal schließt sich und die rein chemische Abätzung setzt wieder ein, womit der Zyklus wieder am Ausgangspunkt angelangt ist.

Auch für das Schließen des Kanals läßt sich eine Wahrscheinlichkeit definieren:

$$R(E) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{E_{min,lok} - E}{\Delta E_{min,lok}}\right)^2\right) & \text{für } E \geq E_{min,lok} \\ 1 & \text{für } E < E_{min,lok} \end{cases} \quad (2-24)$$

Hierbei ist $E_{min,lok}$ die minimal notwendige Feldstärke, um einen Kanal offen, d.h. ionenleitend, zu halten und $\Delta E_{min,lok}$ die zugehörige Varianz.

³⁴ Siliziumoxid hat eine Durchbruchfeldstärke von 10^7 V/cm. Dieser Wert ist allerdings noch von der Qualität der Oxidschicht abhängig. Thermisches Oxid hat in der Regel eine vergleichsweise hohe Qualität, das wie hier anodisch gewachsene dagegen eine geringe.

³⁵ Mittelt man über die ganze Fläche, wird dieser Wert kaum erreichbar sein, da lokale Oxidschwächen in Dicke oder Qualität schon vorher zu einem Durchbruch führen werden.

³⁶ Durch die Beobachtung der Bewegung von Sauerstoff ist nachgewiesen worden, daß während der anodischen Oxidation tatsächlich Sauerstoff, bzw. OH^- durch das Oxid transportiert wird und am Interface reagiert [5]. Allerdings liegen ebenso Messungen vor, die zeigen, daß ebenfalls der Transport von Si durch das Oxid vorkommt. (ebenfalls [5]) In wäßrigen Elektrolyten und bei kleinen Spannungen ($< 3,5$ V) scheint der Sauerstofftransport zu überwiegen.

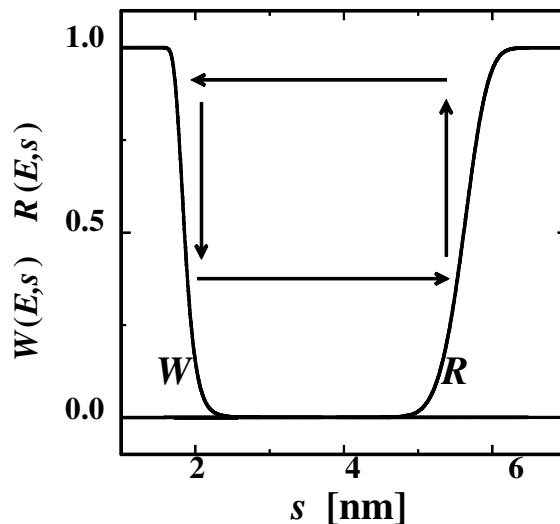


Abbildung 2-15: Mikrooszillatorzyklus

Abbildung 2-15 stellt den Zyklus eines solchen Oszillators dar. Der Pfeil von links nach rechts beschreibt den Aufwachs-, der von rechts nach links den Abätzprozeß. Die Steigung der Kurven $W(E)$ und $R(E)$ ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit des Ablaufes der Reaktionen von Durchbruch und Ende der Kanalleitung bezüglich der Schichtdicke s . Die Zeit, die für den Weg von links nach rechts, also das Aufwachsen, benötigt wird, ist bei kleinen Flußsäurekonzentrationen um Vieles kleiner als die von rechts nach links. Das heißt, daß das Abätzen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, was sich oft, jedoch nicht so gut in Abbildung 4-3, in der Asymmetrie der Oszillationspeaks zeigt. Die ansteigende Flanke ist dann steiler als die abfallende. Mit den Größen der Kontinuitätsgleichung ausgedrückt gilt also $\alpha < \beta J_{ox}$.

Wie schon erwähnt, stellen die makroskopischen Oszillationen das phasenrichtige Wirken vieler Mikrooszillatoren dar. Dazu bedarf es offenbar³⁷ eines synchronisierenden Mechanismus. Hierfür müssen die Oszillatoren sich gegenseitig „spüren“, um irgendwie in Wechselwirkung treten zu können. In dem hier vorgestellten Modell geschieht dies durch laterale Wechselwirkung im Raum.

Wenn ein Kanal durch das Oxid leitend wird, wächst, wie schon beschrieben, die Oxidschicht lokal an. Es entsteht ein sogenannter „Oxidbump“. Diese Situation ist in Abbildung 2-16 (1) wiedergegeben. Die Oxidoberfläche über dem aufgewölbten Bereich ist außerdem rauher als über den übrigen Bereichen.

³⁷ Gleiche Startzeit für die „Mikrozyklen“ würde nicht ausreichen, da Start- und Endzeitpunkt durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht genau definiert sind. Zwar könnte man damit möglicherweise gedämpfte Oszillationen erklären. Da es aber auch ungedämpfte Oszillationen gibt, reicht dies allein nicht aus.

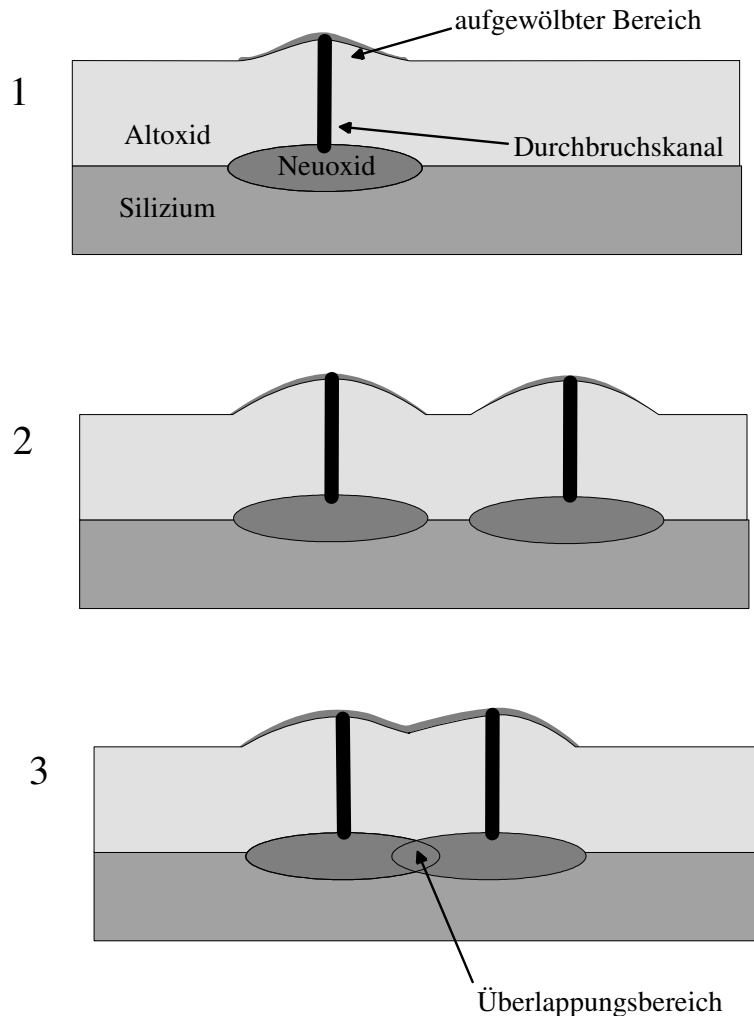


Abbildung 2-16: Zur Erklärung der Synchronisation. 1: Einzelner Kanal und Oxidbump. 2: Zwei Bumps, keine Synchronisation. 3: Synchronisation durch Überlapp.

In Abbildung 2-16 (2) sind zwei Bumps nebeneinander entstanden. Jedoch treten sie aufgrund ihrer räumlichen Entfernung bzw. kleinen Abmessungen in keinerlei Wechselwirkung. Da bei höheren Spannungen die minimale Feldstärke zur Aufrechterhaltung der Kanalleitung erst bei größeren Schichtdicken unterschritten wird, ist auch die laterale Größe der gebildeten Bumps hier größer. Folglich ist dann eine stärkere räumliche Interaktion der Bumps mit wachsender Spannung wahrscheinlicher. (Genau das wird auch tatsächlich beobachtet. Später mehr dazu.)

Abbildung 2-16 (3) schließlich zeigt den Fall der Interaktion. Der Überlappungsbereich ist der Bereich, in dem beide Bumps aufgrund ihrer Position Oxid bilden würden. Hat jedoch ein Bump dort bereits Oxid gebildet, kann der andere dies an dieser Stelle nicht tun. Statt dessen wächst er schneller nach oben, wodurch er den anderen teilweise einholt. Effektiv bildet er also weniger Oxid, da er ja bei der gleichen kritischen unteren Feldstärke aufhört zu leiten. Dies ist ein synchronisierender Mechanismus zwischen den Mikrooszillatoren, der die Phasen angleicht, d.h. beide Oszillatoren treten mit geringerer Phasenverschiebung in die Abätzphase ein, als mit der sie die jeweilige Aufwuchsphase begonnen haben.

Ein weiterer Synchronisationsmechanismus kann während der Abätzphase einsetzen. Wenn nämlich ein Oxidbump deutlich später oder früher gebildet wurde, als die

umliegenden, steht er quasi aus der Oberfläche heraus. Dadurch bietet er der Flußsäure eine größere Oberfläche zum Ätzen an und für ihn gilt eine effektiv höhere Ätzrate α als für den Rest der Oberfläche. Auch hierdurch kommt es also zur Angleichung der Phasen.

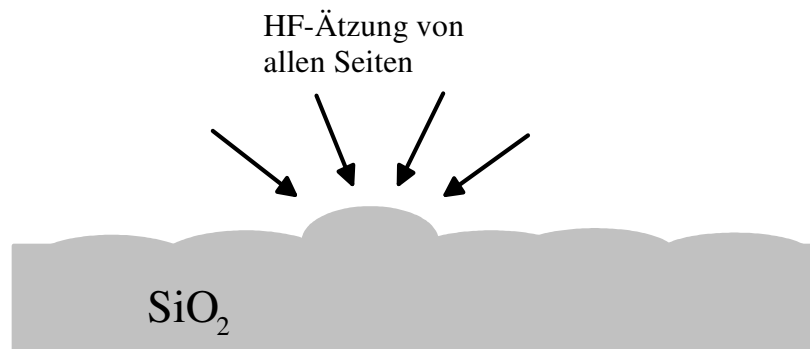


Abbildung 2-17: Synchronisation während der Abätzphase. Die Aufwölbungen stellen nicht die gebildeten Oxide dar (diese liegen an der Grenzschicht zum Silizium), sondern nur das durch das gebildete Neuoxid hochgedrückte Oxid.

Es ist vor allem diese Zugrundelegung lokaler Wachstums- und Auflösungsmechanismen, die das hier besprochene Oszillationsmodell von anderen, eher mathematischen Beschreibungen dieses Phänomens, [16 - 18] unterscheidet.

Dies sind jedoch erst lokale Synchronisationsmechanismen. Wenn eine gewisse Anzahl von Oszillatoren synchronisiert ist, bilden sie Domänen aus. Als Domänen werden Bereiche gleicher Schichtdicke und Phase bezeichnet. Wenn der überwiegende Anteil der Domänen mit ähnlicher Phase schwingt, also quasi eine große Domäne bildet, kommt es zu den makroskopischen, d.h. nach außen meßbaren, Oszillationen. Dieser Perkulationsprozeß³⁸ wurde mit Monte-Carlo-Simulationen bestätigt [19] für den Fall, daß die Oszillationen ungedämpft sind. Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang von der nichtoszillierenden zur oszillierenden Phase. Im Fall der Oszillationen reicht es aus wenn die Perkulation in einer Phase auftritt. Dann gibt es im Verlauf einer Periode wenigstens einmal eine zusammenhängende Fläche, die das Verhalten aller Oszillatoren beeinflußt.

Die Stärke dieses Oszillationsmodells zeigt sich schließlich darin, daß es damit möglich ist, gedämpfte wie ungedämpfte Oszillationen zu simulieren (s. Abbildung 2-18).

³⁸ Zur Veranschaulichung der Perkulation diene folgendes Beispiel: Eine hölzerne Box habe zwei gegenüberliegende Seitenwände aus Metall. Füllt man dieses Behältnis nun zur Hälfte mit Kugeln, die alle gleich groß und gleich schwer sind, aber von denen ein bestimmter Anteil aus Metall und der Rest aus Kunststoff ist, und mischt gut durch, so gibt es eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich zwischen den beiden Metallwänden ein leitender Pfad aus Metallkugeln ausbildet. Diese Wahrscheinlichkeit hängt natürlich von dem Anteil der Metallkugeln ab, steigt aber bei einem bestimmten Anteil, dem Perkulationspunkt, überproportional stark, fast sprunghaft, an. Dieser Punkt ist recht gut reproduzierbar.

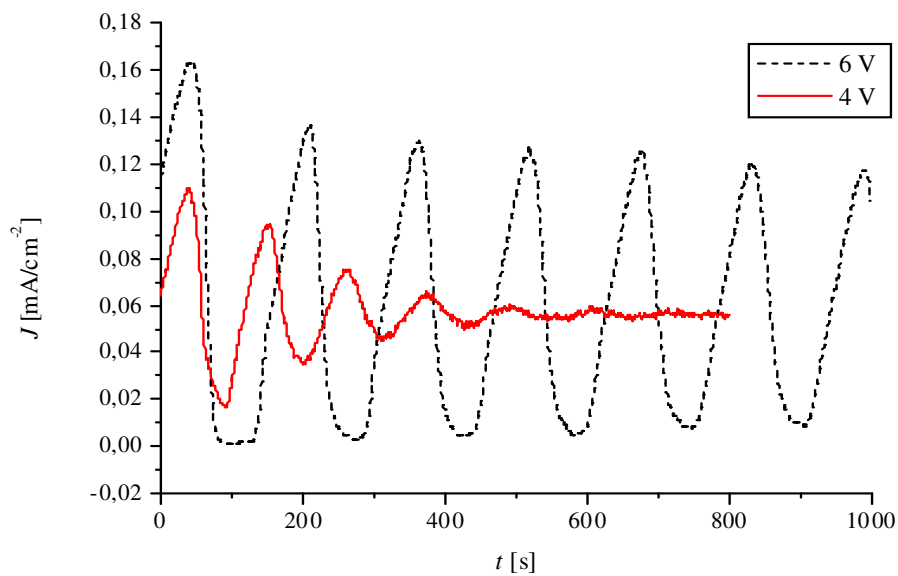
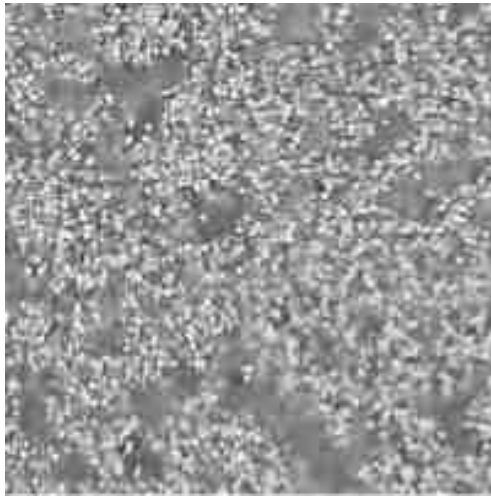
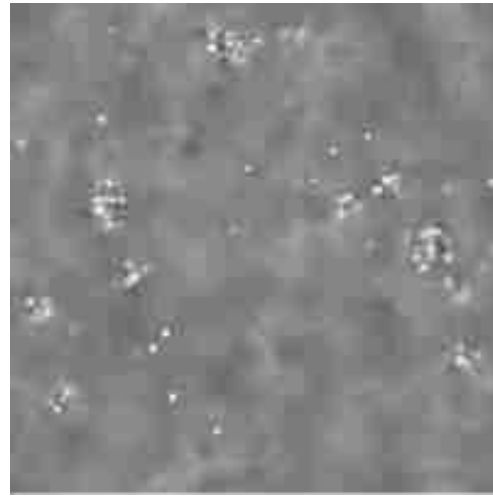


Abbildung 2-18: Simulierte Oszillationen bei einer Spannung von 4 V bzw. 6 V. Die scheinbare Dämpfung der stabilen Oszillationen bei 6 V (erster Peak ist höher) ist durch Einschwingvorgänge bedingt.

Die zu den in Abbildung 2-18 gezeigten Oszillationen gehörenden Schichtdickekarten der Oberfläche (Abbildung 2-19) zeigen die Domänenstrukturen, die sich im Oszillationsminimum ausbilden. Klar zu erkennen ist, daß die ungedämpften Oszillationen sehr viel größere Domänen zeigen (Abbildung 2-19 b.)) als die gedämpften (Abbildung 2-19 a.).



a.)



b.)

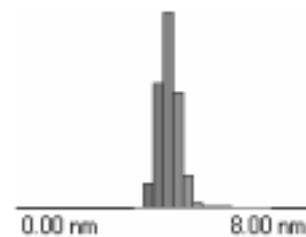
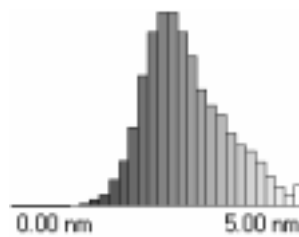


Abbildung 2-19: Schichtdickekarten nach Simulationsergebnissen bei 4 V (a.) und 6 V (b.). Beide Darstellungen zeigen die Oxiddickenverteilung in einer äquivalenten Phase im ersten Minimum. Deutlich ist zu sehen, daß nicht nur die mittlere Schichtdicke zunimmt, sondern auch die Bereiche gleicher Schichtdicke (Domänen) mit zunehmender Spannung größer werden. Dargestellt ist ein Bereich von 300x300 nm.

Auf diese Schichtdickekarten kann nun die Autokorrelationsfunktion (s. Kapitel 2.3) angewendet werden. Das Ergebnis ist eine Funktion, die mit der Zeit abklingt und durch folgende Funktion gefittet werden kann:

$$f(x) = A(t) \cos(k(t)x) \exp\left(-\frac{x}{\psi(t)}\right) + B(t) \exp\left(-\frac{x}{\chi(t)}\right) \quad (2-25)$$

Diese Funktion beinhaltet die Fitparameter A , B , k , ψ und χ , die in Abbildung 2-20 und Abbildung 2-21 für gedämpfte bzw. ungedämpfte Oszillationen dargestellt sind. Der erste Summand beschreibt die Aufwuchsphase, der zweite die Abätzphase.) Die Parameter ψ und χ haben die Einheit einer Länge und k die einer reziproken Länge. A und B sind Flächenanteile. Aus dem Vergleich von Abbildung 2-20 und Abbildung 2-21 ist sofort zu erkennen, daß die Ordnungsparameter ψ , χ und k im Falle der gedämpften Oszillationen mit der Zeit abnehmen wohingegen das bei den ungedämpften nicht der Fall ist.

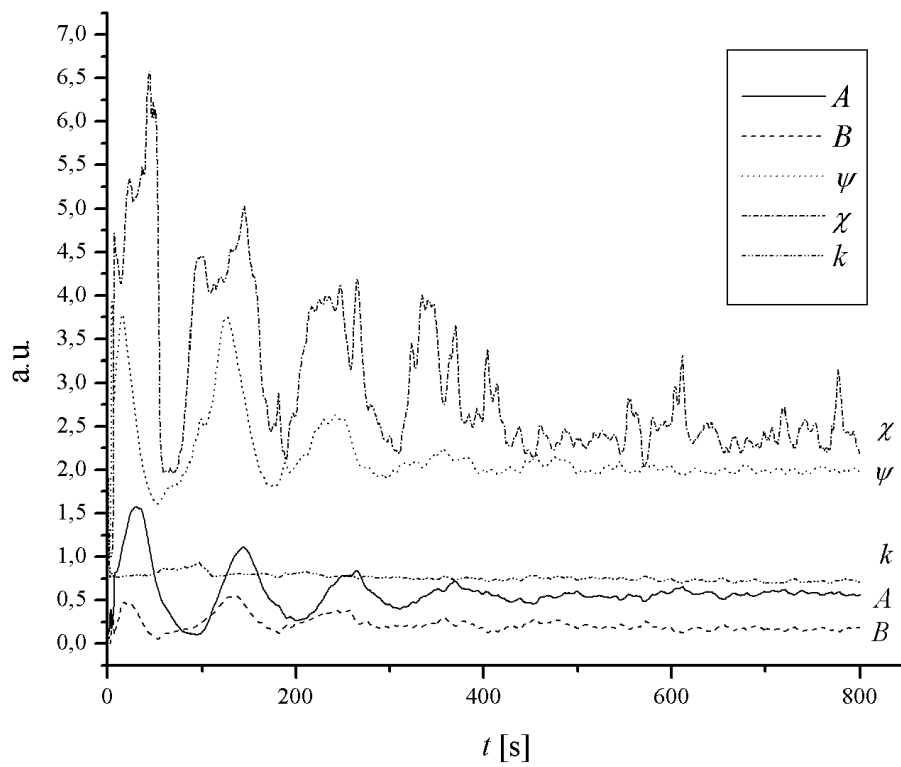


Abbildung 2-20: Fitparameter für die simulierten Oszillationen bei 4 V.

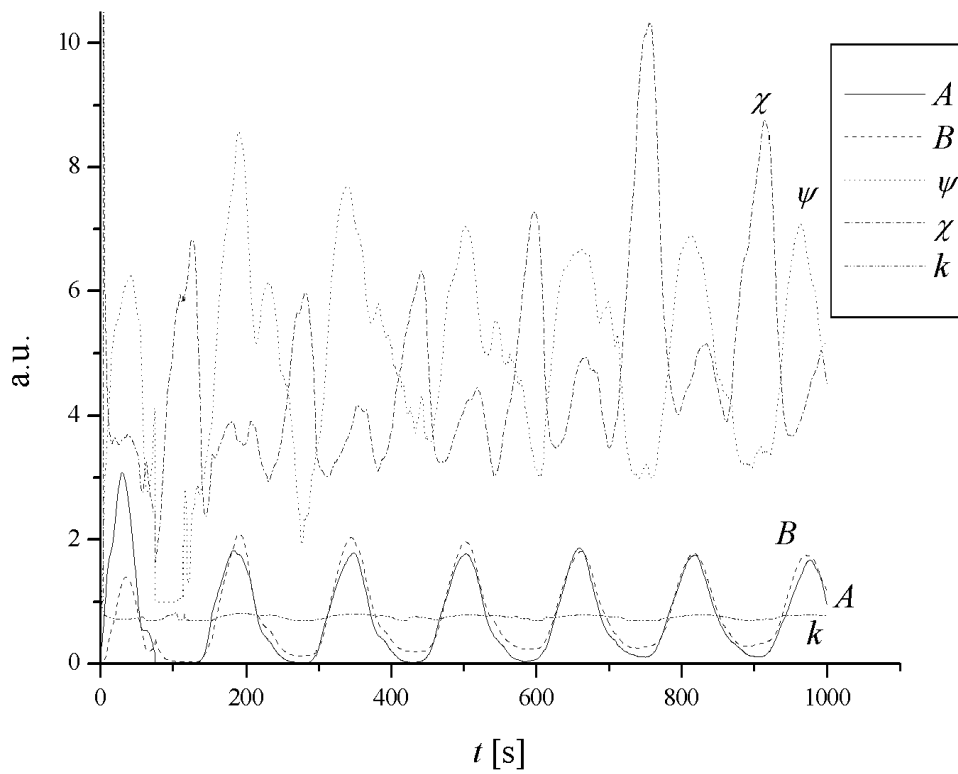


Abbildung 2-21: Fitparameter für die simulierten Oszillationen bei 6 V.

ψ und χ sind die Korrelationslängen des Systems. ψ ist die der aufwachsenden Bereiche und χ diejenige der Bereiche, die in der Abätzphase sind. Dies ergibt sich direkt aus der Form der Fit-Funktion für die Autokorrelationsfunktion. Aufwachsende Bereiche zeigen die typische Rauigkeit der „Current Bursts“ (Größe λ , also $k = \frac{2\pi}{\lambda}$). Abätzende Bereiche haben eine glatte Oberfläche und werden durch eine rein exponentiell abfallende AKF beschrieben.

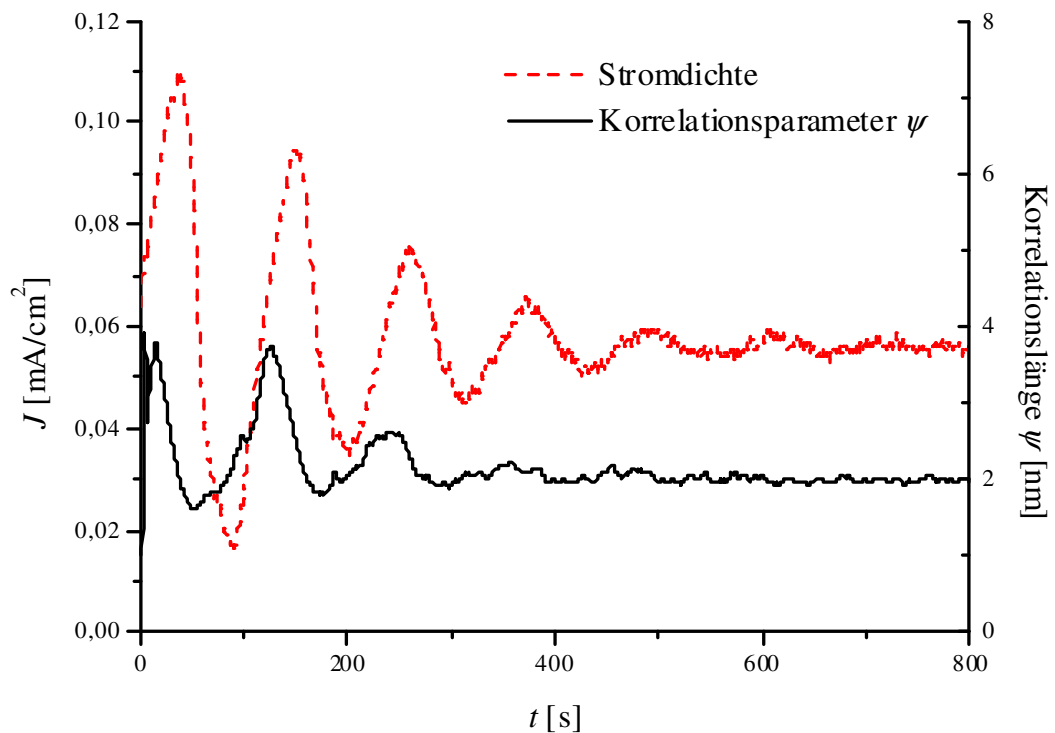


Abbildung 2-22: Korrelationslänge ψ und Stromdichte J vs. Zeit bei gedämpften Oszillationen (4 V).

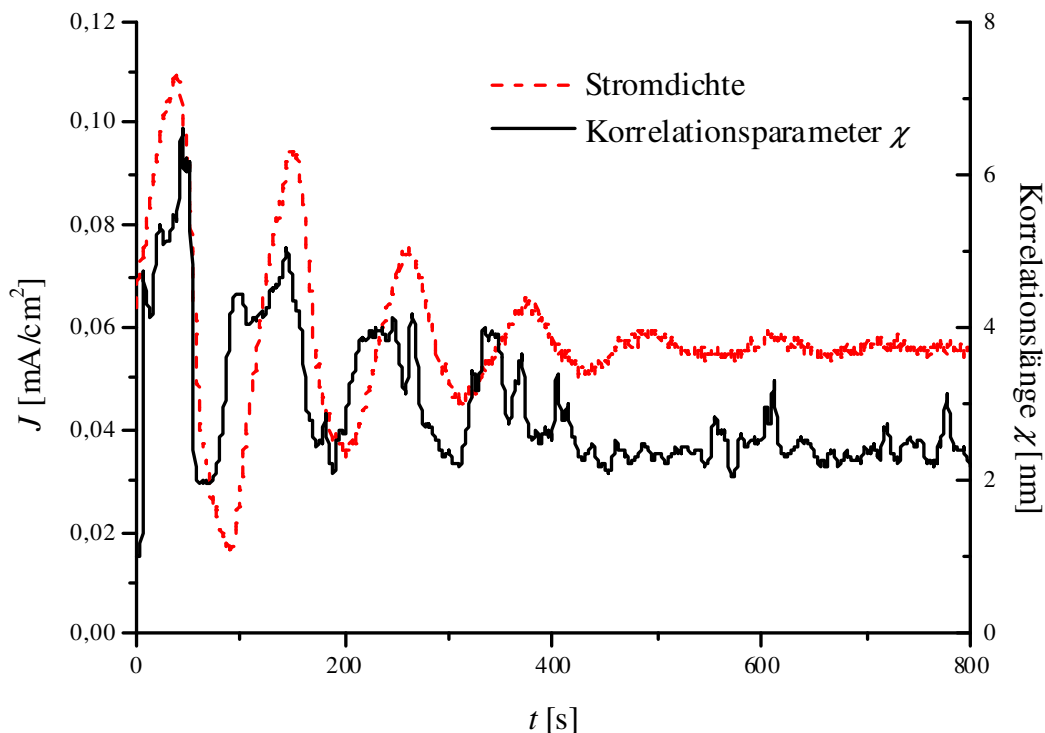


Abbildung 2-23: Korrelationslänge χ und Stromdichte J vs. Zeit bei gedämpften Oszillationen (4 V).

Aus Abbildung 2-23 ist zu entnehmen, daß zusammenhängende Bereiche, die im Aufwachsen begriffen sind, ihre maximale Größe in den Phasen erreicht haben, in denen die Stromkurve ihre maximale Steigung hat. Die Bereiche, deren Schichtdicke abnimmt haben dagegen ihre größte Ausdehnung im Bereich um das Maximum. Dieser Zusammenhang verliert sich mit der Zeit, d.h. mit zunehmender Dämpfung (s. Abbildung 2-23).

Außerdem ist interessant, was die Ursache für die Dämpfung ist. Da Oszillationen auf makroskopischer Ebene nur deshalb meßbar sind, weil die Oszillatoromänen synchron agieren, ist die Dämpfung offenbar ein Verlust dieser Synchronizität.

Auch dies ist durch Simulationsergebnisse belegbar (Abbildung 2-18). Mit Hilfe der Schichtdickenkarten läßt sich die zu diesem System gehörende phasenabhängige Korrelationslänge³⁹ bestimmen.

Die nächste Frage ist also, wodurch die Desynchronisation zustande kommt. Dazu kann man sich eine Si-Oberfläche vorstellen, die mit Domänen bedeckt ist. Einzelne unabhängige Oszillatoren kommen so gut wie gar nicht vor, da bei einer geschlossenen Oxidschicht⁴⁰ die laterale Kopplung und damit das Einsetzen des beschriebenen Synchronisationsmechanismus der Bumps (Mikrooszillatoren) unvermeidbar ist. D.h. alle Mikrooszillatoren gehören zu Domänen, die ihrerseits mit einer festen (von der Spannung

³⁹ Die Korrelationslänge Δ ist aus der Autokorrelationsfunktion (s. Kapitel 2.3) für die Schichtdicken $s(x)$ (AKF) erhältlich. Die AKF ist ebenfalls aus den Simulationen erhältlich und kann durch die Funktion (2-25) gefittet werden.

⁴⁰ Die Aussage, daß die Oxidschicht tatsächlich geschlossen ist, wird später durch Meßergebnisse belegt.

abhängigen) Frequenz schwingen. Die Frequenz der Einzelooszillatoren werden, da die Oxiddurchbrüche und Kanalleitungsendzeitpunkte stochastisch bestimmt sind (s. Abbildung 2-15), in ihrer Frequenz nicht immer völlig gleichmäßig sein. Da die Frequenz der Domänen aber über eine große Anzahl von Mikrooszillatoren gemittelt ist, ist diese konstant.

Wenn nicht alle Oszillatoren in Phase schwingen, so muß es so etwas wie Ränder von Domänen geben, d.h. Bereiche, in denen einige Oszillatoren aufgrund ihrer Oszillationsphase zur einen Domäne gerechnet werden können, andere zur zweiten Domäne oder aufgrund der Wechselwirkung beider Seiten zu keiner der beiden Domänen. Da für die Synchronisation stochastische Prozesse verantwortlich sind, läßt sich nicht voraussagen, wie sich ein Randbereich zwischen Domänen verschiebt. Die Änderung des Synchronisationsgrades erzwingt geradezu das Verschieben von Domänenrändern, da sich eine Domäne auf Kosten anderer Domänen vergrößern muß. Aber auch für konstanten Synchronisationsgrad zeigen die Simulationen, daß sich die Ränder von Domänen verschieben.

Bei nicht zu großen HF-Konzentrationen ist der wesentliche Anteil an der Periodendauer T die Zeit, die das Oxid benötigt, um von der Dicke s_{max} , bei der das Schichtwachstum aufhört, bis zu der Dicke s_{min} , bei der ein erneuter Durchbruch auftritt, abgeätzt zu werden. Also gilt:

$$T = \frac{s_{max} - s_{min}}{\tilde{\alpha}} \quad (2-26)$$

Die beiden Extrema in der Schichtdicke hängen (über $U = Es$) mit den jeweiligen Feldstärken zusammen:

$$E_{max} = \frac{U}{s_{min}} \quad \text{und} \quad E_{min} = \frac{U}{s_{max}} \quad (2-27)$$

Beide Gleichungen zusammen ergeben eine Vorhersage für den formelmäßigen Zusammenhang zwischen Periodendauer T und Spannung U :

$$T = U \frac{1}{\tilde{\alpha}} \left(\frac{1}{E_{min}} - \frac{1}{E_{max}} \right) \quad (2-28)$$

E_{min} und E_{max} werden dabei als konstant angenommen, da sie von den Eigenschaften des Oxides abhängen. Demnach besteht ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Spannung und der Periodendauer, was, wie später gezeigt werden wird, auch experimentell gut bestätigt werden kann.

Umgekehrt ist es auch möglich, durch Messung der Periodendauer die Oxidätzrate des Elektrolyten zu bestimmen [15].

Kapitel 3 : Meßaufbau und Meßmethoden

Im Wesentlichen ist der experimentelle Aufbau für alle hier vorgestellten Untersuchungen der gleiche. Es gibt eine elektrochemische Zelle, in die die Probe eingebaut wird und durch die auch die Kontaktierung stattfindet. Eine Peristaltikpumpe sorgt für die Elektrolytzirkulation. Ein Potentiostat/Galvanostat, der von einem PC angesteuert wird, polarisiert die Zelle und alle Meßdaten werden von einem Rechner aufgezeichnet.

Dieser Aufbau ist im Laufe der Zeit jedoch ständig erweitert und mit zusätzlichen Optionen, wie z.B. einer Temperaturregelung für den Elektrolyten, versehen worden. Auch die Zelle ist mehrmals überarbeitet worden, um bessere Strömungseigenschaften und damit homogenere Reaktionen auf der Oberfläche zu erzielen, was keineswegs trivial ist.

Der Meßaufbau (s. Abbildung 3-1) soll im folgenden genauer erläutert werden.

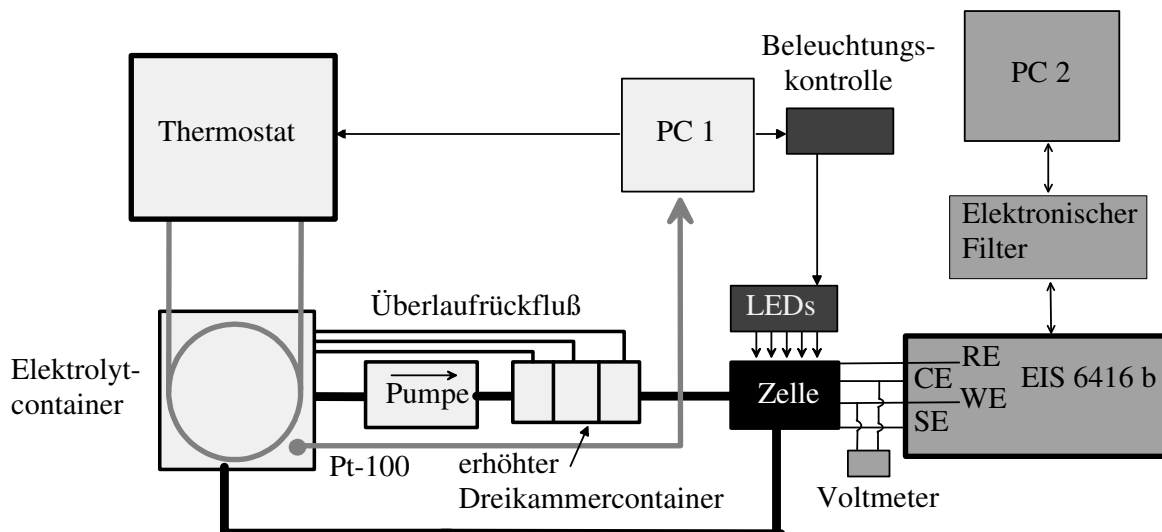


Abbildung 3-1: Kompletter Meßaufbau mit allen Meßoptionen.

3.1 Beschreibung des Meßaufbaus

Potentiostat/Galvanostat: Der Potentiostat/Galvanostat dient zur Polarisation der Zelle. Es wird dabei Spannung zwischen Arbeitselektrode (WE⁴¹) und Gegenelektrode (CE⁴²) angelegt. Die Spannung wird zwischen der Referenzelektrode (RE) im Elektrolyten und einer zweiten Referenzelektrode (SE⁴³) an der Probe hochohmisch (also fast stromlos) gemessen. Bei potentiostatischen Messungen wird die Spannung zwischen WE und CE nun präzise und schnell (bis zu 50 kHz) so geregelt, daß die Spannung, die zwischen den beiden Referenzelektroden RE und SE gemessen wird, der Vorgabespannung entspricht.

⁴¹ Working Electrode

⁴² Counter Electrode

⁴³ Sense Electrode

Das hat den Vorteil, daß Spannungsabfälle, die durch die Kontaktierung der Probe oder im Elektrolyten bei Stromfluß vorkommen, aus der Messung eliminiert werden und nur die für die Reaktion tatsächlich relevante Spannung als Meßwert ausgewertet wird⁴⁴.

Bei galvanostatischen Messungen wird statt einer Spannung ein Strom vorgegeben und geregelt. Der Strom wird im Gerät durch den Spannungsabfall über einen bekannten Widerstand am CE-Anschluß gemessen.

Es wurden unterschiedliche Potentiostaten/Galvanostaten für die Messungen verwendet:

- EIS 6416b Impedanzspektrometer mit Perturbation-Generator⁴⁵ und Potentiostat $\pm 10\text{V}$, maximal 200 mA.
- Elypor 3: $\pm 80\text{ V}$, maximal 75 mA (auch dieser Potentiostat kann an das Impedanzspektrometer angeschlossen werden).

Wenn möglich wurde der EIS 6416b verwendet. Wenn allerdings hohe ohmsche Verluste durch schlecht leitende (organische) Elektrolyte auftraten, reichte die Spannung dieses Gerätes oft nicht aus, so daß der Elypor 3 verwendet werden mußte. Die Temperierung des Elektrolyten wurde mit einem Julabo F35 durchgeführt, der über einen PC gesteuert wird. Die Messung der Elektrolyttemperatur erfolgte mit einem in Teflon eingeschweißten PT-100-Sensor, der über ein Keithley 2000 oder später direkt über ein in den Potentiostaten integriertes Meßmodul angeschlossen war.

Wenn bei Impedanzmessungen höhere Spannungen benötigt wurden, wurde der Elypor 3 als Potentiostat verwendet und zusätzlich der Perturbation-Generator des EIS 6416b, dessen Signal über einen Eingang des Elypor 3 auf die Vorgabespannung bzw. den Vorgabestrom gegeben werden kann.

Zelle: In der Zelle steht die Probe mit dem Elektrolyten in Kontakt und hier findet die elektrochemische Reaktion statt. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

⁴⁴ Das ist ganz analog zur bekannten 4-Punkt-Messung. Dabei wird ebenfalls ein Strom durch zwei Kontaktelektroden auf die Probe aufgebracht und die tatsächlich über der Probe abfallende Spannung durch zwei Meßelektroden gemessen. Diese Spannungsmessung ist dann nicht durch Kontaktwiderstände verzerrt.

⁴⁵ Der Perturbation-Generator findet bei Impedanzmessungen Anwendung. Dazu später mehr.

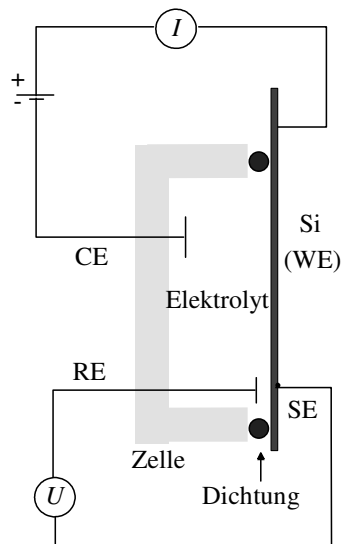


Abbildung 3-2: Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Meßzelle.

Im Laufe der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Zelldesigns optimiert. Die erste Zelle bestand aus Polyvinylchlorid (PVC) und bot, bestimmt durch den Durchmesser des verwendeten Dichtungsringes, eine Probenfläche von $0,38 \text{ cm}^2$. Diese Zelle hatte eine Luggin-Kapillare, durch die der Elektrolyt in Kontakt mit einer externen Referenzelektrode stand. Da die Ag/AgCl-Referenzelektrode teilweise aus Glas ist, ist es nicht möglich, sie direkt in Kontakt mit HF zu bringen. Der Kontakt zum Elektrolyten wurde über eine (recht störanfällige) Agar-Agar Brücke in KCl-Lösung hergestellt (s. Abbildung 3-3).

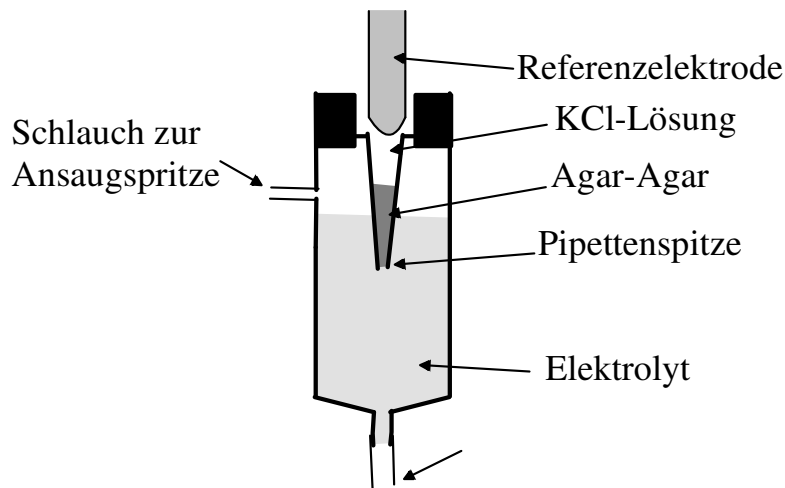


Abbildung 3-3: Skizze des externen Referenzkontaktsystems

Bei späteren Messungen wurde die Glasreferenzelektrode durch eine andere aus HF-resistenten PVC ersetzt, wodurch auf die Agar-Agar-Brücke verzichtet werden konnte.

Für den Aufbau der Zelle wurde ein Träger-System der Firma Spindler & Hoyer für optische Bänke genutzt. Dies hat den Vorteil, daß standardisierte optische Komponenten sehr leicht in das System integriert werden können.

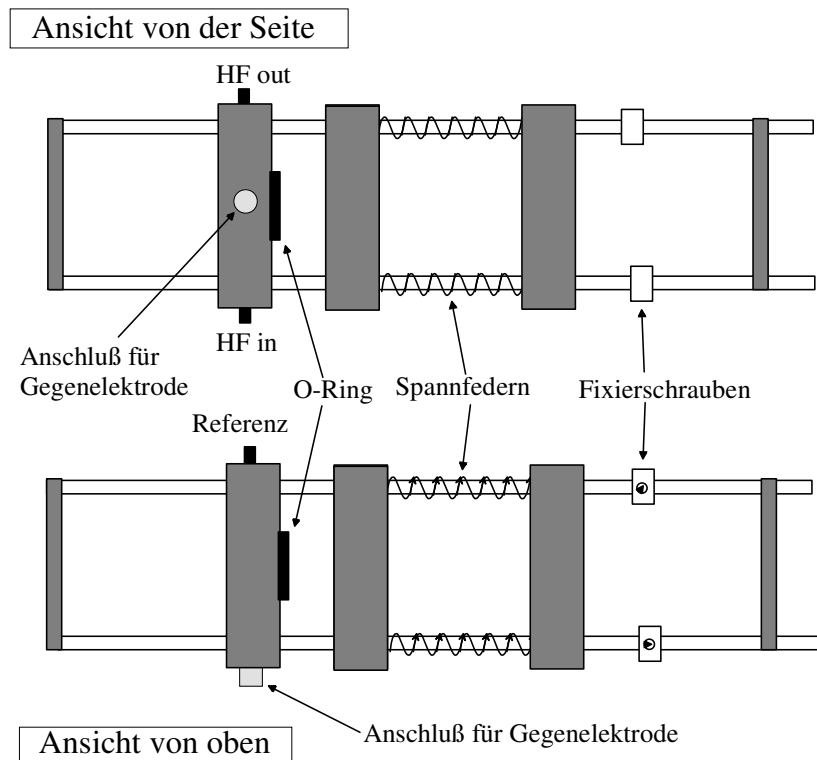


Abbildung 3-4: Integration der Meßzelle in ein optisches Mikrobanksystem.

Die beiden durch Spannfedern verbundenen PVC-Platten sind auf den Edelstahlstangen frei verschiebbar. Die hintere Platte kann durch Schraubenmuttern auf den Stangen gegen Verschiebung nach außen fixiert werden. Die Siliziumprobe wird von der zweiten PVC Platte an den dichtenden O-Ring gedrückt. Der Elektrolyt wird von unten in die Zelle hineingepumpt, wodurch gewährleistet ist, daß sich unabhängig von der Pumprate keine großen Gasblasen in der Zelle bilden können.

Die zweite verwendete Zelle bestand aus Teflon⁴⁶. Mit ihr konnten auch Experimente in organischen Elektrolyten, die PVC chemisch zersetzen, durchgeführt werden. Die durch den Dichtungsring bestimmte Probenfläche ist 1 cm^2 . Als Referenzelektrode wurde hier ein Platindraht genutzt, der nahe der Probenoberfläche in die Zelle eingebaut war. Kurzzeitig wurde auch ein Design verwendet, in dem eine Referenzelektrode aus Teflon einbaubar war. Jedoch hielt die Elektrode den aggressiven Meßbedingungen nicht lange stand und behinderte aufgrund ihrer Größe den Elektrolytfluß vor der Probe, was zu inhomogenen Versuchsbedingungen auf der Siliziumfläche führte. Zudem kam es, bedingt durch den Einbau dieser Referenzelektrode, immer wieder zu Dichtungsproblemen.

Die „Sense“elektrode war hier möglichst nahe der aktiven Probenfläche lokalisiert. Obwohl die Messung über die „Sense“elektrode stromlos erfolgt, ist ein guter Kontakt für das Gelingen des Experimentes auch hier sehr wichtig, aber besonders bei p-Si auch durch Verwendung von InGa⁴⁷ nur schwer realisierbar.

⁴⁶ Teflon ist der Markenname der Firma DuPont für das Polymer PTFE (PolyTetraFluorEthylen).

⁴⁷ InGa (Indium-Gallium) ist eine eutektische Legierung, die bei Raumtemperatur flüssig ist und zur ohmschen Kontaktierung von Silizium verwendet werden kann. Streng genommen bildet sie aufgrund der Lage der Fermienergien nur mit n-Si einen ohmschen Kontakt aus. Wenn man aber, wie hier geschehen, die Legierung mechanisch in die Kontaktstelle „einreibt“ ist dennoch, vermutlich durch die Bildung von Zuständen in der Bandlücke, ohmsche Kontaktierung möglich.

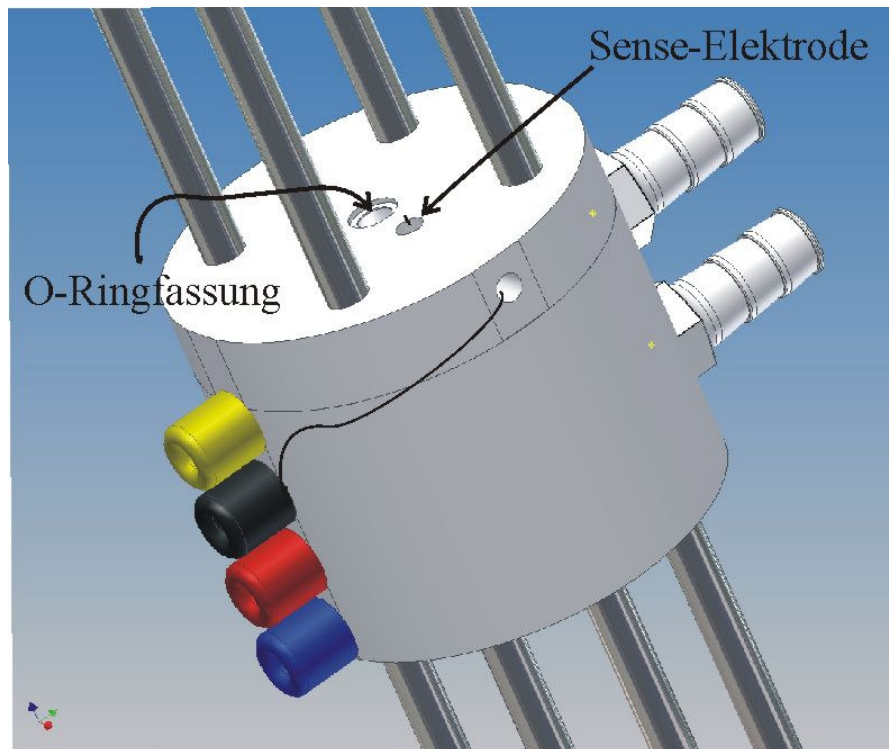


Abbildung 3-5: Beispiel für eine Ausführung der Teflonzelle

Thermostat: Der Thermostat war ein Julabo F25-MV. Als Temperierflüssigkeit diente hier Wasser, das mit Korrosions-/Frostschutzmittel für Autokühler gemischt war. Die Flüssigkeit wird von dem Gerät durch Kühlrippen oder eine zweite Wand des Elektrolytcontainers gepumpt, wodurch der Elektrolyt zwar nur indirekt temperiert wird, was sich aber aufgrund der aggressiven Natur dieses Mediums nicht vermeiden ließ. Der Thermostat wird über eine RS232 Schnittstelle durch einen Computer gesteuert. Die Meßwertaufnahme für die Temperaturregung wurde durch ein **Pt-100** Thermofühler realisiert, der in dem älteren Aufbau über ein Keithley 2000 Multimeter an den Steuer-PC angeschlossen war, in dem anderen über den Elypor 3a Potentiostaten.

Pumpe: Es standen zwei verschiedene peristaltische Pumpen der Firma Ismatec zur Verfügung. Für den ersten Aufbau wurde eine Ismatec MS-Reglo verwendet, später wurde eine Ismatec MCP eingesetzt, die durch größere Schlauchdurchmesser und die Option, durch drei Schläuche parallel pumpen zu können, größere Pumpraten ermöglichte. Peristaltische Pumpen funktionieren nach dem Prinzip, daß der flüssigkeitsführende Schlauch zusammengedrückt wird und diese Verengung dann entlang des Schlauches verschoben wird, was ein Vorwärtsschieben der Flüssigkeit zur Folge hat.

Elektrolytcontainer: Der Elektrolytcontainer ist das Vorratsgefäß für den Elektrolyten. Hier findet auch die Temperierung der Flüssigkeit statt. Im ersten Aufbau aus PVC wurden Schläuche spiralförmig in dem Container verlegt, die an den Julabo Thermostaten angeschlossen waren. Für spätere Experimente war diese einfache Ausführung nicht mehr möglich, weil die Schläuche den organischen Elektrolyten nicht standhalten würden und das Eindringen von HF-haltigem Elektrolyt in den Thermostaten unbedingt verhindert werden mußte. Daher fand hier ein doppelwandiger Teflon-Container Verwendung, in dessen Hohlraum die Temperierflüssigkeit zirkuliert.

Puffergefäß: Das Puffergefäß (s. Abbildung 3-7) wurde ausschließlich für den ersten Aufbau verwendet. Seine Hauptaufgabe ist die Verringerung von Pumpstößen⁴⁸, die die Messungen stören. Störungen sind in Abbildung 3-6 als gestrichelte Linien zu erkennen. Der Teil, der bei ausgeschalteter Pumpe verschwindet, ist offenbar durch die Pumpe induziert.

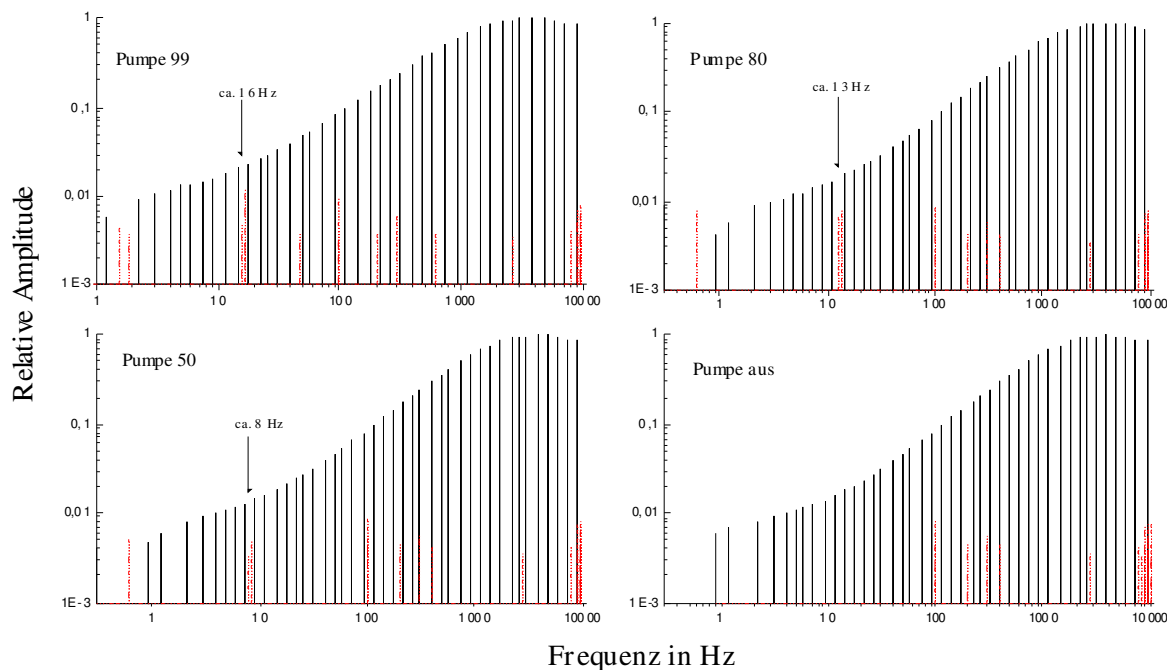


Abbildung 3-6: Störende Frequenzen im Impedanzspektrum (gestrichelte Linien). Die Abhängigkeit der Störungen von der Pumpgeschwindigkeit zeigt, daß es sich nicht allein um elektrisches Umgebungsrauschen handelt.

Dazu wird der Elektrolyt von unten in das Gefäß gepumpt. Überschreitet der Flüssigkeitsstand die Höhe des Ausgangsstutzens, fließt er aus dem Puffergefäß. Da das Gefäß luftdicht ist, werden Pumpstöße nun durch Schwankungen des Luftdrucks wesentlich sanfter an den Elektrolytfluß weitergegeben.

⁴⁸ Durch das Prinzip der Peristaltikpumpe bedingt ist der Elektrolytfluß nicht völlig gleichmäßig.

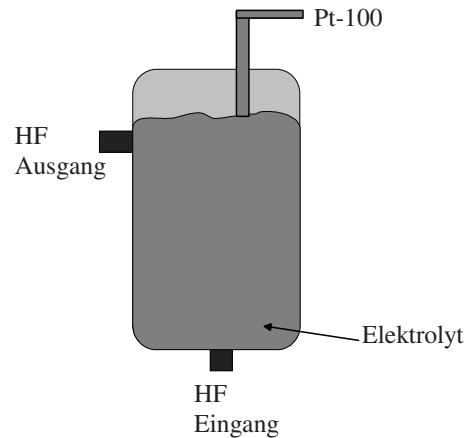


Abbildung 3-7: Puffergefäß zur Verringerung von Pumpstößen

Dreikammercontainer: Auch nach dem Einbau des Puffergefäßes war die Pumpenaktivität noch in den elektrischen Meßsignalen zu sehen (s. Abbildung 3-8).

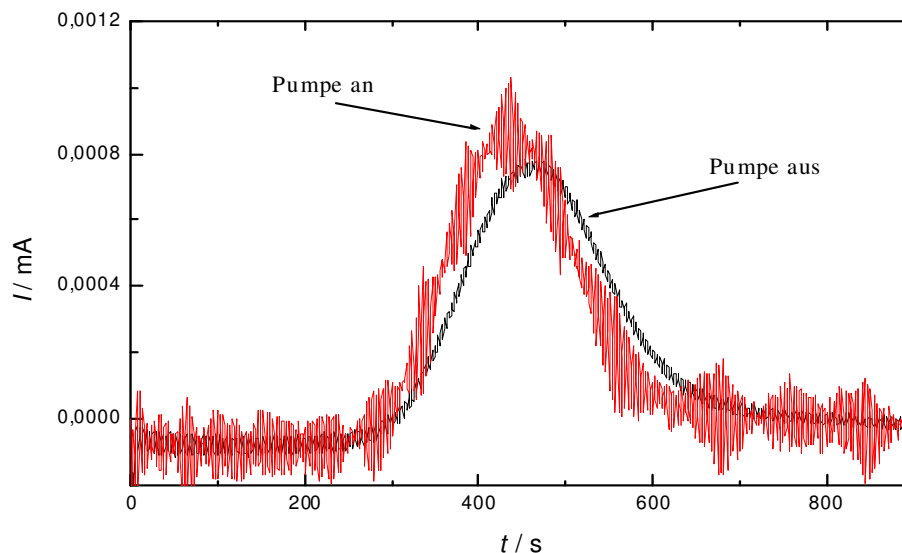


Abbildung 3-8: Einfluß der Pumpenaktivität auf die Messung eines transienten Strompeaks.

In einem weiteren Umbau wurde deshalb der Elektrolyt durch die Pumpe in ein höherstehendes Gefäß gepumpt, von wo er allein durch Gravitationswirkung durch die Zelle gedrückt wurde. Dadurch, daß der Elektrolyt nach dem Hochpumpen in das obere Vorratsgefäß stoßweise „hineinfällt“ sollte eine elektrische Entkopplung von der Pumpe erreicht werden. Hierdurch trat jedoch ein neues Problem auf: Da dem Elektrolyten ein Tensid zur Verbesserung der Benetzungsfähigkeit zugesetzt war, kam es in dem oberen Gefäß zu massiver Schaumbildung. Veränderungen an dem Container brachten keine Abhilfe. Daher wurde der Dreikammercontainer entwickelt (s. Abbildung 3-9). Dieser steht ebenfalls auf erhöhter Position. Der Elektrolyt fällt in die erste Kammer und fließt durch eine Öffnung im unteren Bereich dieser Kammer in die zweite und von da aus genauso in das dritte Segment. Der Schaum schwimmt an der Flüssigkeitsoberfläche und kann durch die unter dem Flüssigkeitsspiegel liegenden Öffnungen nicht so leicht in die nächste Kammer gelangen. Der Schaum an der Oberfläche wird durch Überlaufschläuche (einer für jede Kammer) zurück in den unteren Elektrolytcontainer geleitet. Wichtig ist bei

diesem Konzept, daß der Container immer ausreichend mit Elektrolyt gefüllt ist, da sonst Luftblasen durch das Dreikammersystem gelangen können.

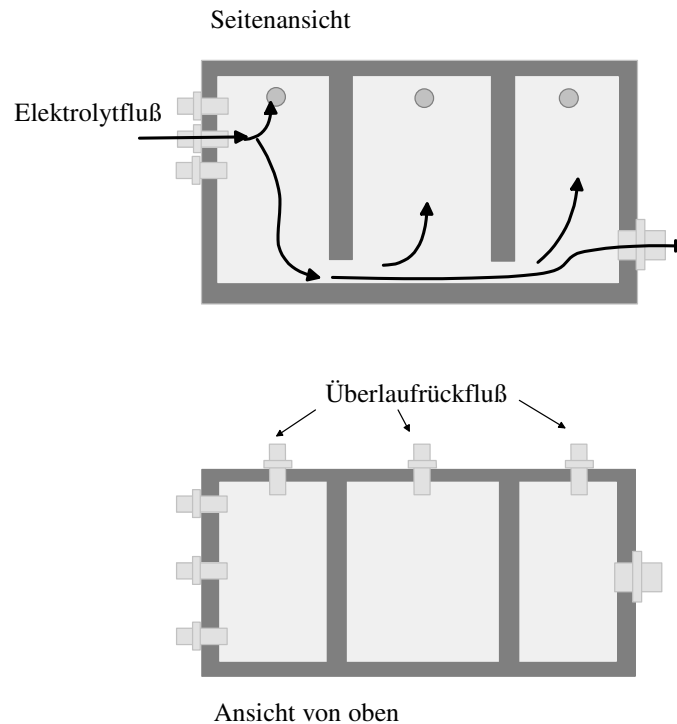


Abbildung 3-9: Dreikammergefäß zur Elimination von Pumpstößen und Schaumbildung

LEDs/Beleuchtungskontrolle: Für die Beleuchtung der Probe⁴⁹ wurde zunächst ein Leuchtdiodenarray mit roten LEDs und später ein leistungsstärkeres mit Infrarot-LEDs verwendet. Die Ansteuerung wurde dabei von einer PC-geregelten Stromquelle übernommen.

Elektronischer Filter: Zur Filterung der Signale kam ein SR640 Dual Channel Low Pass Filter der Firma Stanford Research Systems zum Einsatz. Mit diesem Gerät können Strom- und Spannungsdaten unabhängig voneinander tiefpaßgefiltert und verstärkt werden, wobei sowohl die Abschneidefrequenzen als auch die Verstärkungsfaktoren über eine RS232-Schnittstelle eingestellt werden können.

3.2 Kennlinienmessung

Bei der Kennlinienmessung wird die Spannung mit konstanter Rate vergrößert oder verkleinert und der zu dieser Spannung gehörende Strom gemessen. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Meßparameter ist sicherlich die Meßgeschwindigkeit oder Scanrate dU/dt , die einen deutlichen Einfluß auf das Ergebnis hat, wie später (Kapitel 5.4) noch gezeigt werden wird.

Wird die Spannung zunächst erhöht und anschließend mit gleicher Rate wieder auf den Ursprungswert zurückgefahren, so nennt man dies Zykloltammetrie. Mit dieser Technik kann man Adsorptions- und Desorptionsprozesse gut analysieren. Zur Untersuchung der Auflösungsprozesse an der Si-HF-Grenzfläche kann diese Technik

⁴⁹ Es ist bereits beschrieben worden, daß die Lichtintensität für n-Silizium ein wichtiger Parameter zur Regelung des anodischen Verhaltens des Si-HF-Kontaktes ist (s. Kapitel 2.2.3).

jedoch nicht eingesetzt werden, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nur einfache Kennlinien vermessen wurden (d.h. Messung nur in eine Richtung, dann Abbruch), um die Bereiche mit unterschiedlichen Auflösungsmechanismen zu identifizieren. In späteren Abschnitten werden viele Beispiele gemessener Kennlinien gezeigt.

3.3 Strom/Spannungs-Zeit-Messung

Bei Systemen, die sich im Verlauf des Experimentes ändern, ist die Messung von Strom oder Spannung bei konstanten Ätzbedingungen über die Zeit interessant. Besonders klar ist dies im Bereich der Oszillationen, bei denen z.B. der Strom trotz konstanter Spannung oszillieren kann⁵⁰. Aber auch während der Porenätzung beispielsweise sind solche Messungen sinnvoll. In einer speziellen Anwendung kommt diese Art der Messung bei der Aufzeichnung von Stromtransienten zum Einsatz, den sogenannten Rücksprungexperimenten [20]. Dabei wird die Spannung sprunghaft auf das „Open Circuit“ Potential⁵¹ U_{OC} geändert und anschließend die Stromtransiente⁵² aufgezeichnet. Da nach dem Sprung auf das „Open-Circuit“ Potential nur sehr kleine Ströme fließen, wurde der SR640 hierbei verwendet, um Rauschen aus dem Signal herauszufiltern.

Wird die Spannung auf das „Open Circuit“ Potential gesetzt, ist die Probe elektrochemisch passiv, da bei einer Probe im Gleichgewicht weder kathodische noch anodische Reaktionen stattfinden. Da sich die Oberfläche nach dem Rücksprung aber noch ändert, mißt man (evtl. verzögert) während einer gewissen Zeit nach diesem Rücksprung einen transienten Strom. (Bei n-Si ist dieser Strom auch nach Abschalten der Beleuchtung meßbar [21]. Dieser Strom kann verschiedene Ursachen haben:

1. Das „Open Circuit“ Potential kann sich nach dem Rücksprung noch verschieben, da sich auch die Oberfläche ändert.
2. Die Oberfläche wird mit Wasserstoff terminiert. Da der hierzu benötigte Wasserstoff aus der Lösung kommt, in der er in Form von (gebundenen) Protonen vorliegt (H_3O^+), wird eine positive Ladung bei der Reaktion frei [22].
3. Ladungen, die im Oxid gebunden sind, werden freigesetzt [21].

Zunächst soll hier der letzte Punkt beschrieben werden. Diese Ladungen kommen dadurch zustande, daß das Oxid im Grenzbereich zum Silizium nicht die Stöchiometrie SiO_2 besitzt, sondern unterstöchiometrisch vorliegt ($SiO_{(2-x)}$) und deswegen auch Suboxid genannt wird.⁵³ Der Kontakt mit dem Elektrolyten führt zur Aufoxidation, was mit einem anodischen Strom verbunden ist. Nach der Aufoxidation wird dieses – dann stöchiometrische – Oxid schließlich abgeätzt.

⁵⁰ Genauso sind Spannungsozillationen bei konstantem Strom möglich.

⁵¹ Streng genommen gibt es nicht ein einziges „Open Circuit“ Potential, weil die Si-Elektrode sich nach dem Abätzen des Oxides noch ändert. So hat z.B. eine H-terminierte Oberfläche einen anderen Wert für U_{OC} als eine mit SiO_2 bedeckte. Die Untersuchung der Stromtransienten ist daher eher eine qualitative als eine quantitative Methode.

⁵² Abgeleitet aus lat.: trans ire - vorübergehen

⁵³ Suboxide kommen nicht nur in den hier untersuchten anodischen, sondern auch in thermischen Oxiden vor.

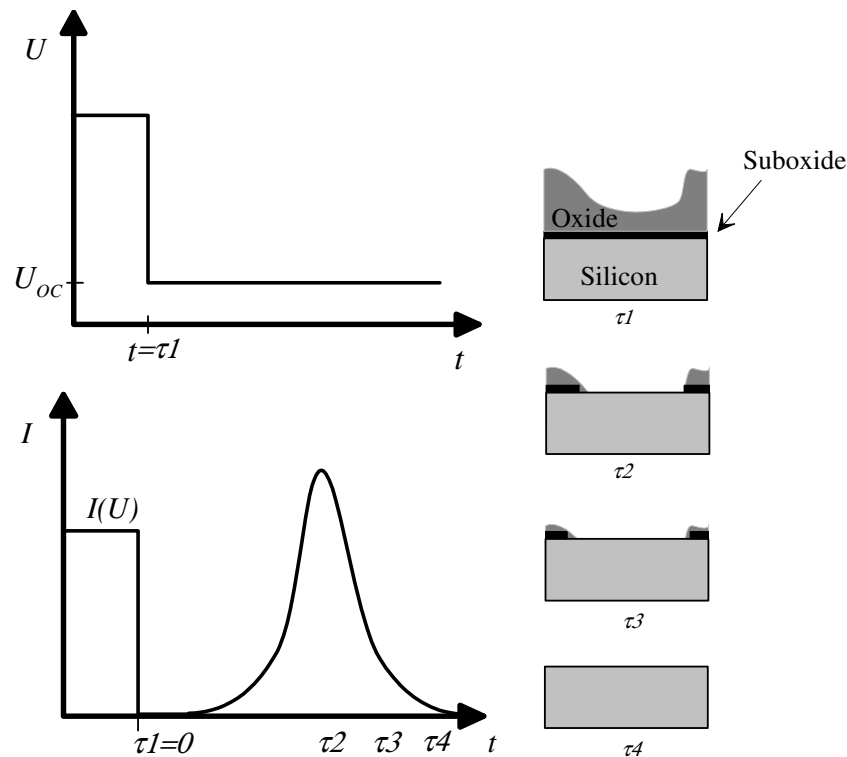


Abbildung 3-10: Zur Entstehung des transienten Strompeaks.

Der Stromfluß dauert gerade so lange bis eine Wasserstoffterminierte Si-Oberfläche vorliegt. Man spricht daher auch von einem transienten Strom. Die Suboxidschicht ist nur sehr dünn (wenige nm). Das ist die Voraussetzung dafür, daß man aus der Form des transienten Strompeaks⁵⁴ direkte Rückschlüsse auf die Oxidschichtdickenverteilung ziehen kann⁵⁵. Dieser Sachverhalt soll anhand von Abbildung 3-10 näher beleuchtet werden. Wenn eine inhomogene Oxidschicht gleichmäßig abgeätzt wird, so erreicht die Ätzfront das Silizium zuerst an den Stellen, an denen die Oxidschicht dünn war (Zeitpunkt τ_2 in Abbildung 3-10). Die Suboxidbereiche, die von einer dicken Oxidschicht bedeckt waren, werden dadurch länger vom Oxid geschützt (Zeitpunkt τ_3 in Abbildung 3-10). Einen weiteren Anteil zum transienten Strompeak stellt die anschließende H-Terminierung der freien Si-Oberfläche dar. Das wird auch durch IR-spektroskopische Messungen untermauert, die zu Zeiten, die zum hinteren Bereich der Transienten gehören, einen Anstieg der Photolumineszenzintensität zeigen konnten [23]. Dieser Meßwert zeigt das Vorhandensein von Si-H-Bindungen an.

Der Schwerpunkt $\bar{\tau}$ der Transienten läßt sich berechnen durch:

$$\bar{\tau} = \frac{\int t \cdot I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (3-1)$$

In Abbildung 3-11 ist gezeigt wie man sich einen Teil des transienten Strompeaks vorstellen kann, der von einem sehr kleinen Schichtdickenbereich der Dicke s herrührt, der nach der Zeit τ bei einer Ätzrate α abgeätzt ist. Die Ladung durch das Suboxid wird in

⁵⁴ Als transienten Strompeak bezeichnet man die Auftragung des transienten Stromes über die Zeit.

⁵⁵ Eine weitere Bedingung ist natürlich, daß die Ätzrate konstant bleibt.

einem schmalen Zeitfenster freigesetzt. Die H-Terminierung benötigt längere Zeit, so daß deren Beitrag zur Peakform eher darin zu sehen ist, daß der hintere Bereich des Peaks etwas angehoben wird. Werden Ladungen freigesetzt, die unter verschiedenen dicken Oxidschichten saßen, so überlagern sich diese Teilpeaks und es ist davon auszugehen, daß auch im vorderen Bereich schon ein Teil der Ladung aus H-Terminierung stammt.

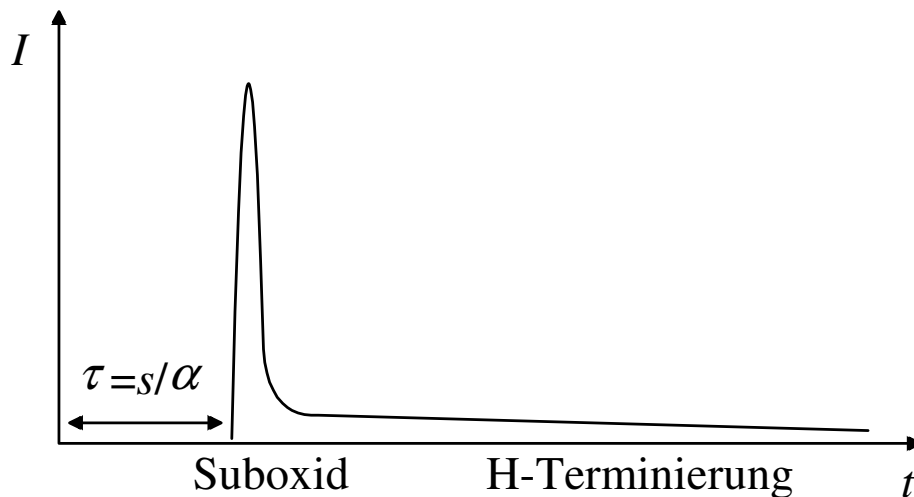


Abbildung 3-11: Strompeak eines sehr kleinen Schichtdickenbereiches. Viele solcher Strompeaks addieren sich zu dem gemessenen Transienten.

Die Größe eines transienten Strompeaks hängt auch mit der Wahl des Rücksprungpotentials zusammen. Beide Größen sind, wie später noch gezeigt werden wird, eng miteinander verknüpft.

Bei der Untersuchung der Kennlinie (u.a. der Oszillationen) wird dem Integral des transienten Stromes $Q = \int I dt$ über der Zeit, also der geflossenen Ladung, besondere Bedeutung zukommen.

3.4 Impedanzspektroskopie

3.4.1 Grundlegendes

Unter Impedanz versteht man den Wechselstromwiderstand eines elektrischen Systems [24]. Dieser kann sich erheblich von dem Gleichstromwiderstand unterscheiden. Ein Kondensator beispielsweise ist für Ströme hoher Frequenzen gut durchlässig, für Gleichstrom dagegen ist der Widerstand eines idealen Kondensators unendlich, da abgesehen von Lade- und Entladeströmen bei keiner Spannung⁵⁶ ein Strom fließt. Dieses Frequenzverhalten ist in der elektrischen Impedanz Z ausgedrückt.

Z wird als komplexe Größe dargestellt, wodurch Phasen- und Amplitudeninformationen korrekt beschrieben werden. Wie der ohmsche Widerstand ist sie das

⁵⁶ Bei sehr großen Spannungen allerdings wird das Dielektrikum des Kondensators natürlich durchschlagen (man sagt auch „durchbrechen“) und zu Stromleitung führen.

Verhältnis aus Spannung und Strom. Bei einer Sinusförmigen Modulation der Spannung mit der Frequenz ω gilt:

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp(i\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) \quad (3-2)$$

i ist die imaginäre Einheit und φ die Phasenverschiebung. Die Darstellung der Impedanz in dieser Gleichung ist die eines Zeigerdiagramms in der imaginären Ebene. Sie läßt sich nach der Euler-Formel

$$\exp(i\omega t) = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) \quad (3-3)$$

in reale und imaginäre Anteile aufteilen. Wird der negative Imaginärteil über den Realteil aufgetragen spricht man von einem Nyquist- oder Cole-Cole-Plot

Die Impedanz eines einfachen Kondensators ist $Z = -\frac{i}{\omega C}$. Daraus ist das eingangs beschriebene Frequenzverhalten für dieses Bauteil sofort ersichtlich. Der Betrag der Impedanz $\sqrt{ZZ^*}$ (Z^* ist die zu Z konjugiert komplexe Größe) ist für Gleichstrom ($\omega = 0$) unendlich. Ein einfacher ohmscher Widerstand dagegen verhält sich rein real, d.h. für jede Frequenz gilt $U = RI$. Der Wert der Kapazität C ist bei Kenntnis der Meßfrequenz sofort errechenbar. Das charakteristische Aussehen der Impedanz eines Kondensators für verschiedene Frequenzen, für die jeweils eine Messung notwendig ist, ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

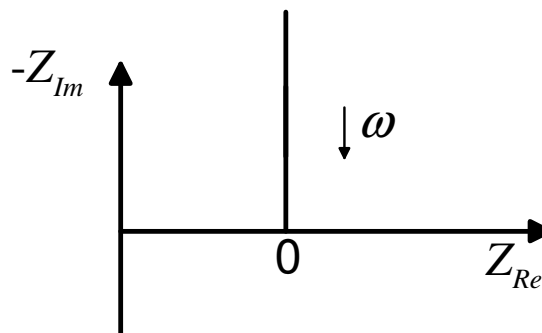


Abbildung 3-12: Nyquist-Plot eines Kondensators.

Bei der Impedanzspektroskopie werden elektrische Signale verschiedener Frequenz auf das zu untersuchende System aufgeprägt (Perturbanzsignal) und deren Antwort gemessen. Dies können sinusförmige Spannungsverläufe sein, die einen Strom hervorrufen, der dann gemessen wird oder eine Überlagerung verschiedener Sinussignale (s. Kapitel 3.4.2). Im Bereich der „linear response“, d.h. bei ausreichend kleiner Anregungsamplitude, wird die Antwort wieder eine Überlagerung von Sinus-Signalen mit den gleichen Frequenzen wie in der Perturbanz sein, allerdings im Allgemeinen mit unterschiedlichen Amplituden und Phasenverschiebungen. Diese Phasenverschiebung ist frequenzabhängig und ebenfalls aus der komplexen Darstellung zu entnehmen. Sie zeigt sich in dem Winkel zwischen der realen Achse und dem Vektor, der vom Koordinatenursprung zu dem betrachteten Punkt in der imaginären Ebene zeigt. Daraus folgt, daß für den hier beispielhaft besprochenen Kondensator bei niedrigen Frequenzen

das Antwortsignal erstens recht klein sein wird ($|Z|$ groß) und zweitens eine Phasenverschiebung von nahezu 90° haben wird⁵⁷.

Ziel der Impedanzspektroskopie ist die Charakterisierung elektrischer Systeme. Die wenigsten sind so einfach wie ein Kondensator sondern sind durch die Kombination einiger solcher einfacher Grundkomponenten wie Kondensator, Widerstand oder Spule zu einem sogenannten Ersatzschaltbild aufgebaut. Entsprechend sind die Impedanzspektren oft viel komplizierter als z.B. in Abbildung 3-12 gezeigt. Ein einfaches Berechnen der komplexen Widerstandswerte ist daher nicht möglich. Vielmehr müssen die Spektren gefittet werden, d.h. unter der Annahme eines wahrscheinlichen Ersatzschaltbildes werden die Einzelparameter so lange variiert und damit ein Spektrum simuliert bis die Form und Lage der Punkte des simulierten Spektrums mit denen des gemessenen möglichst gut übereinstimmt („least square fit“).

Ein auch im Verlaufe der Arbeit relevantes Ersatzschaltbild ist das in Abbildung 3-13 gezeigte. Es ist auch dann sinnvoll wenn es darum geht, Oxidschichten auf Halbleiteroberflächen darzustellen.

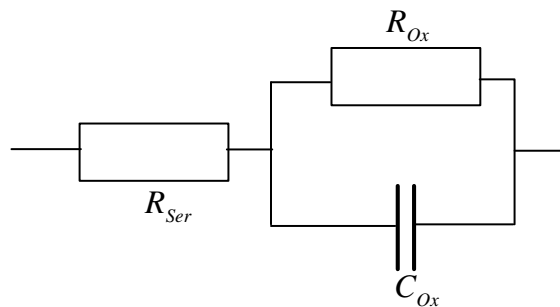


Abbildung 3-13: Ersatzschaltbild zur Auswertung der Impedanzdaten eines mit Oxid bedeckten Halbleiters.

Dabei ist R_{Ser} ein Serienwiderstand im System, der die ohmschen Verluste im Elektrolyten und Halbleiter beschreibt. R_{Ox} und C_{Ox} charakterisieren die Oxidschicht. C_{Ox} beschreibt dabei das Oxid als Isolator (mit der Schichtdicke $\langle s \rangle$). R_{Ox} trägt der Tatsache Rechnung, daß das Oxid offenbar kein perfekter Isolator ist, denn sonst könnte kein Gleichstrom fließen.

Der Parallelwiderstand wird üblicherweise Transferwiderstand genannt und beinhaltet alle Prozesse, die für eine elektrochemische Reaktion der Grenzfläche notwendig sind. Bei Reaktionen durch eine geschlossene Oxidschicht ist der ratenbestimmende Prozeß der Ladungstransport durch die Oxidschicht, weshalb der Begriff R_{Ox} gerechtfertigt ist.

Der Nyquist-Plot eines solchen Ersatzschaltbildes ist im Idealfall ein um R_{Ser} verschobener Halbkreis, der so in der imaginären Ebene liegt, daß er zu positiven Werten, im Nyquist-Plot also nach unten hin, offen ist (s. Abbildung 3-14). Ströme bei hohen Frequenzen werden durch den parallelgeschalteten Widerstand R_{Ox} nicht behindert und fließen durch den Kondensator C_{Ox} . Lediglich der Serienwiderstand R_{Ser} ist für sie relevant.

⁵⁷ Genau 90° wird nur dann erreicht wenn der Serienwiderstand 0 ist oder im Grenzfall unendlicher Frequenz. Die Amplitude des Antwortsignals wird dann aber unendlich sein.

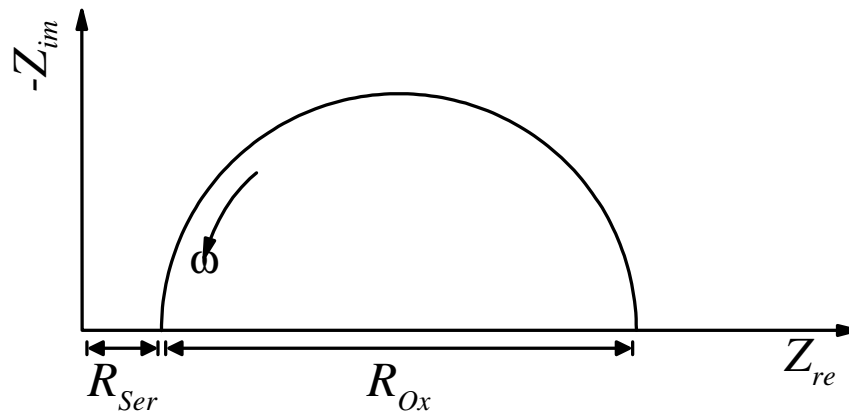


Abbildung 3-14: Nyquist-Plot des Ersatzschaltbildes in Abbildung 3-13 im Idealfall.

Damit Impedanzspektren wie oben beschrieben analysiert werden können, müssen verschiedene Kriterien erfüllt sein:

- Stabilität
- Kausalität
- Zeitinvarianz
- Linearität

Stabilität bedeutet, daß das zu messende System durch die Messung nicht verändert wird, also z.B. nicht zu schwingen anfängt oder durch das Signal sogar zerstört wird. Unter Kausalität versteht man, daß die Antwort nur durch das Perturbanzsignal hervorgerufen wird. Im Antwortsignal dürfen also keine Frequenzen auftreten, die nicht auch in dem Perturbanzsignal enthalten waren. Zeitinvarianz bedeutet, daß sich das zu messende System während der Dauer der Messung nicht ändert. Es muß sich also entweder im Gleichgewicht befinden oder sich nur so langsam ändern, daß dies während der Meßzeit vernachlässigt werden kann. Linearität heißt, daß das System für die Größe des gewählten Perturbanzsignals lineares Verhalten zeigt. Am Beispiel einer Diodenkennlinie ist die Relevanz der Linearität gut zu demonstrieren (s. Abbildung 3-15).

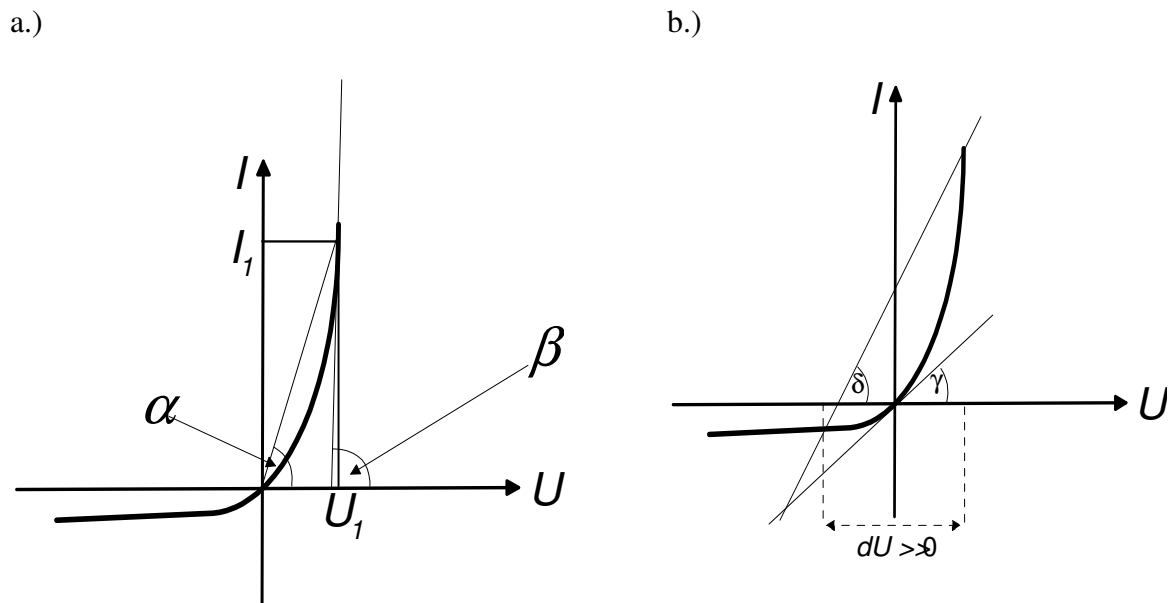


Abbildung 3-15: Zur Rolle der Linearität am Beispiel einer Diodenkennlinie. Erklärung im Text.

Wenn man den differentiellen Widerstand $R_{diff} = \frac{dU}{dI}$ der Kennlinie bei einer Spannung von U_1 messen möchte, so ist es der Kennlinienform wegen nicht möglich, einfach U_1/I_1 zu rechnen. Der differentielle Widerstand R_{diff} wird nicht durch den Winkel α beschrieben, sondern durch den Winkel β , der durch die Steigung der Tangenten an der Stelle U_1 bestimmt wird:

$$R_{diff} = \sin \beta = \frac{dU}{dI} \quad (3-4)$$

Aus ähnlichen Gründen ist die Messung des differentiellen Widerstandes (z.B. an der Stelle $U = 0V$) nicht mit großen dU korrekt meßbar. Es ist aus Abbildung 3-15 b.) sofort ersichtlich, daß der Winkel für große Spannungsdifferenzen (δ) ein anderer ist als für kleine (γ). $\sin \gamma$ beschreibt den Widerstand für infinitesimal kleine dU . Linearität heißt also, daß sich die Steigung der Kurve durch das dU und daraus resultierende dI hinreichend gut an die tatsächliche Steigung annähern läßt⁵⁸. Daher sollten bei der Impedanzmessung Perturbanzsignale (dU bzw. dI) verwendet werden, die so klein wie möglich sind. Andererseits müssen sie groß genug sein, um ein rauscharmes, auswertbares Antwortsignal zu bekommen.

Aus der Ungleichheit von α und β folgt demnach die Motivation für differentielle Widerstandsmessungen, aus der Ungleichheit von δ und γ die Notwendigkeit für kleine Perturbanzsignale während dieser Messungen. Nur bei rein ohmschen Kennlinien gilt

⁵⁸ Bei ohmschen Widerständen ist dies natürlich ohnehin gegeben (vgl. Abbildung 2-7).

$\alpha = \beta = \gamma = \delta$ und Impedanzmessungen sind demnach nicht notwendig, aber könnten mit beliebig großem Perturbanzsignal erfolgen.

3.4.2 FFT-Impedanzspektroskopie

Bei herkömmlichen Impedanzmessungen wird das Spektrum aufgenommen, indem die Frequenzen nacheinander durchgemessen werden. Dadurch ergeben sich – besonders wenn kleine Frequenzen gemessen werden – lange Meßzeiten. Das stellt zwangsweise eine hohe Anforderung an die Zeitinvarianz, die nicht immer realisierbar ist. Gerade die hier untersuchten Vorgänge wie Porenätzung oder elektrochemische Oszillationen sind naturgemäß nicht zeitinvariant. Will man solche Effekte also untersuchen, dürfen die Meßzeiten nicht zu lang sein. Dadurch scheidet herkömmliche Impedanzspektroskopie als Untersuchungsmethode aus.

Abhilfe schaffen kann hier die FFT⁵⁹-Impedanzspektroskopie [25 - 27]. Bei dieser Meßmethode werden alle Perturbanzsignal-Frequenzen gleichzeitig mit derselben Amplitude⁶⁰ auf das System gegeben. In der Antwort sind dieselben Frequenzen enthalten, wenn auch natürlich meistens phasenverschoben und mit untereinander unterschiedlicher Amplitude. Der FFT-Algorithmus trennt die Frequenzen wieder, d.h. er berechnet aus der Zeit-Intensitäts-Kurve das Spektrum:

$$F_I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3-5)$$

Analoges gilt für ein Spannungssignal (also $U(t) \rightarrow F_U(\omega)$). Nach dieser Transformation kann die Impedanz als Funktion der Frequenz ausgerechnet werden:

$$Z(\omega) = \frac{F_U(\omega)}{F_I(\omega)} \quad (3-6)$$

Die Messung mit der FFT-Impedanzspektroskopie hat den Vorteil, daß die Daten validiert werden können [28, 29], indem man die Frequenzspektren von Perturbanz- und Antwortsignal miteinander vergleicht. Es dürfen aufgrund der Kausalität keine anderen als die Frequenzen des Perturbanzsignals in der Antwort sein. Messungen, die durch Rauschen, Nichtlinearitäten oder Systemdrift⁶¹ korrumpiert sind, können so identifiziert werden.

⁵⁹ FFT steht für **F**ast **F**ourier **T**ransform und überführt ein Meßsignal aus der Zeit- in die Frequenzdomäne.

⁶⁰ In der Realität reicht die Leistung der Potentiostaten nicht aus, um auch die hohen Frequenzen (>10 kHz) mit voller Amplitude auf das System zu geben. Das wird aber bei der Meßauswertung entsprechend berücksichtigt.

⁶¹ Dazu kommt es, wenn sich das System während der Meßdauer verändert. Die Zeitinvarianz ist dann verletzt und neue Frequenzen treten besonders im unteren Bereich des Spektrums auf.

Kapitel 4 : Messungen am Si-HF-Kontakt

Das grundsätzliche Aussehen der Kennlinie in wäßrigem HF-haltigen Elektrolyt ist in Kapitel 2.2.3 schon gezeigt worden. In diesem Abschnitt sollen nun mögliche Gründe für die Gestalt dieser Kurve diskutiert werden und es soll demonstriert werden, daß sie durch Änderungen der physikalischen Prozesse entlang der Spannungsachse motiviert ist.

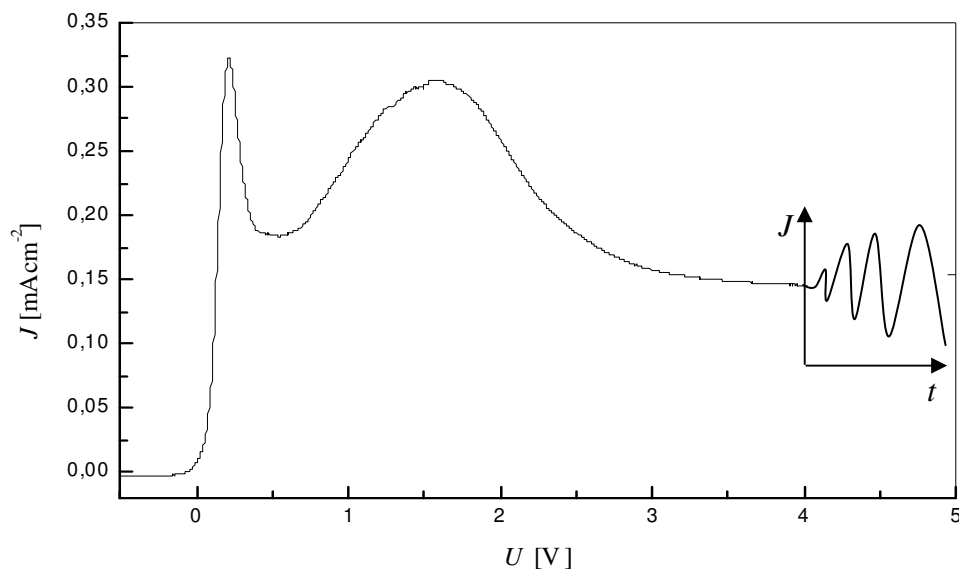


Abbildung 4-1: Typische Kennlinie einer Si-Elektrode in wäßrigem HF-Elektrolyt (0,05 w%)

In Abbildung 4-1 sind deutlich zwei Peaks erkennbar. Der erste ist der sogenannte PSL-Peak⁶², der zweite wird I_{ox} -Peak genannt. Nicht alle HF-haltige Elektrolyten zeigen diese Peaks. In organischen Elektrolyten, die oxidierend wirken und zur Herstellung von PSL-Schichten geeignet sind, treten diese Maxima jedoch auf (s. Abbildung 4-2).

⁶² PSL steht für „Porous Surface Layer“ und beschreibt, daß die Elektrode in diesem Bereich eine poröse Oberfläche ausbildet.

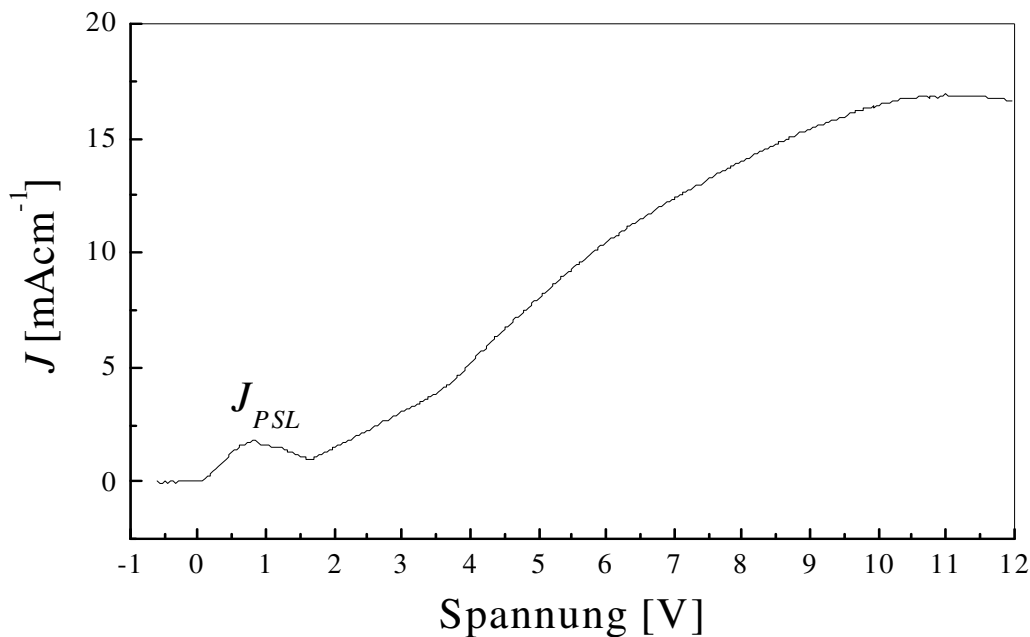


Abbildung 4-2: Kennlinie von Silizium in Formamid. Zum Ansetzen der Lösung wurde nicht die handelsübliche 48% HF H₂O gelöst, sondern 70%ige HF auf Pyridinbasis verwendet, um oxidierende Effekte durch Wasser auszuschließen. Zusätzlich wurde der Elektrolyt mit N₂ gespült.

Die Stromhöhe und insbesondere die relative Höhe von I_{PSL} sind, wie später gezeigt werden wird, von der Meßgeschwindigkeit und der HF-Konzentration des Elektrolyten abhängig. Aber auch weniger offensichtliche Parameter wie die Art und die Konzentration von Alkalimetallionen in der Lösung spielt eine Rolle [30], was besonders im Hinblick auf die Zugabe von Leitsalz beachtet werden muß, wenn es um den Vergleich von Meßergebnissen geht. Im hinteren Bereich der Kennlinie (also bei höheren Spannungen) kommt es außerdem zu Oszillationen im Strom. In diesem Bereich soll auch die Beschreibung der physikalischen Prozesse entlang der Kennlinie beginnen.

4.1 Oszillationen im Si-HF-System

Es können sowohl Oszillationen des Stromes bei konstanter Spannung als auch solche der Spannung bei konstantem Strom auftreten.

4.1.1 Experimente zu Stromoszillationen

Makroskopisch sichtbare⁶³ Stromoszillationen treten bei hohen Spannungen jenseits des I_{Ox} -Peaks auf. Sie können gedämpft oder ungedämpft sein, und – abhängig von der HF-Konzentration des Elektrolyten – unterschiedliche Amplitude und Frequenz aufweisen. In Abbildung 4-3 ist die Messung einer gedämpften Oszillation dargestellt.

⁶³ Im Hinblick auf noch zu diskutierende Ergebnisse ist diese Einschränkung sinnvoll.

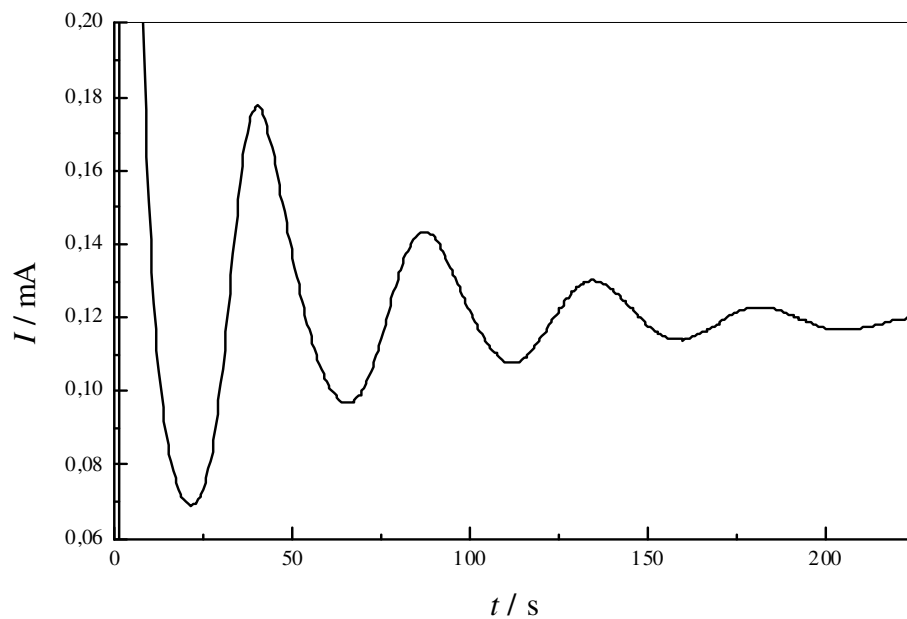


Abbildung 4-3: Gedämpfte Stromoszillationen in verdünnten (0,05 w% HF) Elektrolyten bei 3,5 V

Die Untersuchungsmethoden für die Oszillationen kann man in drei Kategorien unterteilen:

1. rein deskriptiv: Form, Frequenz und Dämpfung der Oszillationen
2. in situ: FFT-Impedanzspektroskopie, FT-IR-Spektrometrie, AFM-Messungen
3. ex situ: Rücksprungexperimente

Deskriptive Untersuchung: Auf die Form der Oszillationspeaks ist in Kapitel 2.4 schon eingegangen worden. Abbildung 4-4 zeigt das Verhalten zweier weiterer direkt aus den Oszillationskurven ablesbarer Parameter, nämlich der Periodendauer T und der Abklingzeit τ . Die Abklingzeit ist die Zeit, in der die Amplitude auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen ist.

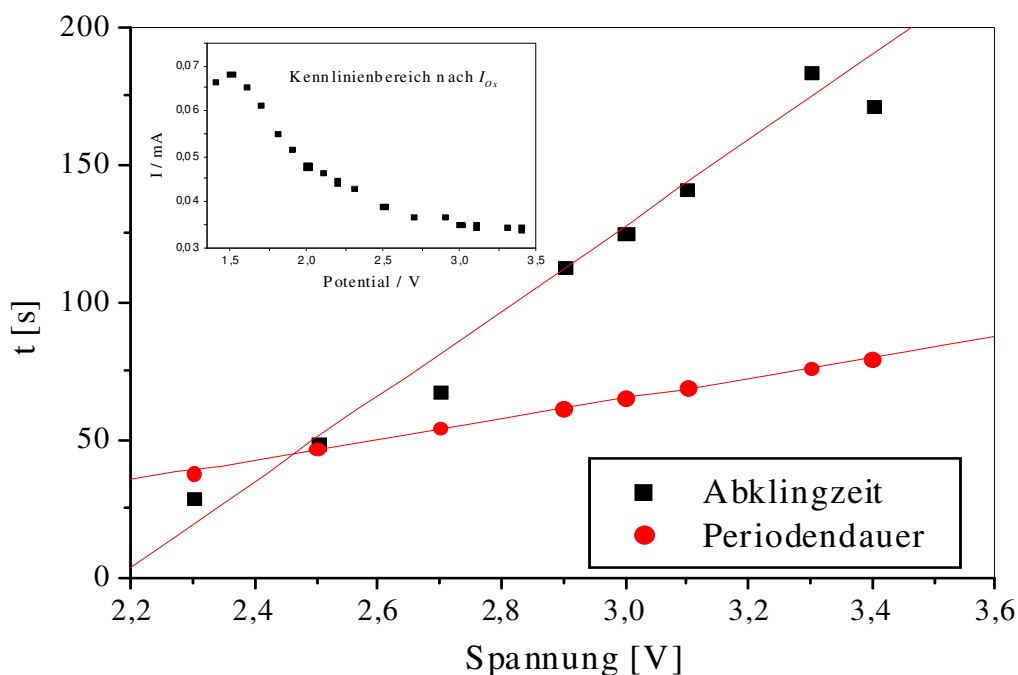


Abbildung 4-4: Periodendauer und Abklingzeit gedämpfter Schwingungen gegen die Spannung aufgetragen. (Anders als bei den meisten anderen Experimenten in diesem Kapitel betrug die Elektrolytkonzentration in diesem Fall 0,025 w% HF)

Wenn man eine Oszillationskurve, wie sie in Abbildung 4-3 gezeigt ist, logarithmisch aufträgt (und vorher den Mittelwert subtrahiert), liegen die Maxima auf einer Geraden. Das heißt also, daß die gedämpfte Oszillation $y'(t)$ einem exponentiellen Dämpfungsgesetz gehorcht:

$$y'(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)y(t) \quad (4-1)$$

Die Stärke der Dämpfung ist also in dem Faktor $1/\tau$ enthalten. Dies kann man für verschiedene Spannungen durchführen und das Ergebnis ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß zwischen Abklingzeit und Spannung ein linearer Zusammenhang besteht. Je größer also die Spannung ist, desto geringer ist die Dämpfung.

Dieses Meßergebnis wird ebenfalls durch Simulationen bestätigt, denen das in Kapitel 2.4 vorgestellte Oszillationsmodell zugrunde liegt. In Einklang mit diesem Modell verringert sich die Periodendauer mit zunehmender Temperatur (s. Abbildung 4-5). Eine höhere Temperatur wirkt ähnlich wie eine höhere Konzentration, da die Chemie unter solchen Bedingungen einer für die Reaktion günstigeren Kinetik unterliegt.

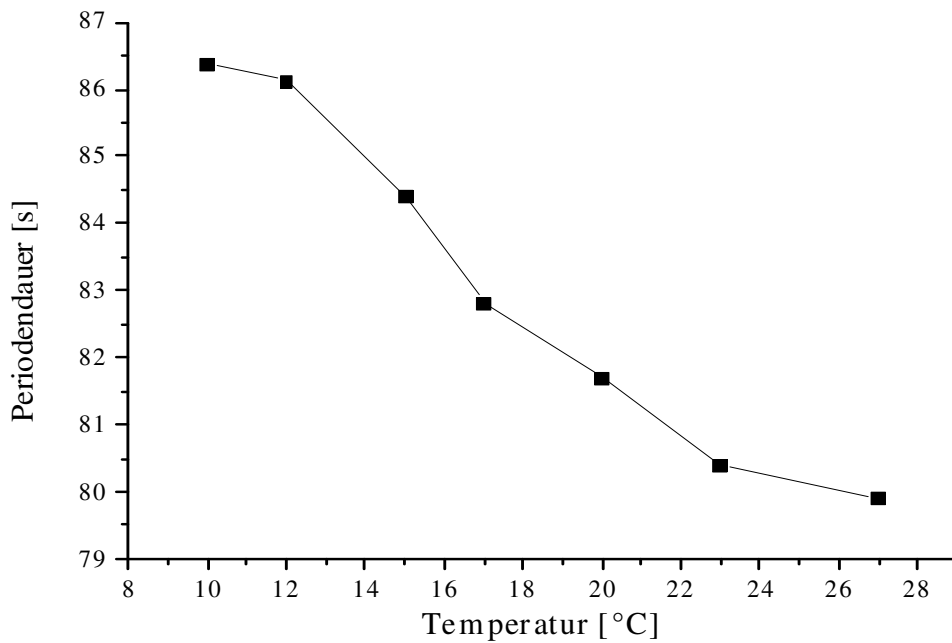


Abbildung 4-5: Abhängigkeit der Periodendauer von der Temperatur.

Die Dämpfung dagegen ist zumindest in dem hier untersuchten Bereich nicht von der Temperatur abhängig. An den fast parallelen Geraden in Abbildung 4-6 erkennt man, daß die Stromdifferenzen zwischen benachbarten Oszillationsmaxima sich weitgehend konstant über die Temperatur verhalten.

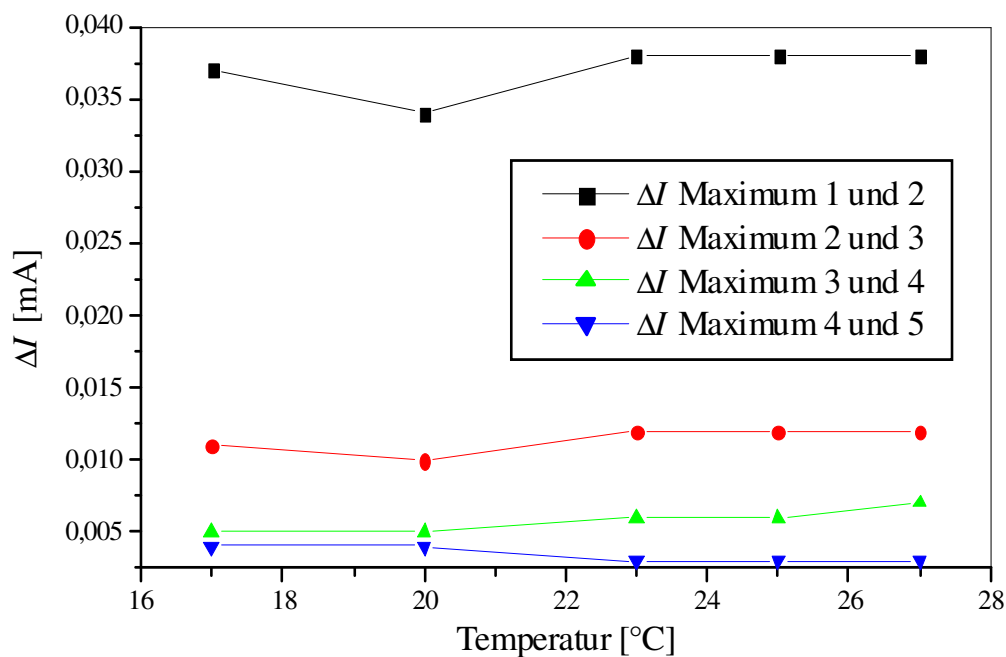


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Dämpfung, i.e. der Differenz der Oszillationsmaxima der Peaks von der Temperatur.

Die Abbildung 4-7 soll das Verständnis von Abbildung 4-6 erleichtern:

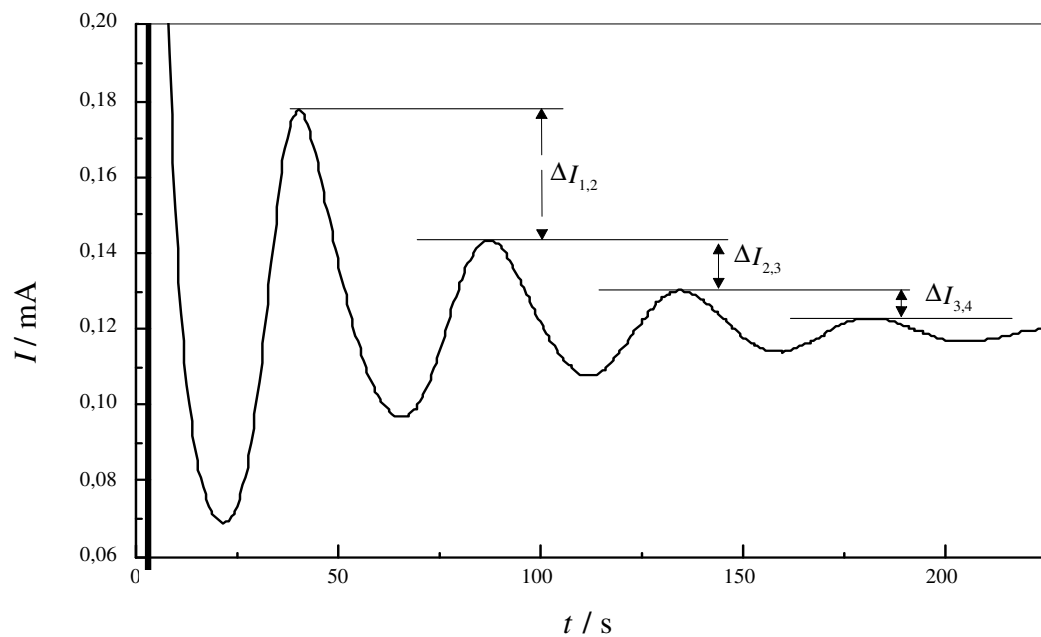


Abbildung 4-7: Zur Erklärung von Abbildung 4-6. Solche Differenzenfolgen, wie sie hier dargestellt sind, sind dort für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen.

Die Konstanz der absoluten Unterschiede in den Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen heißt aber nicht, daß die tatsächliche Stromstärke der Maxima konstant ist. Mit höherer Temperatur steigt erwartungsgemäß auch die Stromstärke, wie Abbildung 4-8 zeigt.

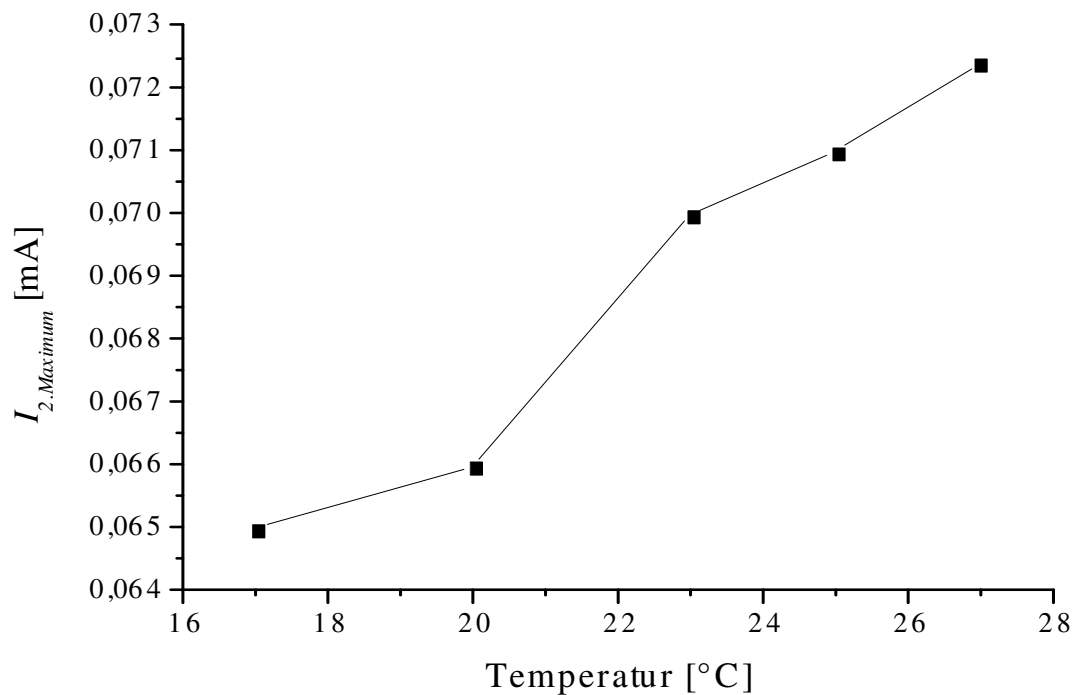


Abbildung 4-8: Stromstärke des zweiten Oszillationsmaximums gegenüber der Temperatur.

Als Deutung der Beobachtungen bezüglich der Abklingzeit bietet sich davon ausgehend nun als Ergänzung die laterale Vergrößerung der Domänen⁶⁴ mit steigender Spannung an. Diese Vergrößerung ist ebenfalls durch Simulationsergebnisse gut belegbar.

Gelegentlich sind auch Phänomene in den Oszillationen beobachtet worden, die Schwebungen sehr ähnlich sind. Ihr Auftreten ist nicht vorhersagbar und wird möglicherweise von experimentell nicht einstellbaren Parametern bestimmt. Abbildung 4-9 zeigt einen solchen Fall.

⁶⁴ Also nicht nur der einzelnen Oxid-Bumps, deren Größe mit der Dicke natürlich auch lateral zunimmt.

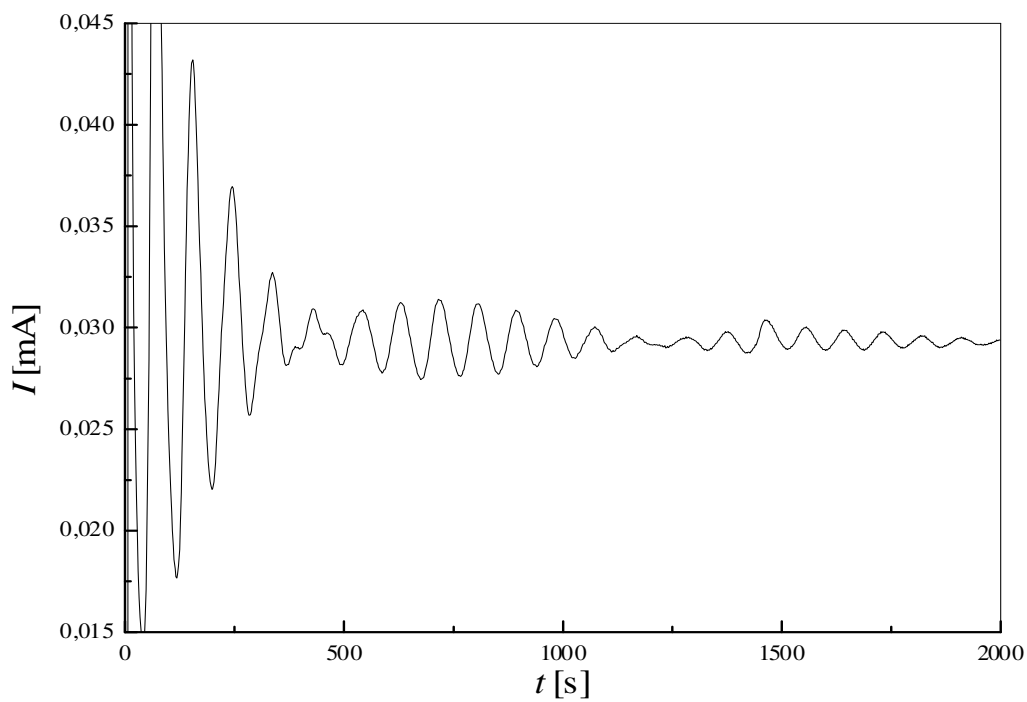


Abbildung 4-9: Stromoszillationen mit veränderlicher Amplitude und „Störungen“.

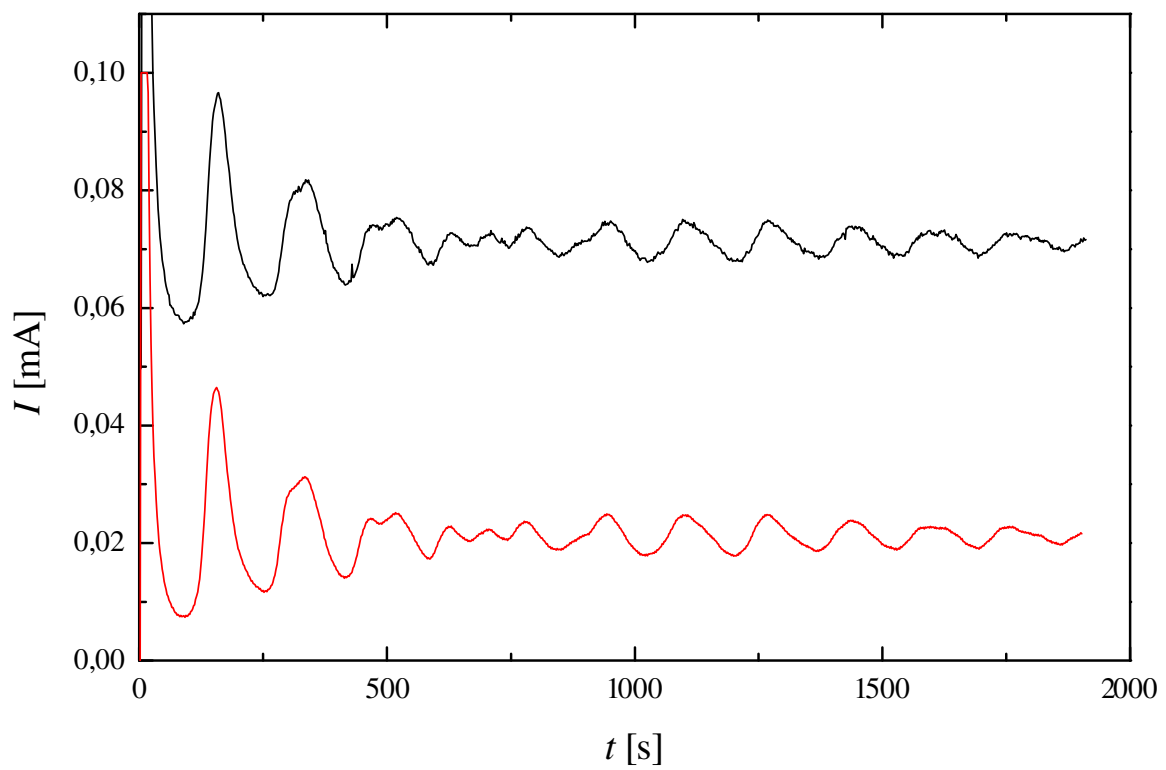


Abbildung 4-10: Oszillationen bei 4,5 V in verdünntem Elektrolyten (0,05 w% HF). Die obere Kurve wurde gegenüber der unteren zum besseren Vergleich um 0,05 mA verschoben dargestellt.

In Abbildung 4-10 werden zwei aufeinander folgende Messungen miteinander verglichen. Es ist erkennbar, daß es sich bei der offensichtlichen Störung in den sonst regelmäßigen Oszillationen nicht um einen bloßen Meßfehler oder Zufall handelt, weil sie sowohl in der Form als auch in der Stärke sehr reproduzierbar auftrat.

Es handelt sich hierbei nicht um eine Schwebung im klassischen Sinn, denn dazu müßten zwei sehr ähnliche Frequenzen (ω und $\omega+\varepsilon$) überlagert sein und die Schwingung müßte mit ω regelmäßig ablaufen während die Amplitudenänderung mit $\varepsilon/2$ oszilliert [31]. In diesem Fall jedoch treten zudem noch Verformungen und Unregelmäßigkeiten auf. Der zweite Oszillationspeak beispielsweise ist verformt und der dritte eher ein Doppelpeak, wobei beide Maxima nicht um eine Periodendauer der Grundschwingung auseinander liegen.

In-situ Untersuchungen der Oszillationen: In dieser Arbeit wurde die Impedanzspektroskopie als in-situ Methode zur Untersuchung der Oszillationen verwendet. Da sich das System während der Oszillationen ständig ändert, war es wegen der notwendigerweise kurzen Meßzeiten besonders vorteilhaft, daß der Meßaufbau ein FFT-Impedanzspektrometer umfaßte. Die gemessenen Nyquist-Plots wurden nach einem Ersatzschaltbild ausgewertet, das aus einem seriellen Widerstand R_{Ser} und einer Parallelschaltung aus Widerstand R_{Ox} und Kondensator C_{Ox} besteht (s. Abbildung 3-13).

Die real gemessenen Impedanzen sehen allerdings selten so ideal aus wie Abbildung 3-14. Meist beinhaltet der meßbare Frequenzbereich nur Daten, die einen Teil des Halbkreises abdecken. Durch einen „least square Fit“ können aber auch daraus Daten für die Parameter R_{Ser} , R_{Ox} und C_{Ox} gewonnen werden⁶⁵. Ergebnisse für Impedanzmessungen während der Oszillationen sind in Abbildung 4-11 gezeigt, wobei R_{Ser} kaum Änderungen zeigt und daher in der Abbildung nicht berücksichtigt ist.

⁶⁵ Es wurde für alle in Kapitel 4 durchgeführten Impedanzmessungen das Programm „ZSIM“ von McDonald verwendet.

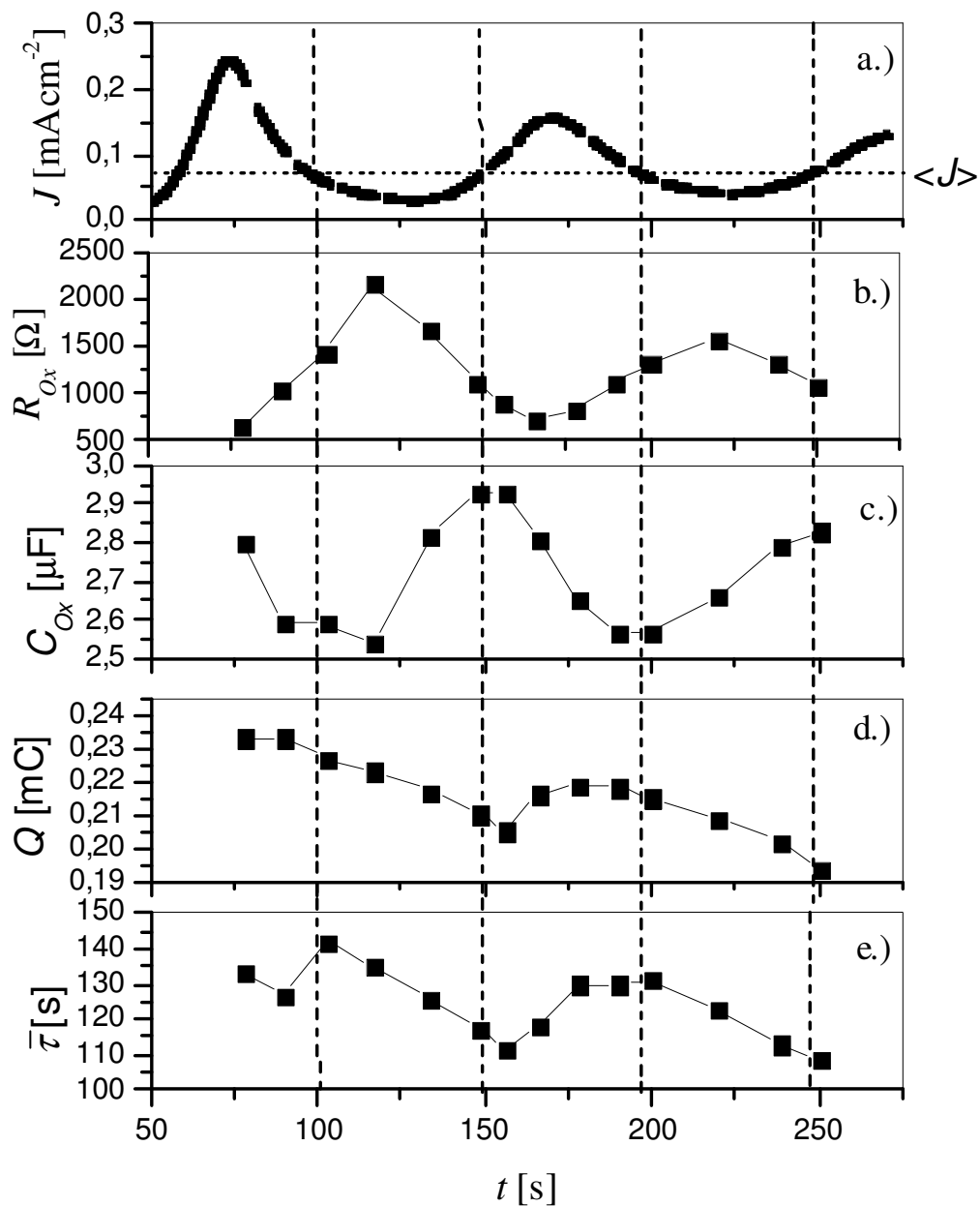


Abbildung 4-11: Aus Impedanzmessungen gewonnene Daten für die Oxidschicht (b.), c.). Die zugehörige Oszillationskurve bei einer Spannung von 4 V ist oben dargestellt (a.) und weist zu den Zeiten Lücken auf, zu denen Impedanzen gemessen wurden. Im unteren Teil der Grafik ist die Lage der Transientenschwerpunkte $\bar{\tau}$ auf der Zeitachse t aufgetragen (e.) und darüber (d.) die während der Auflösung des Suboxides geflossene Ladung Q . (Die letzten beiden Teilbilder haben nichts mit Impedanzmessungen zu tun und werden später besprochen.) Die Messungen erfolgten auf einer Probenfläche von $0,38 \text{ cm}^2$.

Die Minima im Widerstand fallen mit den Maxima der Stromkurve zusammen, Widerstandsmaxima mit Minima im Strom. Die Minima und Maxima der Kapazitätskurve liegen dagegen eher in der Nähe der Wendepunkte der Stromkurve. (Maximum auf dem ansteigenden, Minimum auf dem abfallenden Teil der Stromkurve.)

In-situ AFM-Messungen sind nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden, sondern von O. Nast et. al. [32] und zeigen erstmals direkt gemessene Karten der

Oberfläche. Dabei ist belegt worden, daß die Oberfläche während der Oszillationen periodischen Veränderungen unterworfen ist. Die Rauigkeit der Si-Probe zeigt an den ansteigenden Flanken der Stromoszillationskurve ein Maximum.

Es wurden auch in-situ infrarotspektroskopische Messungen von einigen Forschergruppen durchgeführt [32, 33] und zeigen ebenfalls periodische Änderungen in der Oxidschichtdicke sowie der Oxidqualität.

Ex-situ Untersuchungen der Stromoszillationen: Bei ex-situ Experimenten wird die Oszillation in der zu untersuchenden Phase unterbrochen und das Siliziumstück dann weiter analysiert. Da allerdings die Oxidschicht in dem Elektrolyten nicht stabil ist und sich schon während der Zeit, die zum Ausbauen der Probe benötigt wird, auflöst, sind direkte Untersuchungen (z.B. am TEM) nicht möglich. Es wurde zwar probiert, wengleich auch nicht im Rahmen dieser Arbeit, führte aber zu keinem Ergebnis.

In Kapitel 3.3 wurden die Rücksprungexperimente als Meßmethode beschrieben, die auch bei der Untersuchung der Oszillationen Anwendung fand. Bevor Ergebnisse gezeigt werden, die diese Technik angewendet auf Oszillationen lieferte, sollen Messungen gezeigt werden, die die Methode an sich betreffen.

Bei der Messung der Transienten hält man die Spannung fest und beobachtet den Strom. Umgekehrt kann man aber auch die Spannung messen und den im äußeren Stromkreis fließenden Strom dadurch auf 0 festsetzen, daß man den Stromkreis einfach öffnet⁶⁶. Messungen eines transienten Strompeaks und eines zeitlichen U_{OC} -Verlaufes sind in Abbildung 4-12 zur Veranschaulichung miteinander verglichen. Die Messung zeigt u.a., daß es nicht ein einziges „Open Circuit“ Potential als feste Größe gibt, sondern daß es von den jeweiligen Verhältnissen an der Grenzfläche abhängt, die ihrerseits zeitabhängig sein können.

⁶⁶ Daher stammt auch die zuvor eingeführte Bezeichnung „Open Circuit Potential“.

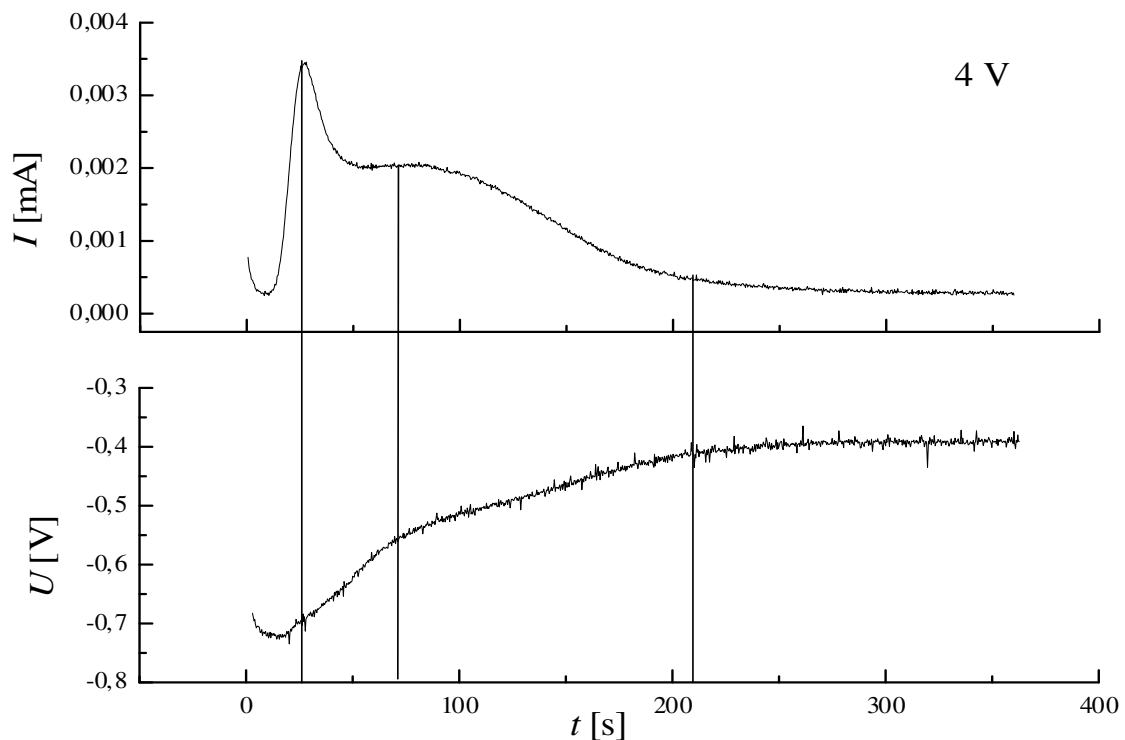


Abbildung 4-12: Transienter Strom (oben) und U_{OC} (unten) über die Zeit aufgetragen. Die Messungen fanden nach einem Rücksprung (bzw. öffnen des Stromkreises) nach einer Polarisierung der Siliziumprobe mit 4 V statt.

Es ist erkennbar und auch nicht überraschend, daß beide Kurven nicht völlig unabhängig sind. Markante Punkte des Strompeaks lassen sich auch in der Spannungskurve wiederfinden. Es ist zu sehen, daß das erste Auftreten von oxidfreien Bereichen die „Open Circuit“-Spannung recht deutlich ändert. Die Steigung in diesem Bereich ist verhältnismäßig groß.

Die senkrechten Striche in Abbildung 4-12 sollen dabei der Orientierung dienen. Es sei aber angemerkt, daß die Zeitskalen aus meßtechnischen Gründen⁶⁷ nicht völlig übereinstimmen. Die U_{OC} -Kurve müßte eigentlich noch etwas nach rechts verschoben sein.

Außerdem ist die Höhe (bzw. der Flächeninhalt) der Transienten von der Wahl des Rücksprungpotentials abhängig. In Abbildung 4-13 ist das Integral der Transienten über die Rücksprungspannung aufgetragen. Diese Kurve ist hilfreich wenn Rücksprungexperimente miteinander verglichen werden sollen, deren Rücksprungspannung nicht die gleiche war.

⁶⁷ Die Messung des Transienten konnte vom Meßprogramm aus einfach vorgenommen werden. Die Spannung U_{OC} hingegen konnte jeweils erst gemessen werden, nachdem der dazu nötige Modus manuell aufgerufen und die Messung per Hand gestartet worden war. Die Ungenauigkeit ist allerdings im Sekundenbereich zu sehen.

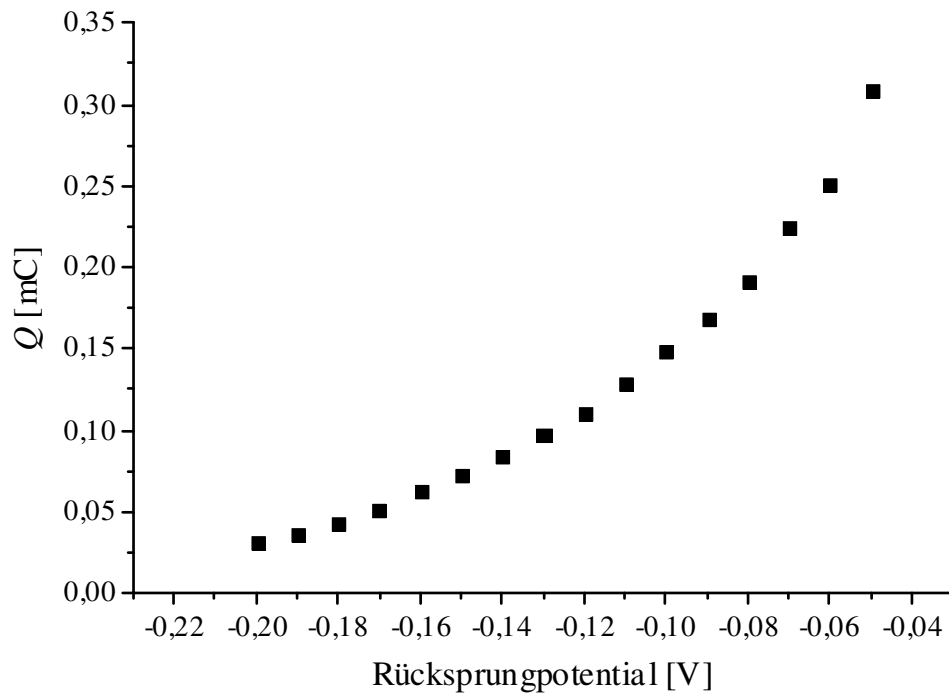


Abbildung 4-13: Transientenpeakladung in Abhängigkeit vom Rücksprungpotential. Dabei wurde jeweils von gleichen Bedingungen gestartet.

Weiterhin sind Impedanzen während der Aufzeichnung eines Stromtransienten gemessen worden, nachdem die Probe zuvor potentiostatisch so polarisiert wurde, daß Oszillationen auftraten. Das Ergebnis wird in Abbildung 4-14 veranschaulicht.

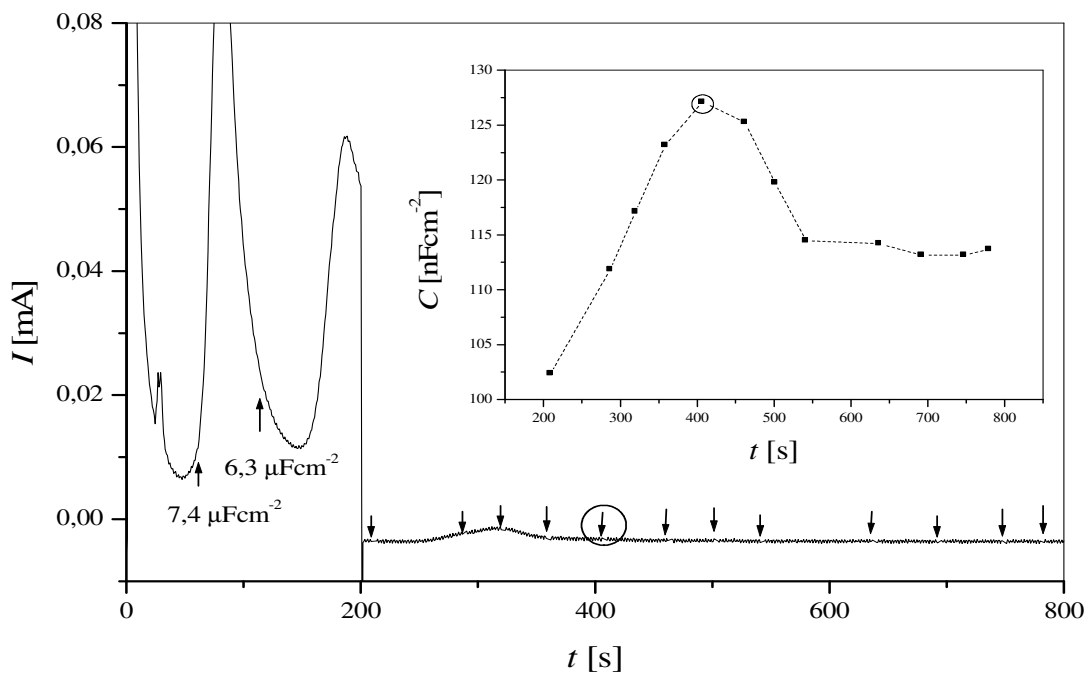


Abbildung 4-14: Zur Impedanzmessung an Stromtransienten.

Dargestellt ist die Stromoszillation, die bei etwa 200 s mit einem Rücksprungexperiment abgebrochen wurde. Ab diesem Zeitpunkt wird der transiente Strompeak gemessen. Die Pfeile markieren Zeiten, zu denen Impedanzmessungen durchgeführt wurden. Die Impedanzmessungen wurden nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3-13 gefittet und die daraus erhaltene Kapazität über die Zeit aufgetragen. Dies ist in dem eingesetzten Bild oben rechts gezeigt. Zunächst einmal fällt auf, daß die Kapazitäten um etwa zwei Größenordnungen unter denen liegen, die zu Messungen gehören, die während der Oszillationen aufgenommen wurden. Um zu verstehen woher so ein Ergebnis herrühren könnte, muß man sich der Tatsache erinnern, daß in einer Reihenschaltung von Kapazitäten immer die kleinste Kapazität das Verhalten der Gesamtkapazität bestimmt. Da, wie auch Abbildung 4-11 zeigt, ein Kapazitätswert im μFcm^{-2} -Bereich ein typischer Wert für ein anodisches Oxid unter diesen Bedingungen ist, bleibt nur der Schluß, daß die durch Impedanzmessungen während der transienten Strompeaks erhaltenen Kapazitäten nicht die des Oxides sind. Wozu gehören sie dann? Es muß nach dem Rücksprung ein Effekt eintreten, der eine noch kleinere Kapazität als das Oxid bedingt. Dies kann eigentlich nur die Raumladungszone sein, denn kurz nach dem Rücksprung ist das Oxid noch vorhanden und die Elektrolytdoppelschichten sollten ebenfalls unverändert sein.⁶⁸ Was bleibt, ist eine Raumladungszone im Halbleiter, die während der Oszillationen wegen der anodischen Spannung so schmal war, daß sie ihrer hohen Kapazität wegen bei den Impedanzmessungen am Oxid keine Rolle gespielt hat. Nun jedoch ist sie wesentlich breiter und damit der kapazitätsbestimmende Faktor im Gesamtsystem. Mit dem Wegätzen des Oxides wird die Raumladungszone erst etwas dünner, was an dem Anstieg zu sehen ist. Ist das Oxid komplett aufgelöst, ist das

⁶⁸ Zudem ist dem Elektrolyten noch Leitsalz beigemischt, um eben solche Doppelschichten schmal zu halten, wodurch sie eine so hohe Kapazität haben, so daß sie auch die Impedanzmessungen am Oxid nicht beeinträchtigen.

Maximum der Kapazität erreicht. (In Abbildung 4-14 ist dieser Punkt durch einen Kreis markiert.) Danach wird die Oberfläche nur noch wasserstoffterminiert. Dabei wird die Raumladungszone wieder breiter, man spricht auch vom „Ausheilen“ der RLZ. Schließlich wird bei etwa 113 nFcm^{-2} ein relativ konstanter Wert erreicht, der offenbar das Ende des Terminierungsprozesses anzeigt und damit auch die eigentliche Grenze des transienten Strompeaks.

Anzumerken ist die gute Übereinstimmung der Kapazitätskurve mit ähnlichen Messungen von Serre [34], wobei aber die relativen Positionen von Kapazitätsverlauf und transientem Strompeak auf der Zeitachse andere sind. Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Messung liegt der Vorteil in der Verwendung eines FFT-Impedanzspektrometers, das gerade was die zeitliche Auflösung angeht, genauere Daten liefert.

Dafür, daß während der Transientenmessung tatsächlich die Kapazität der Raumladungszone gemessen wurde, spricht auch eine Abschätzung der zu erwartenden Größenordnung der Kapazität in der RLZ. Für die Ausdehnung d der Raumladungszone gilt die aus Kapitel 2.2.1 bekannte Gleichung:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(U_{bi} \pm U)}{eN_d}}$$

Für N_D kann für ein $10 \Omega\text{cm}$ -Material ein Wert von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ angenommen werden [3]. Mit einem „Built-in-Potential“ von $0,7 \text{ V}$ folgt schließlich eine Raumladungszonenweite von etwa $0,4 \mu\text{m}$. Setzt man diese Zahl für d in die Gleichung für die differentielle Kapazität ein (s. Gleichung 2-7), so ergibt sich eine Kapazität von um die 30 nFcm^{-2} , was recht nahe an dem tatsächlich gemessenen Wert liegt. Daß der Wert sogar niedriger ist, läßt, da in einer Serienschaltung von Kapazitäten immer die kleinste gemessen wird, außerdem den Schluß zu, daß hier nichts anderes als die Kapazität der RLZ gemessen wurde. Allerdings ist die RLZ nicht über die gesamte Kontaktfläche hinweg glatt, d.h. sie hat unterschiedliche Ausdehnungen. Zudem ist dieses Ergebnis ein weiterer Hinweis darauf, daß die oben gemachte Annahme, daß die Wasserstoffterminierung auf einer längeren Zeitskala abläuft, zutrifft und unterstützt auch die Photolumineszenzmessungen [23].

Führt man die in Kapitel 3.3 beschriebenen Rücksprungexperimente nun während der Oszillationen zu verschiedenen Phasen aus, so erhält man Informationen über die Oxidschicht zu diesen Zeitpunkten. Als Beispiel für so ein Experiment diene Abbildung 4-15.

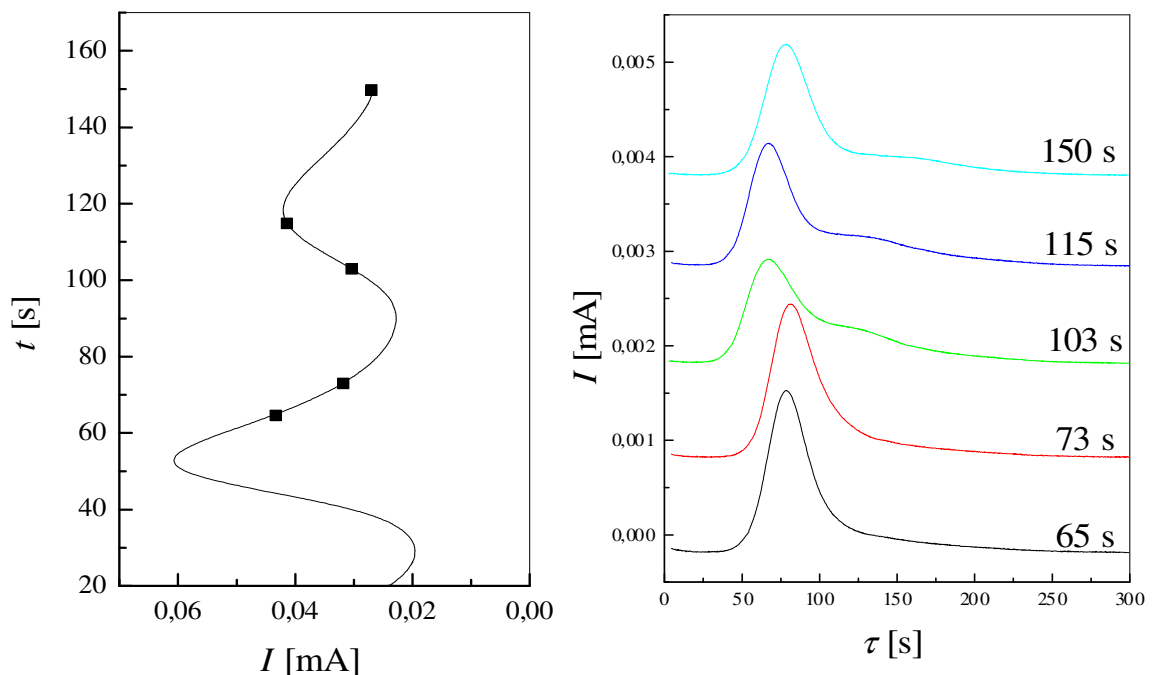


Abbildung 4-15: Transiente Strompeaks (rechts) während der Oszillation (links). Die Zeiten geben die Phase an, während der das jeweilige Rücksprungexperiment durchgeführt wurde. Die Zeiten sind auf der Oszillationskurve zusätzlich durch Punkte markiert. (Die Transienten sind zugunsten der Übersichtlichkeit um 0,001 mA gegeneinander verschoben.)

Deutlich ist auch die Veränderung der Transientenform erkennbar. Aus der Integration solcher Peaks erhält man schließlich die in Abbildung 4-11 aufgetragene Ladung Q .

Aus der Interpretation der Peaks als Oxidschichtdickenverteilung folgt unmittelbar, daß die Schwerpunkte der transienten Strompeaks ein Maß für die mittlere Oxidschichtdicke sind. Schwankungen der mittleren Oxidschichtdicke sollten sich also auch an der $\tau(t)$ -Achse zeigen, was, wie Abbildung 4-11 beweist, auch der Fall ist.

Integriert man die Fläche dieser transienten Strompeaks, so erhält man die im Suboxid gespeicherte Ladung. Es ist erkennbar, daß diese Ladung nicht zu allen Zeiten konstant ist, sondern einen ähnlichen Verlauf hat wie die $\tau(t)$ -Kurve in Abbildung 4-11. Das heißt auch, daß die Ladung in den Phasen gering ist in denen auch die Kapazität ein Minimum aufweist.

Da die Oszillationen nach wenigen Perioden weggedämpft sind, kann man im Oszillationsbereich nicht nur die Schwingungen selbst sondern auch den Gleichgewichtsfall beobachten. Entsprechende Stromverläufe sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Es ist erkennbar, daß ab 1,7 V (markiert durch einen Pfeil) erste Anzeichen von makroskopischen Oszillationen auftreten, denn hier nähert sich die Meßkurve nicht direkt von einem höheren Wert dem Gleichgewichtswert sondern zeigt zunächst ein kleines Minimum, das sich mit steigender Spannung immer besser ausbildet.

Dieser Punkt bei 1,7 V fällt zudem recht gut mit dem Wendepunkt der Kennlinie nach I_{Ox} zusammen (vgl. Abbildung 4-1). Es sei an dieser Stelle schon auf die Bedeutung der Wendepunkte entlang der Kennlinie hingewiesen.

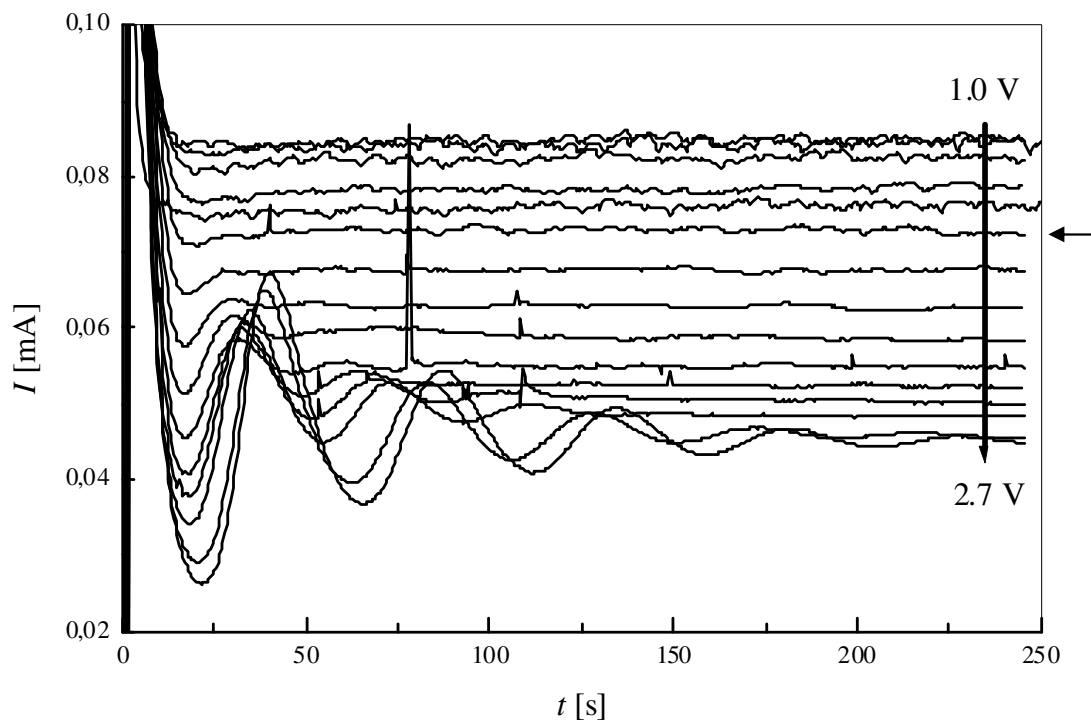


Abbildung 4-16: Stromverläufe für verschiedene Spannungen von 1.0 bis 2.7 V im Bereich der Oszillationen. Der Pfeil rechts markiert die Stromkurve, bei der erste Anzeichen für makroskopische Oszillationen zu erkennen sind.

Ströme, die sich bei einer angelegten Spannung nicht mehr sichtbar ändern, werden im folgenden als Gleichgewichts- oder Relaxationsströme bezeichnet. Trägt man diese nach dem Wegdämpfen der Oszillationen erreichten Ströme auf, so erhält man einen Teil der Kennlinie, der aus Gleichgewichtswerten bestimmt ist (s. Abbildung 4-17).⁶⁹ Im Gegensatz zu den „nicht statisch“ (d.h. $\frac{dU}{dt} \neq 0$) gemessenen Kennlinien spielen Einflüsse kinetischer Natur hierbei keine Rolle, die auf eine Spannungsänderung zurückzuführen sind. Man erhält dadurch also den tatsächlich zu dieser Spannung gehörigen Wert.

⁶⁹ Eine auf diese Weise konstruierte Kennlinie kann sich von einer, die mit einer endlichen Vorschubgeschwindigkeit ($dU/dt > 0$) gemessen wurde, erheblich unterscheiden.

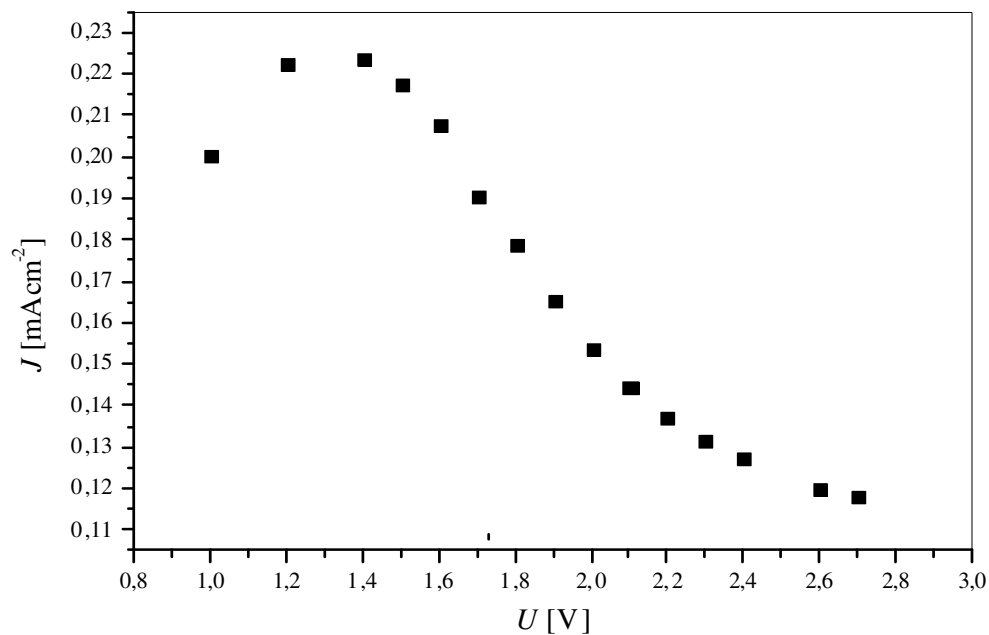


Abbildung 4-17: Aus Gleichgewichtsströmen (aus Abbildung 4-16) ermittelter Kennlinienabschnitt. Links ist bei ca. 1,3 V noch der I_{Ox} -Peak zu erkennen.

Es sind auch für die Gleichgewichtsfälle in beschriebener Weise Transientenmessungen durchgeführt worden. Die gemessenen Kurven zeigt Abbildung 4-18.

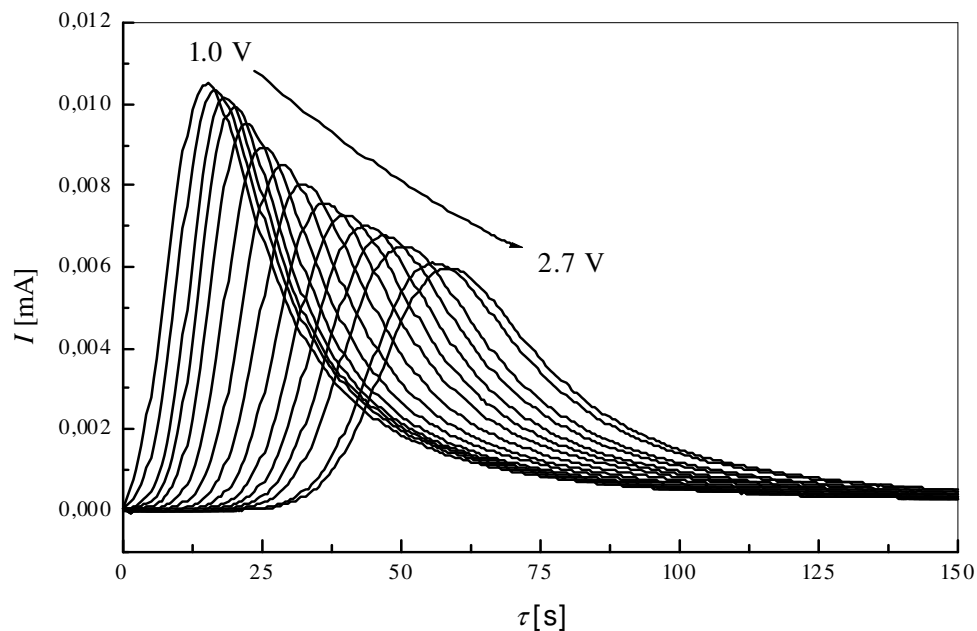


Abbildung 4-18: Transiente Strompeaks für Spannungen von 1,0 bis 2,7 V. τ ist hier die Zeit nach dem Rücksprung.

Peaks, die zu höheren Spannungen gehören, liegen bei größeren Zeiten. Deutlich ist auch erkennbar, daß die Peakhöhe abnimmt. Zugleich nimmt aber auch die Peakbreite zu,

so daß erst eine Integration der Kurven die Frage klären kann, ob tatsächlich weniger Ladung gemessen wird. Das Ergebnis dieser Messung zeigt, daß tatsächlich eine Abnahme der Oxidladung mit steigenden Spannungen eintritt (s. Abbildung 4-19).

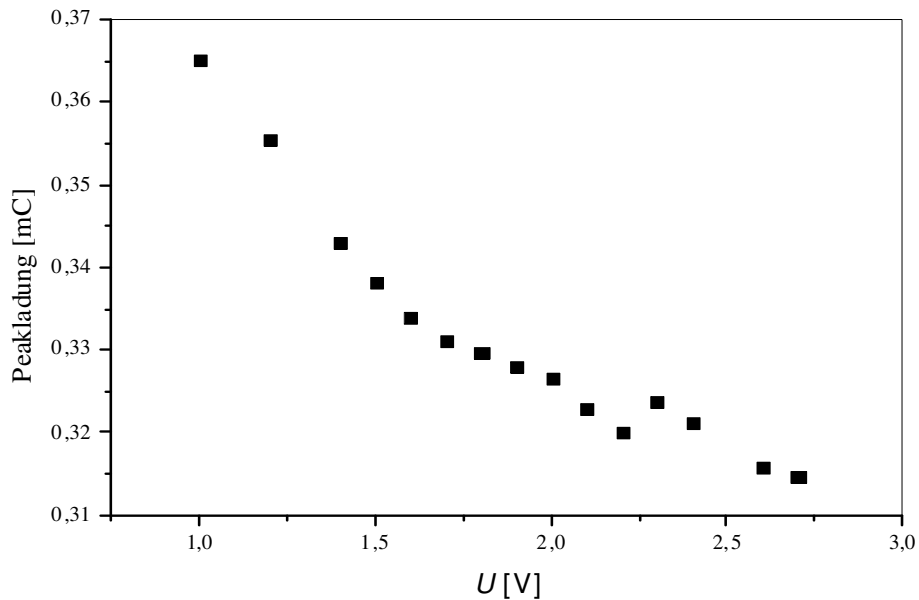


Abbildung 4-19: Die im Oxid gespeicherte Ladung, gemessen durch Integration der Stromtransienten aus Abbildung 4-18.

Dabei sind die Transienten nicht nur in dem dargestellten Bereich integriert worden, sondern über eine Zeit von 500 s, nach der alle Kurven auf die Nulllinie zurückgefallen waren.

In Abbildung 4-20 ist die Differenz Δ zwischen dem Gleichgewichtsstrom und dem Minimalstrom der ersten, nicht notwendigerweise vollständig ausgeprägten, Oszillation eingezeichnet.

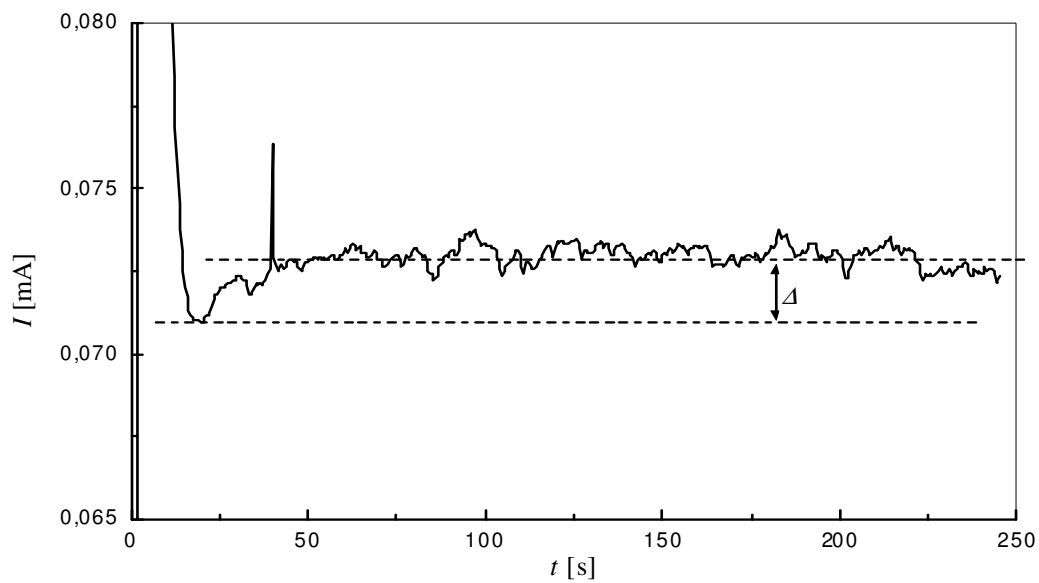


Abbildung 4-20: Differenz Δ als Zeichen für Synchronisationseffekte.

Trägt man diese Stromdifferenz Δ nun über die Spannung U auf, so erhält man schließlich deutlich einen linearen Zusammenhang (Abbildung 4-21), der später noch diskutiert werden wird.

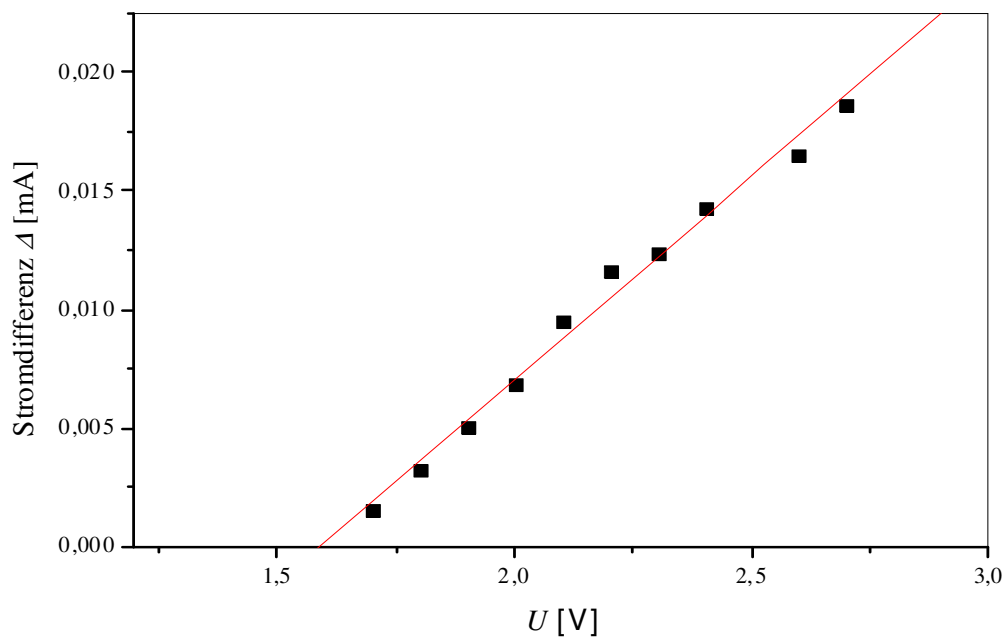


Abbildung 4-21: Stromdifferenz Δ (s. Abbildung 4-20) vs. Spannung.

4.1.2 Experimente zu Spannungsozillationen

Wir hatten gesehen, daß der Strom bei konstanter Spannung oszillieren kann. Ebenfalls möglich, wenngleich experimentell wesentlich schwerer zu kontrollieren, ist es, die Spannung bei konstantem Strom oszillieren zu lassen [11, 35, 36].

Da auch in diesem Fall in-situ Impedanzanalyse und Rücksprungexperimente durchgeführt wurden, sollten die Oszillationen langsam sein, um eine größere Auflösung und Genauigkeit zu erzielen. Daher wurde auch hier bei niedrigen HF-Konzentrationen (0,05 w%) gemessen. Für diese niedrigen Konzentrationen kann man jedoch keinen Konstantstrom anlegen, der zu stabilen Oszillationen führt. Bei zu kleinen Strömen ist die Amplitude schon nach wenigen Perioden weggedämpft, wenn es denn überhaupt zu Oszillationen kommt. Bei einem zu hohen Strom steigt die Amplitude schnell an, so daß die Leistungsgrenze des Potentiostaten bald erreicht ist. Der potentiell stabile Bereich zwischen diesen Extrema ist so klein, daß in den Experimenten mit keinem Stromwert stabile Oszillationen erreicht wurden.

Eine Lösung dieses Problems konnte dadurch erzielt werden, daß zunächst ein Strom auf das System aufgeprägt wurde, der zu hoch ist, um stabile Oszillationen zu erzeugen. Nachdem während der Anlaufphase nun eine etwas höhere Spannung (ca. 30% - 60% der Maximalspannung des Potentiostaten) erreicht war, wurde der Strom deutlich verringert, teilweise um den Faktor zehn. Die Spannung oszilliert dann trotzdem weiter, obwohl dieser Strom zu klein ist, um mit ihm Oszillationen zu starten. Damit konnten Oszillationen, wie sie in Abbildung 4-22 zum Beispiel gezeigt sind, initiiert und über Stunden hinweg stabil erhalten werden. Allerdings hängen die Parameter jeweils stark voneinander ab, d.h. die Änderung eines Parameters (z.B. des Anlaufstromes) macht die Änderung eines anderen (z.B. Zeit bis zur Verringerung des Stromes) notwendig.

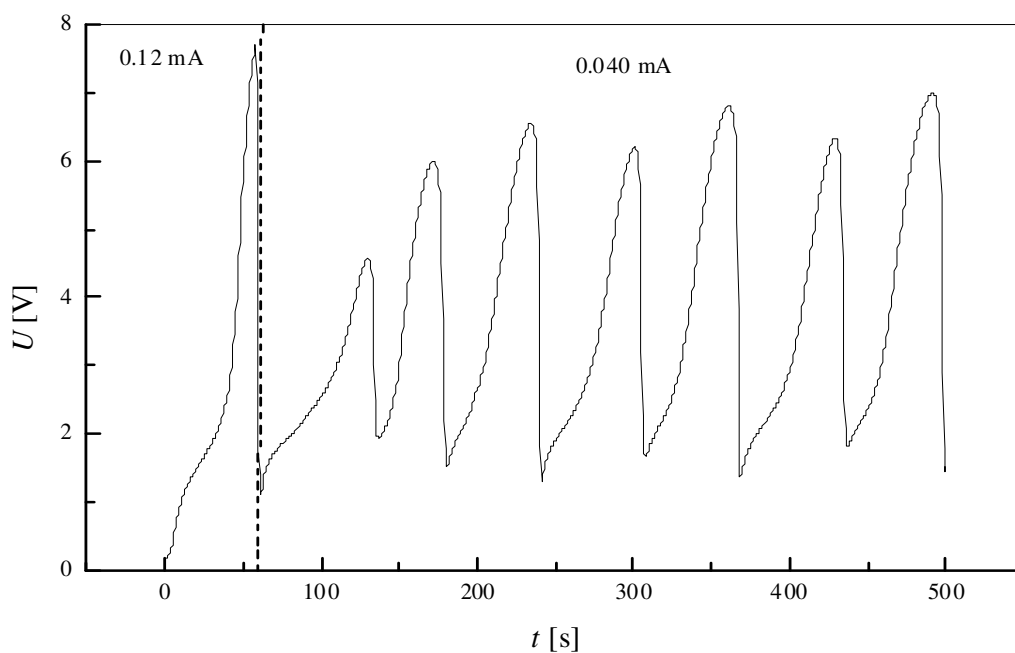


Abbildung 4-22: Stabile Spannungsozillationen in 0.05 w% HF-Lösung. Nach einer Startphase von etwa 1 min wird die Stromdichte reduziert. Die Oszillationen laufen stabil weiter.

Was auffällt ist die Form der Oszillationen. Am Anfang einer Oszillationsperiode ist die Steigung zunächst sehr groß, wird dann etwas kleiner und vor dem Erreichen des Maximums wieder größer. Nach dem Maximum fällt die Spannung abrupt (fast senkrecht) ab.

Die Spannungsozillationen wurden mit dem gleichen Instrumentarium untersucht, das auch bei den Stromoszillationen zum Einsatz kam. Zur Untersuchung der Oxidschicht wurde, wie auch bei den Stromoszillationen, FFT-Impedanzspektroskopie angewendet. Jedoch konnte hier trotz der kürzeren Meßzeit der FFT-Technik kein verlässlicher Meßwert auf der abfallenden Flanke der Oszillationskurve gemessen werden, was angesichts der schnellen Spannungsänderung zu diesen Zeiten auch nicht überraschend ist. Die Ergebnisse der Impedanzanalyse sind in Abbildung 4-23 gezeigt.

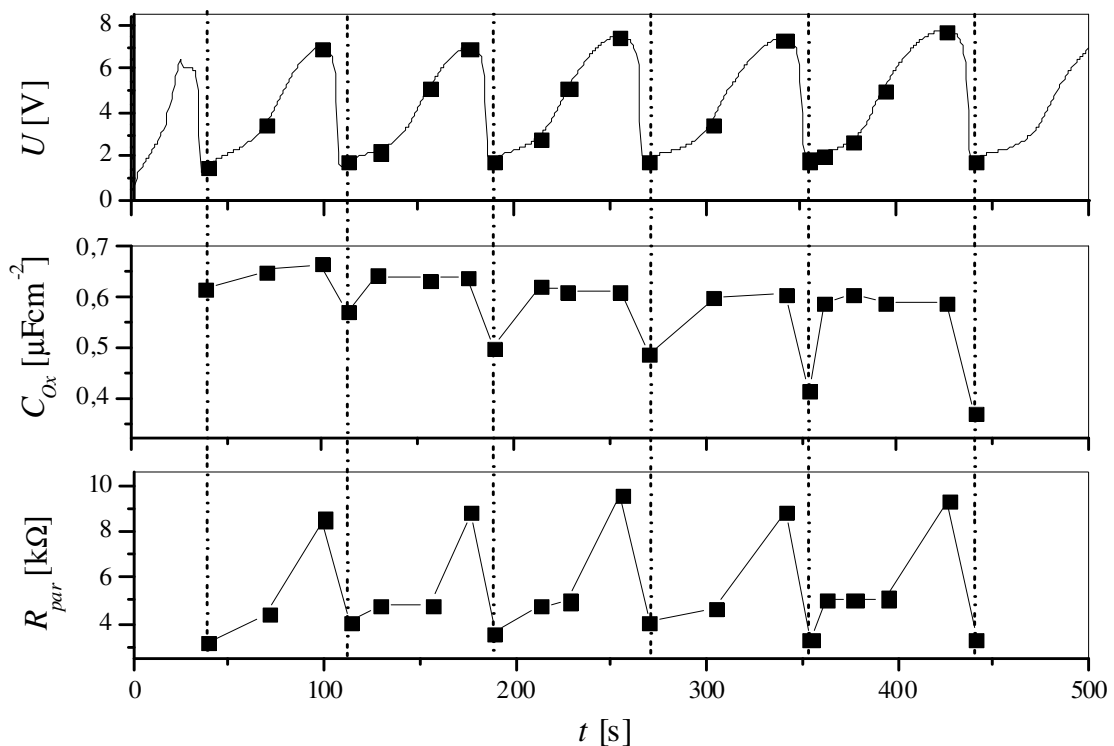


Abbildung 4-23: Ergebnis der Impedanzmessungen während der Spannungsozillationen. Der Zacken im ersten Oszillationspeak der $U(t)$ -Kurve bei ca. 30 s kommt durch die Änderung des Stromes (s. Text) zustande. Die Oszillationen selbst fanden bei einem Strom von 0,06 mA (entspricht einer Stromdichte von $0,022 \text{ mAcm}^{-2}$) statt.

Betrachtet man die Oszillationskurve $U(t)$, so sieht es zunächst so aus, als ob die Frequenz nicht sehr stabil ist. Allerdings ändert sie sich während der Meßzeit von über 400 s von Minimum zu Minimum gemessen nur um 10 s (ca. 2,5 %). Die Breite der Peaks nimmt aber von Periode zu Periode zu.

Als Grundlage für die Auswertung der Impedanzdaten ist das gleiche Ersatzschaltbild angewendet worden wie auch bei der Untersuchung der Stromoszillationen (s. Abbildung 3-13). Deutlich ist ein Abfallen der (Oxidschicht)-Kapazität in den Minima nach dem Zusammenbruch der Spannung erkennbar. Insgesamt fällt die Kapazitätskurve leicht ab. Der Oxidwiderstand erreicht in etwa zur selben Zeit wie die Spannung ein Maximum und

fällt zusammen mit der Oxidschichtkapazität ab. Die Kapazitätskurve zeigt also Minima als hervorstechendes Merkmal, wohingegen bei der Widerstandskurve eher die Maxima ins Auge fallen.

Auch während der Spannungsoszillationen sind Rücksprungexperimente durchgeführt worden, bei denen die transienten Strompeaks gemessen wurden (s. Abbildung 4-24). Hierbei zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Oszillationsphase sowohl in Form der transienten Ströme als auch in der Fläche unter den Kurven, also der Ladung.

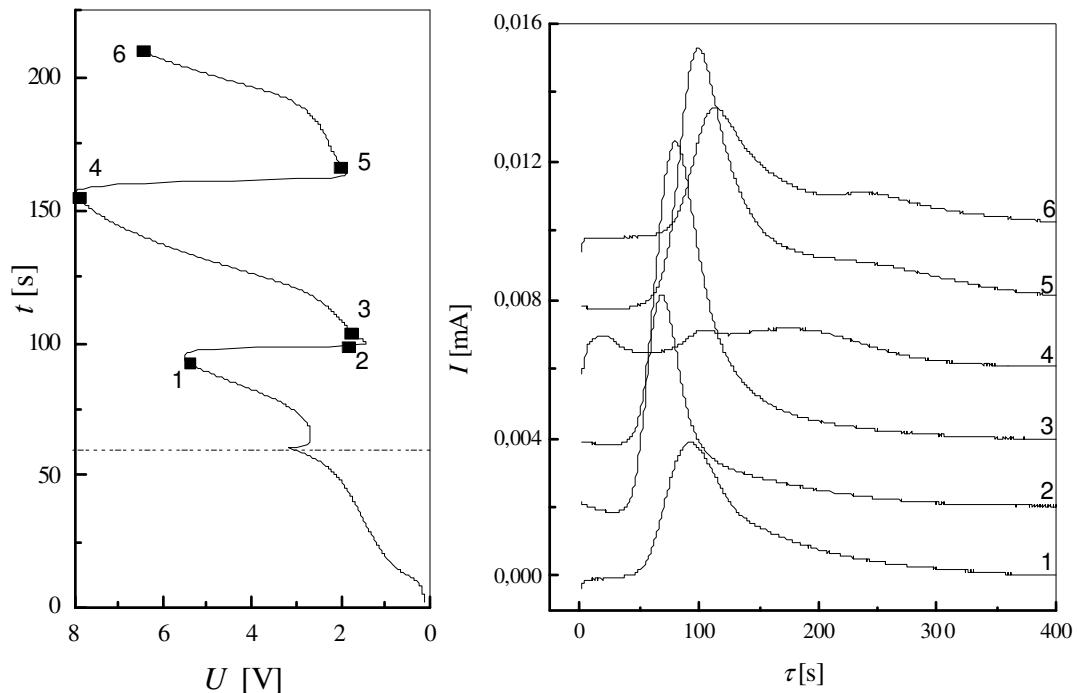


Abbildung 4-24: Spannungsozillationskurve (links) mit dazugehörigen transienten Strompeaks (rechts). Die gestrichelte Linie beschreibt den Zeitpunkt des Stromsprunges (in diesem Fall⁷⁰ von $0,026 \text{ mAcm}^{-2}$ auf $0,013 \text{ mAcm}^{-2}$). Die Meßkurven links sind der Übersichtlichkeit halber auf der Stromachse gegeneinander verschoben. Die Zahlen rechts (1-6) beziehen sich auf die in der Oszillationskurve bezeichneten Phasen, in denen das Rücksprungexperiment stattfand.

Besonders bei den Transienten, die zu den Phasen hoher Spannung gehören, zeigen sich Nebenpeaks von geringerer Höhe. Das ist ein Unterschied zu früheren Messungen, bei denen der Peak nach dem Rücksprung in solchen Phasen aufgrund zu kathodischen Rücksprungpotentials nicht meßbar war. Daß die Flächen der transienten Peaks auch vom Rücksprungpotential abhängen, zeigt auch Abbildung 4-13.

Eine Integration der Peaks zeigt deutlich, daß die Peakladung in Bereichen höherer Spannung geringer ist als in anderen Phasen (s. Abbildung 4-25).

⁷⁰ Auch bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen können die zur Ausbildung stabiler Oszillationen nötigen Stromwerte variieren, wenn die Oszillationsphase zum Zeitpunkt des Stromsprunges eine andere ist.

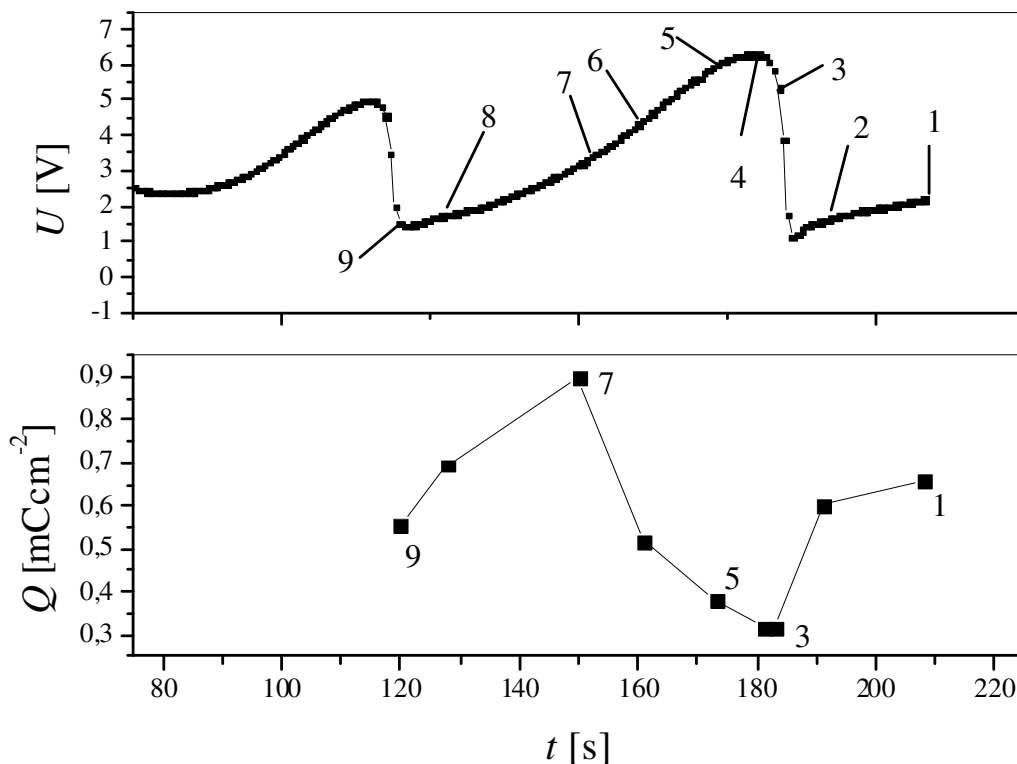


Abbildung 4-25: Transientenpeakladung Q für verschiedene Oszillationsphasen. Die Nummerierung der Meßpunkte steht in keinem Zusammenhang mit Abbildung 4-24. Während in letzterer hauptsächlich die Maxima und Minima untersucht wurden, ging es in dieser Messung um eine hohe Auflösung eines Oszillationspeaks.

Es sei an dieser Stelle auch angemerkt, daß all die Ergebnisse, die aus Rücksprungexperimenten gewonnen wurden, nur näherungsweise die richtige Phasenlage wiedergeben können, da die Reproduzierbarkeit der Spannungsozillationen längst nicht so gut ist wie bei den Stromoszillationen, bei denen die nach einem Rücksprungexperiment neugestartete Oszillationskurve genau auf der vorhergehenden verläuft. Konkret heißt das, daß die Markierungen entlang der Oszillationskurven in Abbildung 4-24 und Abbildung 4-25 nur die ungefähre Phasenlage der Meßpunkte der Stromtransienten bzw. Ladungen zeigen, nicht aber zugehörige Meßpunkte für genau diese eine Oszillationskurve. Für die nachfolgende qualitative Diskussion ist das aber nicht wesentlich.

Wie die Stromoszillationen sind auch die Spannungsozillationen temperaturabhängig, wie in Abbildung 4-26 gezeigt. Obwohl in der Abbildung nicht gut zu erkennen, sind die Spannungen in der Anlaufphase bei höheren Temperaturen signifikant niedriger. Weitere Untersuchungen, z.B. der Temperaturabhängigkeit der Frequenz, waren nicht möglich, da, wie eingangs erwähnt, bei ansonsten gleichen Parametern (und Zeiten des Stromsprunges) durch die Temperaturänderung keine stabilen Oszillationen mehr möglich waren. Auch an diesem Beispiel erkennt man, daß Spannungsozillationen weit schwieriger zu kontrollieren sind als Stromoszillationen.

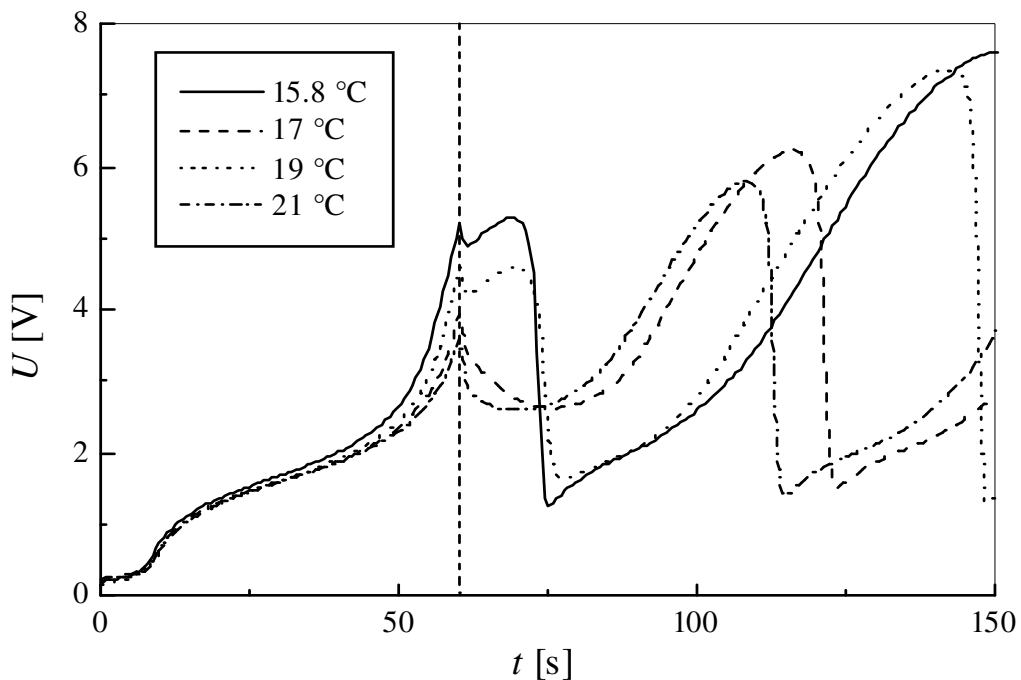


Abbildung 4-26: Temperaturabhängigkeit der Spannungsozillationen. Die senkrechte Linie markiert den Zeitpunkt des Stromsprunges.

4.1.3 Diskussion

Unter der – in diesen Experimenten erfüllten – Voraussetzung, daß das Abätzen des Oxides der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oszillation ist, d.h. die HF-Konzentrationen nicht zu hoch sind, lassen sich mit Hilfe des Modells viele der in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Messungen deuten.

Unter der Annahme, daß das „Current Burst“-Modell gilt, ist die Abhängigkeit der Periode der Stromoszillationen von der Spannung (s. Abbildung 4-4) dadurch zu erklären, daß bei höheren Spannungen die minimale Feldstärke, die zum Offenhalten eines Kanals nötig ist, erst bei größeren Schichtdicken unterschritten wird. Ist die Schichtdicke größer, so benötigt die Flußsäure länger dazu, um dieses Oxid auf eine Schichtdicke abzuätzen, bei der erneut ein Durchbruch stattfinden kann. Entscheidend ist dabei, daß nicht allein die Schichtdicken, sondern die Schichtdickendifferenz zwischen minimaler und maximaler Schichtdicke die Oszillationsfrequenz bestimmen. Und die hängt nach Gleichung (2.28) direkt proportional mit der Spannung zusammen.

Die Änderung der Schichtdicke kann ebenfalls durch die Impedanzmessungen beobachtet werden. Wie man durch die Proportionalität $C \propto \frac{1}{d}$ erkennt (s. Kapitel 2.2.4), kann man von der Änderung der Oxidschichtdicke auf die Änderung der Kapazität

schließen.⁷¹ Hohe Kapazitätswerte bedeuten also eine dünne Oxidschicht. Abbildung 4-11 läßt sich dann einfach so deuten, daß in den Phasen maximaler Kapazität vermehrt Oxiddurchbrüche auftreten, was den Strom ansteigen läßt und die Schichtdicke vergrößert. In den Phasen kleiner Kapazität dagegen ist nur ein geringerer Strom zu messen. Eine dicke Oxidschicht zeigt sich auch in einem hohen Widerstandswert R . Nicht überraschend ist dann das gegenphasige Verhalten von J und R .

Eine weitere Möglichkeit, Schichtdicken zu beobachten, ist die Messung der Schwerpunkte der Stromtransienten $\bar{\tau}$ auf der Zeitachse. Hohe $\bar{\tau}$ -Werte bedeuten große mittlere Schichtdicken, was sehr gut mit den gemessenen Kapazitätswerten und deren Deutung übereinstimmt. Es läßt sich sogar erkennen, daß das Abätzen des Oxides ein linearer Prozeß ist (in Abbildung 4-11 etwa zwischen 100 und 150 s und zwischen 200 und 250 s). (Bei so einer Deutung ist natürlich Voraussetzung, daß sich die Peakform nicht wesentlich ändert.)

In Kapitel 2.4 ist angenommen worden, daß der Stromfluß mit Oxidwachstum verbunden⁷² ist. Die Änderung der Oxidschichtdicke sollte also in Stromdichtemaxima am größten sein. Dies konnte dadurch gezeigt werden, daß die Schwerpunktlage des Stromtransienten $\bar{\tau}(t)$ (s. Abbildung 4-11) nach der Zeit differenziert wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-27 dargestellt und bestätigt genau die Vermutung, daß große positive Änderungen der Oxidschichtdicke (Aufwachsen) während der Phasen großen Stromes stattfinden, negative Änderungen dagegen während der Phasen geringen Stromes. Das ist sehr leicht zu verstehen: Während viele Durchbruchkanäle leiten ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Oxides am größten. Wenn nur sehr wenige geöffnet sind, überwiegt dagegen das Abätzen des Oxides.

Die aus dem oben Beschriebenen folgende Proportionalität

$$J \propto \frac{d\bar{\tau}}{dt} \quad (4-2)$$

zeigt, daß das Oxidwachstum direkt mit dem Strom zusammenhängt. Weiter läßt sich daraus schlußfolgern, daß nichtoxidierende Ströme entweder im Gesamtstrom keine große Rolle spielen, oder daß sie in den gleichen Phasen, in denen auch die meiste Oxidation stattfindet, am größten sind. Das hieße, daß sie durch geöffnete Kanäle fließen, und zwar während der gesamten Zeit, in der der Kanal offen ist.

⁷¹ Dabei wird das Ersatzschaltbild angenommen, wie es in Abbildung 3-13 gezeigt ist.

⁷² Das ist eine Aussage der Kontinuitätsgleichung (4.2)

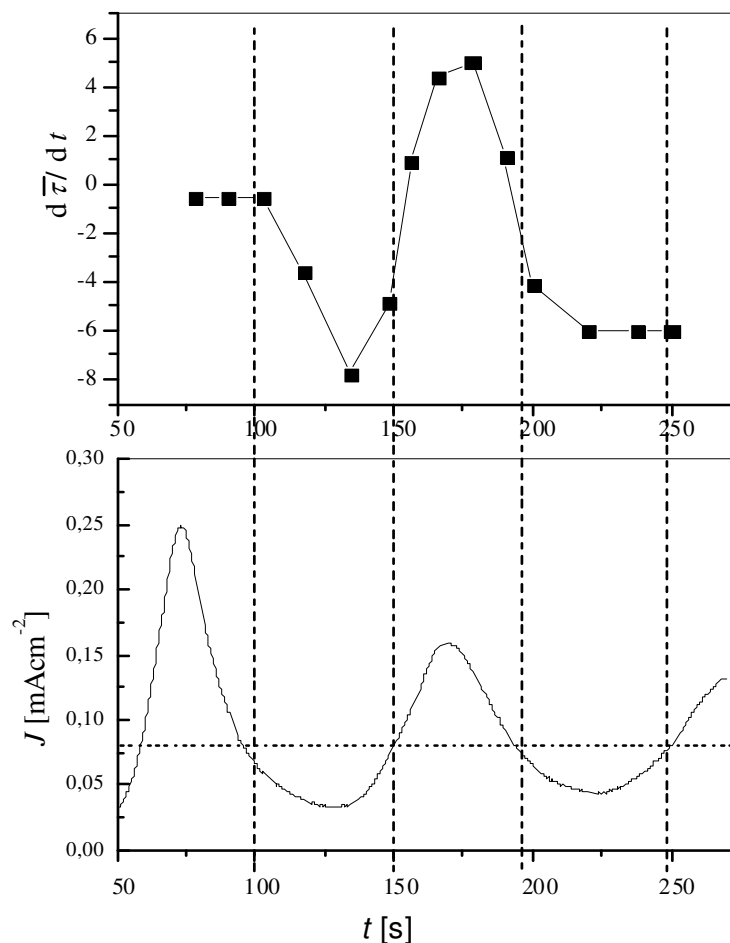


Abbildung 4-27: Vergleich von Stromdichte (unten) und Änderung der Oxidschichtdicke (oben).

Ebenfalls aus Abbildung 4-27 zu deuten ist, daß die Beschleunigung des Oxidwachstums an den Punkten betragsmäßig maximal ist, an denen die Anzahl der leitenden Kanäle sich am stärksten ändert. Offenbar ist das an den Flanken der Oszillationspeaks der Fall und zwar, präziser, an den Stellen, an denen die Stromdichtekurve die mittlere Stromdichte schneidet⁷³. Zu diesen Zeitpunkten erfolgen dann Durchbrüche, bzw. Kanalschließungen in großer Zahl. Das ist eine Aussage, die später im Verlauf dieser Diskussion noch unterstützt wird. Damit ließe sich sogar eine Aussage über die ungefähre Leitungsdauer eines Kanals treffen. Schließlich können nur dann viele Kanäle schließen wenn sie vorher geöffnet waren. Also liegt die Zeitdauer etwa im Bereich von 30 bis 50 Sekunden. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Kanäle beim Oxidwachstum von minimaler bis maximaler Schichtdicke kontinuierlich aktiv bleiben. Das ist möglicherweise nicht notwendig der Fall wenn dadurch gegenüber der Umgebung ungünstige Geometrien entstehen, wie z.B. ein einzelner hoher Oxidbump inmitten einer sonst flachen Oberfläche.

Weiterhin ist bei den Stromoszillationen eine Änderung der im Suboxid gemessenen Ladung gemessen worden (s. Abbildung 4-11 vorletzte Grafik). Diese Beobachtung ist zunächst überraschend, denn nach der Deutung der transienten Strompeaks als Maß für die

⁷³ In Abbildung 4-27 ist das der Schnittpunkt der senkrechten Linien mit der waagerechten.

im Suboxid gespeicherte Ladung (s. Kapitel 3.3) und der Annahme, daß die Siliziumoberfläche während der Oszillationen zu jedem Zeitpunkt komplett mit Oxid bedeckt ist, ergibt sich zunächst ein Widerspruch. Es sollte eigentlich in jeder Oszillationsphase die gleiche Ladung gemessen werden können, da die Probenfläche sich nicht ändert und nach jedem Rücksprung das ganze Oxid aufgelöst wird und damit auch immer das ganze Suboxid frei wird.

Die Erklärung für diese Meßergebnisse liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Durchbrüchen des Oxides und der Bildung der ionenleitenden Kanäle. Aus Abbildung 4-11 ist zu sehen, daß das Minimum der Ladungskurve mit dem Maximum der Kapazitätskurve zusammenfällt, nicht aber mit dem Maximum der Stromkurve, einer Phase also, in der die größte Anzahl an Kanälen aktiv sein sollten. Andererseits ist die höchste Oxiddurchbruchrate (also die Kanalneubildungsrate) in den Phasen zu erwarten, in denen das Oxid am dünnsten ist, also die Kapazität den größten Wert aufweist. Daher kann man schließen, daß Ladungen unter dem Suboxid nicht dadurch verringert werden, daß Strom durch aktive Kanäle fließt, sondern vor allem dadurch, daß das Oxid durchbricht, also Kanäle neu gebildet werden. Diese Aussage wird später in diesem Kapitel noch durch weitere Messungen untermauert werden, verstärkt jedoch auch die Plausibilität der weiter oben gemachten Behauptung, daß die Beschleunigung des Oxidschichtdickenwachstums an den Flanken des Stromdichtepeaks durch zahlreiche Durchbruchereignisse zu erklären ist.

Es gibt noch einen weiteren Grund, die höchste Kanalbildungsrate auf die oben besprochenen Punkte der Oszillationskurve und nicht auf die Maxima zu setzen. Leitet man die Oszillationskurve nach der Zeit ab, so befinden sich die Maxima der Ableitung auf eben diesen Punkten, d.h. hier findet die Stromänderung am schnellsten statt.

Rücksprungexperimente sind auch nach dem Abklingen der gedämpften Oszillationen für verschiedene Spannungen gemacht worden. Aus Abbildung 4-19 folgt, daß höhere Spannungen zu weniger Ladung im Suboxid führen. Der Verlust an Suboxidladungen hängt also nicht nur von der Anzahl der neugebildeten Durchbruchkanäle ab, sondern auch von der dabei angelegten Spannung. Dem Durchbruch als Ursache für die verlorene Ladung kann also auch eine „Stärke“ zugeordnet werden, die offenbar spannungsabhängig ist.

Über die mikroskopischen Ursachen für die Ladungsverluste an sich kann derzeit nur spekuliert werden. Beispielsweise besteht die Möglichkeit, daß durch den Durchbruch die positiven⁷⁴ Suboxidladungen „verloren“ gehen. Das kann dadurch passieren, daß der Durchbruch durch das Oxid mit dem Transport von negativ geladenen Sauerstoffionen verbunden ist, deren Ladung dann die des Suboxides kompensiert. Kurz darauf setzt die durch diesen Kanal gespeiste Oxidation unter dem Deckoxid ein, wodurch neues Oxid und damit auch ein neues Suboxid gebildet wird. Wie die Messungen zeigen, kennzeichnen fehlende Ladungen daher gerade neugebildete, nicht aber aktive Kanäle.

Daß die „verlorene“ Ladung zudem noch eine Funktion der Spannung ist (s. Abbildung 4-19), zeigt, daß die isolierende Wirkung der Oxidschicht bei höheren Spannungen reduziert ist. Ein möglicher Grund dafür kann sein, daß die Breite des Durchbruchkanals mit zunehmender Spannung steigt und damit die Suboxidladung auf einer größeren Fläche reduziert wird. Die fehlende Ladung kann, anders als während der

⁷⁴ Der transiente Strompeak ist anodisch.

Oszillationen (s. Abbildung 4-11), hier nicht durch die vermehrte Generation von leitenden Kanälen abnehmen, denn wie man anhand der Kennlinie sieht (Abbildung 4-17), wird der fließende Strom kleiner. Außerdem würde, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ein Kanal die Wahrscheinlichkeit für das Zünden eines weiteren in der Umgebung absenken, so daß die Kanaldichte ohnehin nicht beliebig hoch sein kann.⁷⁵ Es sind also weniger aktive Kanäle nötig, bzw. weniger Strom pro Kanal. Wenn weniger Kanäle aktiv sind und sich deren Breite nicht ändert, wären auch mehr und nicht weniger Ladungen meßbar, denn dann müßte ja auch die Anzahl der gerade durchgebrochenen Oxidbereiche kleiner sein. (Schließlich ist Abbildung 4-19 ja eine Messung im Gleichgewichtsfall.) Auch hierbei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die Kanäle von minimaler bis maximaler Oxidschichtdicke aktiv bleiben und nicht mehrfach zünden. Daß der Strom pro aktiven Kanal kleiner wird, ist ebenfalls nicht sehr plausibel, denn die Spannung, und damit das die Ionen im Kanal beschleunigende Feld, wird ja größer. Höchstens wenn der ohmsche Widerstand im Kanal stärker wächst als die Spannung im Vergleich dazu wäre eine Stromreduzierung bei erhöhter Spannung naheliegend. Außerdem ist es auch sehr gut möglich, daß der ionische Stromfluß diffusionslimitiert ist⁷⁶ und damit so gut wie gar nicht von der Spannung abhängt.

Andererseits wiederum ist die Steigung der Ableitung der Stromkurve während der Oszillationen(!) (d.h. die Änderung des Stromes mit der Zeit, also die Kanaldurchbruchrate) ebenfalls spannungsabhängig (s. Abbildung 4-28)⁷⁷. Das spricht (natürlich auch im Falle des Gleichgewichtstromes nach dem Wegdämpfen der Oszillationen) wiederum dafür, daß die Ladungen deshalb fehlen weil mehr Kanäle durchbrechen. Da jedoch der mittlere Strom abnimmt (s. Abbildung 4-17), muß eine der oben genannten Möglichkeiten⁷⁸ zutreffen.

⁷⁵ Eine Spannungsabhängigkeit der Abnahme der Durchbruchswahrscheinlichkeit ist zwar denkbar aber nicht im Modell enthalten.

⁷⁶ In dieser Form ist der Kanal in das Modell gefaßt. Die Messungen können damit zufriedenstellend simuliert werden, was allerdings nicht heißt, daß es eine solche Abhängigkeit nicht gibt, deren Implementation das Modell noch verbessern würde.

⁷⁷ Hier sind für den ansteigenden Ast der ersten Oszillationsperiode die Maxima der Ableitungen aus Abbildung 4-16 aufgetragen, also die Punkte der größten Steigung.

⁷⁸ Z.B. der Strom nimmt mit zunehmender Spannung ab, ein Kanal kann mehrfach zünden, der Strom ist nicht konstant in der Zeit, etc..

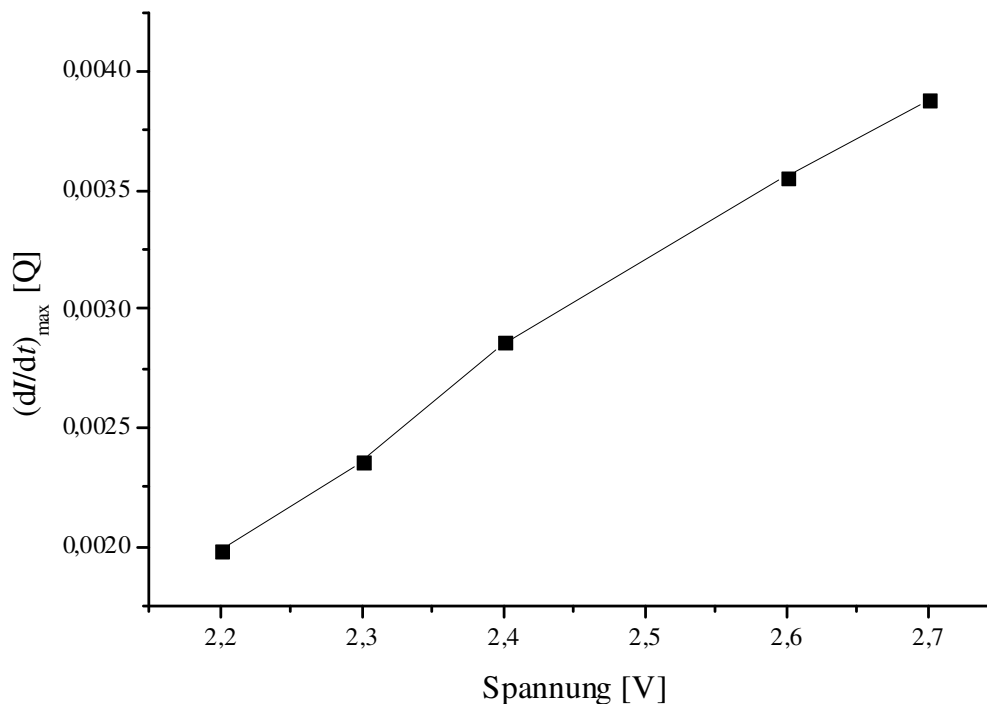


Abbildung 4-28: Maxima der Ableitungen (Wendepunkte) einiger Stromkurven im Aunlaufbereich aus Abbildung 4-16 bei verschiedenen Spannungen. Es wurde jeweils die erste Oszillationsperiode ausgewertet und ein linearer Zusammenhang zwischen der Stromänderung und der Spannung gefunden.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang nun die Spannungsozillationen, ist es leichter, Abbildung 4-25 zu verstehen. Der synchronisierte Durchbruch des Oxides erfolgt in den Phasen, in denen die Spannung groß ist. Beides, die große Anzahl an Durchbrüchen und die dabei hohe Spannung, sind offenbar Faktoren, die Ladungen im transienten Strompeak fehlen lassen. Die Spannung ist deswegen hoch weil wenige Kanäle aktiv sind. Daher ist auch der Oxidwiderstand R_{Par} in diesen Phasen hoch (s. Abbildung 4-23). Weitere Aussagen über die Spannungsozillationen sind schwierig, da neben dem oxidierenden Strom auch ein kapazitiver Strom fließt (s. Kapitel 2.4, Gleichung (2-22)).

Bei einer Spannungsänderung von 5V innerhalb von 2s und einer Kapazität von $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (real auf der Probenfläche von $0,38 \text{ cm}^2$ gemessen ca. $0,2 \mu\text{F}$) ergibt sich ein Strom von etwa $0,5 \mu\text{A}$. Das ist im Vergleich zum Gesamtstrom von $0,06 \text{ mA}$ ($60 \mu\text{A}$) nicht einmal 1%. Aus dem Summand $U \frac{dC}{dt}$ käme maximal noch mal der gleiche Anteil dazu. Daher sollten diese Anteile eigentlich irrelevant sein.

Andererseits ist es offensichtlich, daß der oxidierende Strom nicht die einzige Stromkomponente in dem System sein kann. Wäre das der Fall, so würde das bedeuten, daß die Anzahl der Kanäle sich zu keinem Zeitpunkt ändern darf wenn man die Kanäle als konstante Stromquellen ansieht, die nur entweder an oder aus sein können. Das widerspräche aber einerseits der Intuition, denn dann müßte die Oxidschicht ja ständig wachsen, und andererseits der sonst bewährten Deutung der fehlenden Transientenladung (s. Abbildung 4-25) als Indiz für vermehrt auftretende Durchbruchereignisse. Und die ist eben nicht konstant. Die Form der Stromtransienten zeigt zudem in den Phasen vermehrten

Oxiddurchbruchs auch die dünneren Schichtdicken (s. Abbildung 4-24 links, Oszillationsphase 4), die kurz nach dem Durchbruch wieder Suboxid gebildet haben. Aber auch die dickeren Oxide, die durch den Stromfluß durch Kanäle gebildet wurden, die vor dem massiven Durchbruch kurz vor dem deutlichen Spannungsabfall schon aktiv waren, sind möglicherweise sichtbar. Es könnte sich aber auch um H-Terminierung handeln, was vor allem vor dem Hintergrund plausibel wird, daß Transientenladungen, die durch H-Terminierung begründet sind, nicht durch die Durchbrüche beeinflusst werden sollten. Auch daß diese Ladungen erst nach längeren Zeiten gemessen werden, spricht dafür.

Nun sollen noch Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 diskutiert werden, bei denen es wieder um Stromoszillationen geht. Hierbei geht es um die Messung einer „Synchronisationsstärke“ des Systems. Es ist offensichtlich, daß die Oszillationsamplitude mit steigender Spannung zunimmt (s. Abbildung 4-16). Um auch den Bereich bewerten zu können, in dem die Oszillationen erst im Begriff sind zu entstehen, ist die erste Abweichung der Stromkurve vom späteren Gleichgewichtsstrom gemessen worden (s. Abbildung 4-20). Das Ergebnis für verschiedene Spannungen ist in Abbildung 4-21 dargestellt und zeigt klar eine lineare Abhängigkeit. Hierfür ist, anders als bei der linearen Abhängigkeit der Periode von der Spannung, derzeit noch keine Formel direkt aus dem Modell ableitbar. Es ist zwar klar, daß bei der Nukleation einer Oxidschicht auf dem Silizium der Strom fällt, aber sollte bei gleicher Nukleation der minimale Stromwert für alle Spannungen der gleiche sein, da ja zu einem Zeitpunkt alle Kanäle schließen müßten. Offenbar ist das jedoch nicht der Fall und als Erklärung kommt dafür in Frage, daß die Synchronisation der Mikrooszillatoren und auch der Domänen bei höheren Spannungen besser ist. Das ist plausibel, denn als ein lokaler Synchronisationsmechanismus war ja der Überlapp der Oxidbumps genannt worden. Und da wir wissen, daß die Oxidschicht und damit auch die Dicke eines einzelnen Bumps mit der Spannung zunimmt, ist es schwer vorstellbar, daß die laterale Ausdehnung der Bumps dabei nicht ebenfalls mit der Spannung anwächst. Größere laterale Abmessungen begünstigen natürlich die Wahrscheinlichkeit für gegenseitigen Überlapp und verbessern damit auch die Synchronisation.

Das ist an sich kein überraschendes Ergebnis, denn die Vergrößerung der Abklingzeit, d.h. Abnahme der Dämpfungskonstanten mit der Spannung (s. Abbildung 4-4) ist ja nichts anderes. Trotzdem ist es interessant wie sich diese Aussage in der Betrachtung unterschiedlicher Aspekte der Messungen bestätigen läßt.

In Abbildung 4-16 ist erkennbar, daß die makroskopischen Oszillationen ab einer bestimmten Spannung einsetzen. Die entsprechende Stromkurve ist in der Abbildung mit einem Pfeil markiert und gehört zu einer Spannung von 1,7 V. Diese Spannung liegt auf (oder zumindest nahe) dem Wendepunkt der absteigenden Flanke des I_{Ox} -Peaks. Dieser Koinzidenz liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit ein physikalisch bedeutender Zusammenhang zugrunde. An diesem Wendepunkt wechselt die Krümmung von negativ zu positiv. Daher ändern sich die Bedingungen auf der Probe bei dieser Spannung in einer Weise, daß Stromfluß begünstigt wird. Simulationsergebnisse zeigen, daß höhere Spannungen auch höhere Rauigkeiten in der Aufwuchsphase bedingen. Raue Oxidoberflächen werden schneller abgeätzt als glatte und da dies (im zeitlichen Mittel) schon während des Oxidwachstums passiert, wird bei höheren Spannungen pro Nanometer Oxidschicht mehr Ladung benötigt. Man könnte sagen, daß bei größeren Spannungen dem Oxidwachstum also ein größerer Widerstand entgegengesetzt wird, der morphologisch bedingt ist. Der Zusammenhang zur Synchronisation ist dadurch gegeben, daß das Abätzen

von rauhen, frisch gewachsenen Bereichen ein Synchronisationsmechanismus ist (s. Kapitel 2.4), der bei höheren Spannungen effektiver greifen kann.

Jetzt soll noch ein weiterer Aspekt der fehlenden Ladungen im Zusammenhang mit Abbildung 4-19 besprochen werden. (Thematisch hätte diese Diskussion zugegebenermaßen zwar an einer früheren Stelle besser gepaßt, hätte dort aber die Logik der Argumentationskette dabei nachteilig unterbrochen.) Die Differenz zwischen der maximal gemessenen Ladung und der bei der jeweiligen Spannung gemessenen Ladung (aus Abbildung 4-19) dividiert durch den Strom bei dieser Spannung (aus Abbildung 4-17) ergibt über die Spannung aufgetragen eine Gerade (s. Abbildung 4-29).

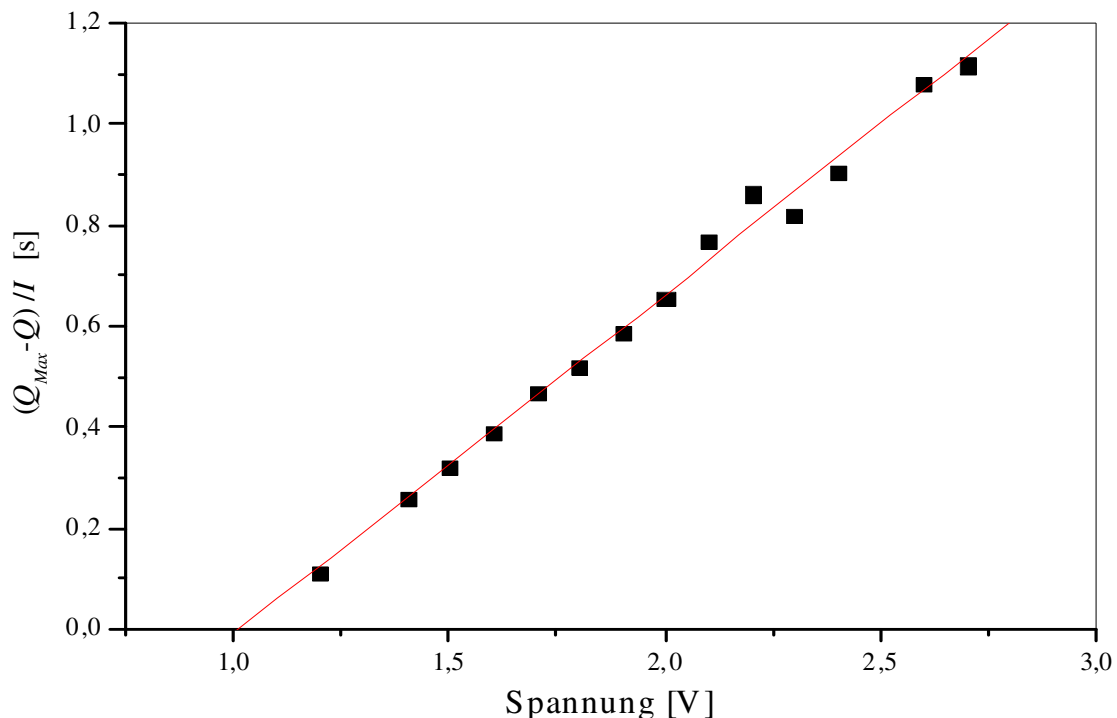


Abbildung 4-29: Differenz zwischen der maximalen Ladung Q_{Max} und der spannungsabhängigen Suboxidladung Q geteilt durch den Strom I . (Die Daten stammen aus Experimenten zu Abbildung 4-17 und Abbildung 4-19.)

Diese Gerade zeigt wie eng miteinander verwoben die Größen Suboxidladung, Strom und Spannung sind. Streng genommen müßte es im vorherigen Satz eigentlich „fehlende Suboxidladung“ heißen, denn die durch die Durchbrüche verlorene Ladungen sind es ja, die mit dem Stromfluß in enger Beziehung stehen, während die Suboxidladung an sich auch ohne Stromfluß, auch bei thermischem Oxid, vorhanden ist.

Die Gerade in Abbildung 4-29 hat universellen Charakter. Bei Kenntnis des Stromes kann man Aussagen darüber treffen mit wieviel fehlender Ladung man bei einer bestimmten Spannung zu rechnen hat. Eine Schwäche dieser Auswertung ist bei der Zahl für die maximale Ladung Q_{Max} zu sehen, denn in diesem Fall ist es einfach die Ladung, die zu der kleinsten Spannung im Meßbereich gehört (s. Abbildung 4-19). Das heißt aber überhaupt nicht, daß es auch die im System maximal mögliche Ladung ist. Doch dazu mehr im nächsten Abschnitt.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen viele Vorhersagen experimentell bestätigt, die sich aus dem „Current Burst“ Modell für Oszillationen (Kapitel 2.4) schon in dessen frühen Stadium treffen ließen. Zudem trugen sie aber auch zur Verfeinerung dieses Modells bei.

4.2 Der Elektropolierbereich

Nachdem eben der Kennlinienabschnitt nach dem I_{Ox} -Peak diskutiert wurde, in dem die Siliziumoberfläche zu jedem Zeitpunkt mit Oxid bedeckt ist, soll jetzt der Bereich besprochen werden, der spannungsmäßig zwischen dem PSL-Peak und dem I_{Ox} -Peak liegt. Es kommt hier weder zur Porenätzung noch zu makroskopischen Oszillationen, sondern es findet eine Glättung der Elektrodenoberfläche statt. Daher trägt dieser Bereich den Namen Elektropolierbereich. Dieser Abschnitt der Kennlinie ist durch zwei Arten von Experimenten untersucht worden. Zum einen fanden auch hier die aus Kapitel 4.1.1 bekannten Rücksprungexperimente Anwendung. Zum anderen wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie Resonanzphänomene untersucht.

4.2.1 Rücksprungexperimente

Auch wenn es hier keine makroskopischen Oszillationen gibt, so dauert es dennoch einige Zeit bis der Strom sich in der Zeit nicht mehr ändert (s. Abbildung 4-30).

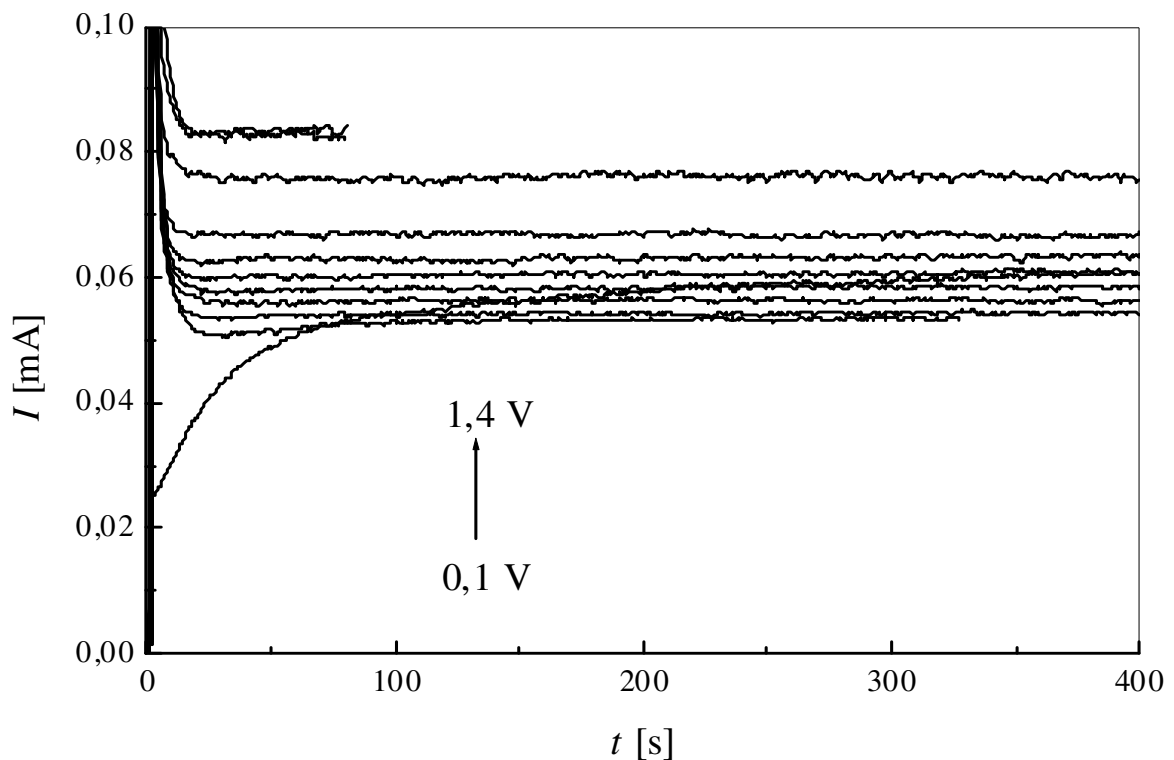


Abbildung 4-30: Strom-Zeit-Kurven für Spannungen im Bereich von 0,1 bis 1,4 V. (Ab 0,8 V wurde im Abstand von 0,2 V gemessen.)

Die Meßkurve, die zu der Spannung 0,1V gehört, startet als einzige von unten und kreuzt die andern Stromkurven.

Wie auch bei den Oszillationen kann man durch die Auftragung der Gleichgewichtsströme über die Spannung den relevanten Teil der Kennlinie konstruieren. Die Abbildung 4-31 zeigt das Ergebnis.

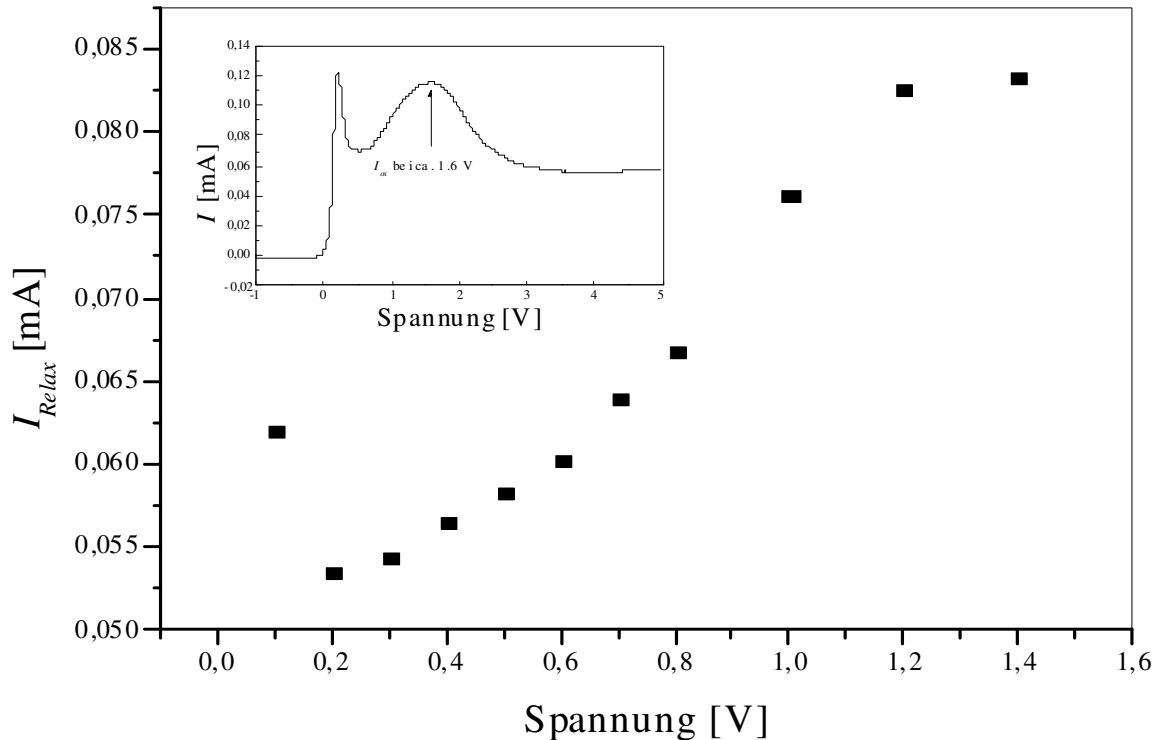


Abbildung 4-31: Aus den Gleichgewichtsströmen (Abbildung 4-30) konstruierte Kennlinie. Das eingesetzte Bild oben links zeigt die gesamte Kennlinie wie sie sich bei einer Meßgeschwindigkeit von 26,5 mV/s darstellt. Der Pfeil markiert den I_{Ox} -Peak.

Die Abweichung der Lage von I_{Ox} auf der Stromachse bei den Gleichgewichtswerten im Vergleich zu der kontinuierlichen Messung (vgl. eingesetztes Bild in Abbildung 4-31) ist nicht ungewöhnlich und deutet nicht auf Meßfehler hin. Eine genauere Betrachtung dieses Phänomens folgt später.

Für jeden dieser Meßpunkte ist direkt aus den Messungen der Stromkurven ein Rücksprungexperiment durchgeführt worden. Die dabei gewonnenen transienten Strompeaks sind in Abbildung 4-32 dargestellt.

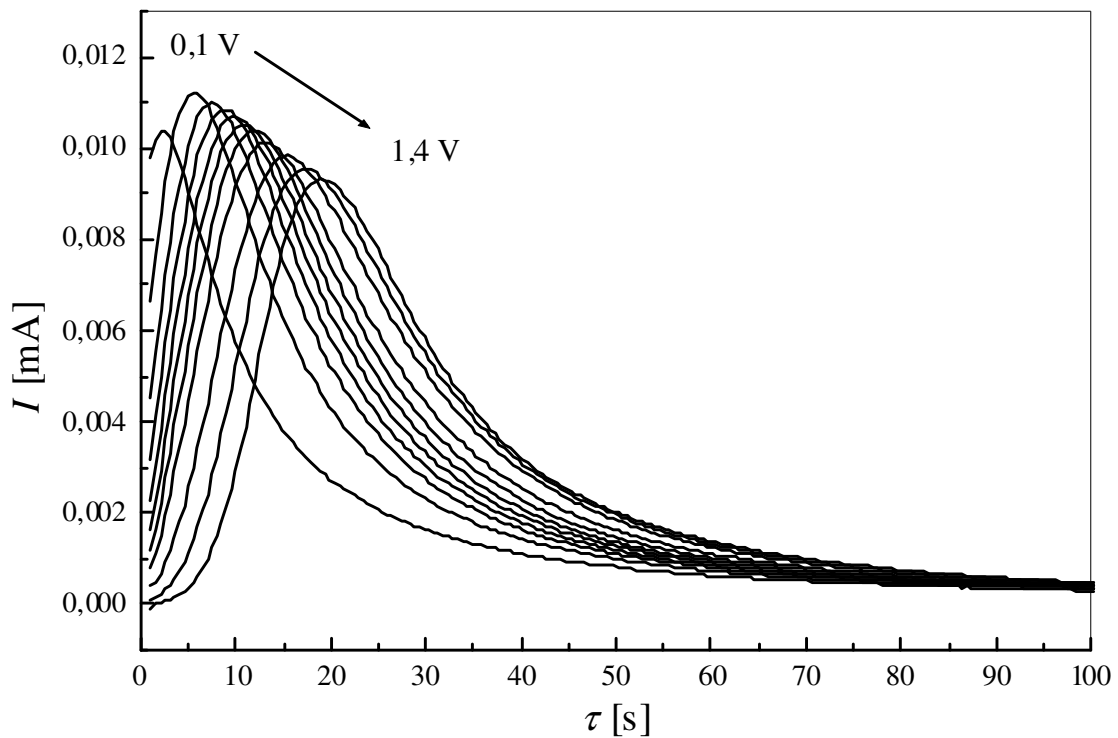


Abbildung 4-32: Stromtransienten aus Rücksprungexperimenten von 0,1 bis 1,4 V.

Hier ist zu sehen wie der Strompeak scheinbar „aus der y-Achse herauswächst“. Erst bei Spannungen um die 1,2 V startet die Kurve von 0 mA an. Die Maxima nehmen stetig ab, wobei der erste Peak eine Ausnahme bildet. Ebenso nimmt die Breite der Transienten ab. Wie schon zuvor wurde auch hier eine Integration der Peaks über die Zeit durchgeführt, um die im Suboxid gespeicherte Ladung zu bestimmen. Die Auftragung dieser Daten über die Spannung zeigt Abbildung 4-33.

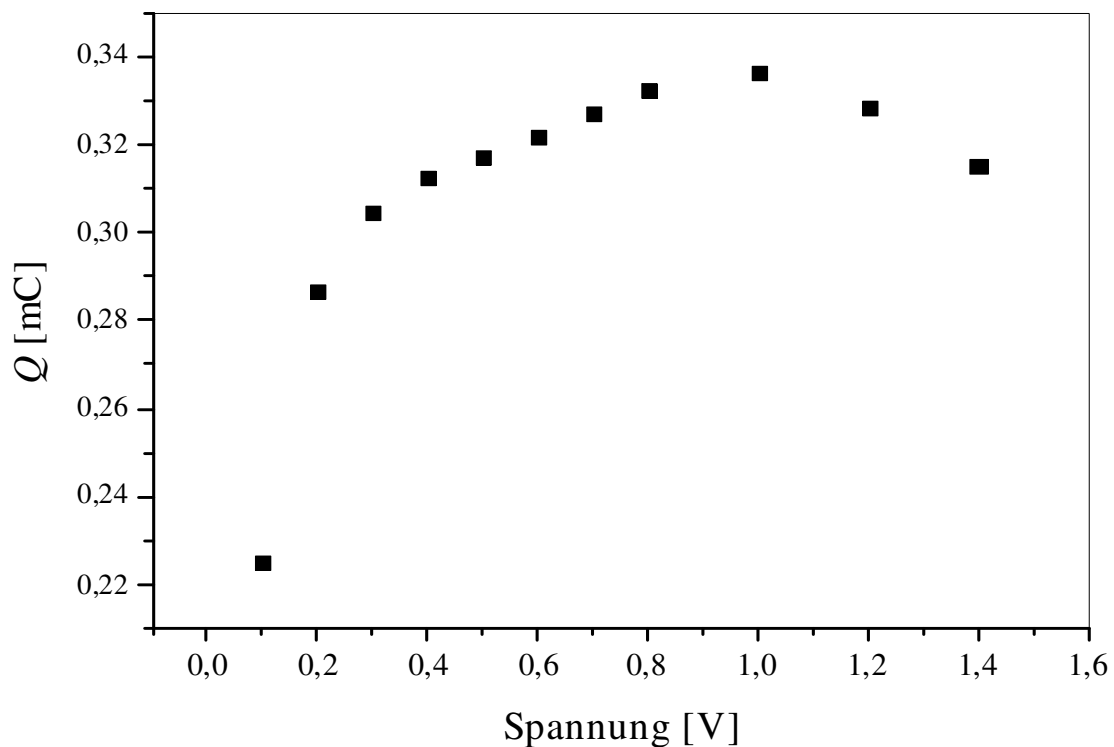


Abbildung 4-33: Suboxidladungen der Transienten aus Abbildung 4-32 vs. Spannung. Die Ladung wurde aus Integration der Strompeaks gewonnen.

Klar erkennbar ist, daß die Kurve ein Maximum bei etwa 1 V hat. Die Kennlinie weist bei dieser Spannung einen Wendepunkt auf.

4.2.1.1 Diskussion

Am interessantesten ist sicherlich die Ladungskurve aus Abbildung 2-1 mit ihrem Maximum. Die naheliegende Deutung ist die, daß im vorderen Bereich die Oxidbedeckung mit der Spannung kontinuierlich ansteigt und mit dem Wachstum der Oxidinseln auch die Fläche an Ladung enthaltendem Suboxid steigt⁷⁹. Bei 1 V ist die gesamte Oberfläche mit Oxid bedeckt. Danach ist ein Stromfluß nur noch durch Nukleation von Kanälen durch die Oxidschicht möglich und dieser Prozeß ist, wie schon diskutiert, mit dem Verlust an Suboxidladung verbunden und daher fällt die Ladungskurve wieder ab.

Daß das Maximum bezüglich der Spannung gerade mit dem Wendepunkt auf dem ansteigenden Ast des I_{Ox} -Peaks zusammenfällt ist sehr wahrscheinlich auch kein Zufall. An dieser Stelle wird weiterer Stromfluß durch die Nukleation neuer Oxidinseln auf der Siliziumoberfläche unmöglich. Ströme, die durch divalente, direkte Auflösung des Siliziums getragen werden, sind von diesem Punkt an ebenfalls blockiert (sofern sie nicht durch Durchbruchkanäle fließen). Die komplette Oxidbedeckung erschwert es dem System

⁷⁹ Das erklärt auch warum die Oberfläche zwar poliert wird im Hinblick auf die Rauigkeit auf kleinen Längenskalen, oft aber von einer Art „Orangenhaut“ berichtet wird, die durch Unebenheiten auf größerer Längenskala zustande kommen. Das sind nicht die einzelnen Bumps, sondern schon Domänen.

also, Strom zu transportieren. Daher bekommt die Krümmung an dieser Stelle ein negatives Vorzeichen, wodurch die Steigung im weiteren Verlauf reduziert wird.

Analog zu Abbildung 4-29 kann man auch hier die Ladungsdifferenz zum Maximum über die Spannung auftragen wie es in Abbildung 4-34 gezeigt ist.

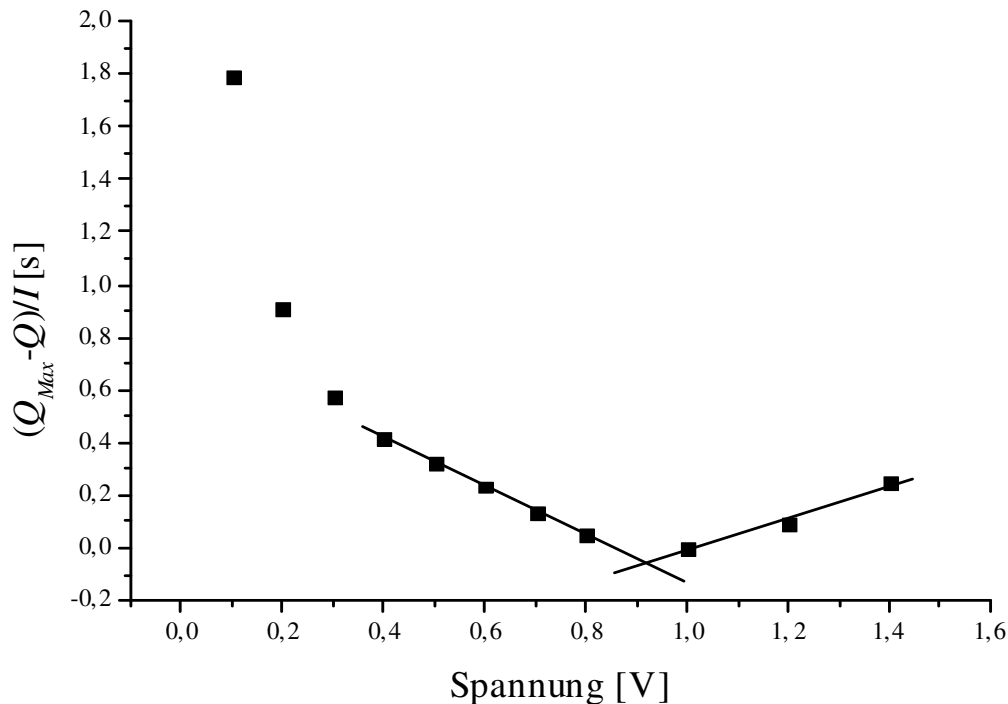


Abbildung 4-34: Ladungsdifferenz zum Maximalwert geteilt durch den zugehörigen Strom über die Spannung aufgetragen. (Die Daten stammen aus Abbildung 4-31 und Abbildung 4-33.)

Es sind hier zwei Bereiche erkennbar, in denen das System bei dieser Art der Auftragung einen linearen Zusammenhang erkennen läßt. Daß dies für die letzten drei Punkte gilt, die zu Spannungen gehören, bei denen die Elektrode zu jedem Zeitpunkt mit Oxid bedeckt ist, ist nicht so überraschend. Schließlich war diese Linearität schon in Kapitel 4.1.3 anhand von Abbildung 4-29 diskutiert worden und fügt sich nahtlos in die Argumentation. Dabei fällt auf, daß das Ladungsmaximum bei 1,0 V, das damals als Maximum angenommen werden mußte weil Messungen bei kleineren Spannungen noch fehlten, offenbar tatsächlich bei dieser Spannung zu finden ist. Bei der linken Geraden sind die Meßpunkte bei den Spannungen von 0,4 bis 0,8 V im Fit berücksichtigt worden. Beide Geraden schneiden sich in einem Punkt, der leicht vor 1,0 V liegt. Möglicherweise ist das ein Hinweis darauf, daß hier der tatsächliche Punkt der maximalen Ladung zu finden ist. Die Abweichung ist aber nur minimal.

Die erste Gerade läßt sich nach dieser Systematik dann als eine Art Oxidbedeckungsgrad deuten. Kennt man einen Strom und mißt die Ladung kann man mit Hilfe dieser Geraden feststellen, wie weit man die Spannung noch erhöhen kann bevor die Oberfläche komplett bedeckt ist.

Bezüglich der in Abbildung 4-34 dargestellten Größe fügen sich die Messungen von Elektropolierbereich und Oszillationsbereich übrigens nahtlos aneinander, wie Abbildung 4-35 zeigt.

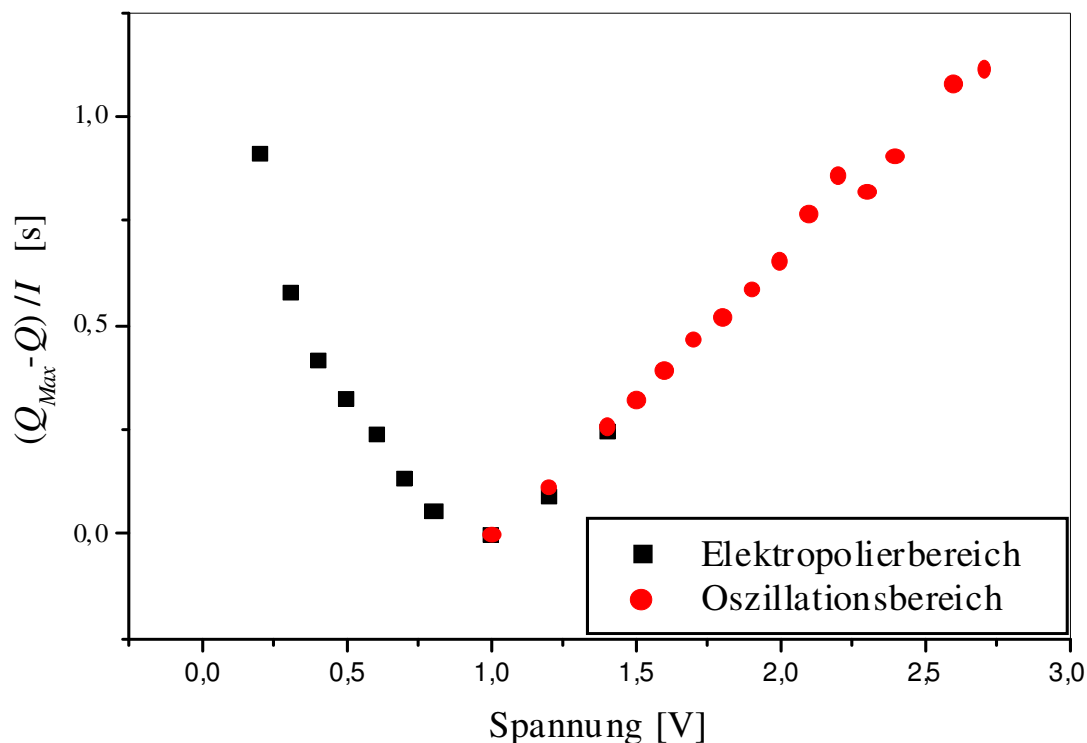


Abbildung 4-35: Die auf den Strom normierten Ladungsdifferenzen von Elektropolierbereich (Abbildung 4-34) und Oszillationsbereich (Abbildung 4-29).

4.2.2 Resonanzexperimente

Bei der Impedanzspektroskopie (s. Kapitel 3.4.1) wird die Stromantwort auf ein Perturbanzsignal gemessen, das der angelegten Gleichspannung überlagert wird.⁸⁰ Der FFT-Algorithmus (s. Kapitel 3.4.2) trennt die in diesem Signal vorkommenden Frequenzen und analysiert sie ihrer Amplitude nach. Würde nun diese Meßmethode auf die Oszillationen angewendet werden, so kann man, auch wenn die Amplitude des Perturbanzsignals null ist, trotzdem den gemessenen Strom durch den FFT-Algorithmus analysieren lassen. Man hätte dann ein Frequenzspektrum, in dem vor allem die Oszillationsfrequenz ein Signal liefern würde. Das hat mit Impedanzspektroskopie nicht mehr viel zu tun, sondern wäre in dieser Form zunächst einmal nichts weiter als eine Methode, die Oszillationsfrequenz mit dem zur Verfügung stehenden Instrumentarium durch eine FFT zu bestimmen.

⁸⁰ Das ist der Fall bei einem potentiostatischen Experiment. Ebenfalls möglich sind galvanostatische Experimente, bei denen dann eine Stromperturbanz dem Gleichstrom superpositioniert wird.

Wartet man bis sich die Oszillationen weggedämpft haben und macht dann eine Impedanzmessung, bei der das Perturbanzsignal einen Wert größer null hat, so findet man, daß die Oszillationen in der Stromkurve wieder sichtbar werden. In der Stromantwort sind natürlich auch die Frequenzen des Perturbanzsignals enthalten aber die Frequenz der Oszillationen ist dominant. Dabei ist es nicht notwendig, daß genau diese Frequenz im Signal enthalten ist. Aus meßtechnischen Gründen⁸¹ muß die zu erwartende Oszillationsfrequenz aber im Meßbereich liegen um korrekt erfaßt zu werden.

Das Ergebnis eines solchen Experimentes ist in Abbildung 4-36 wiedergegeben. Klar ist der Peak bei Frequenzen zu sehen, die zu der Oszillationsfrequenz gehören (s. Pfeil, 10 mHz entsprechen 100 s Oszillationsperiode). Außerdem treten zusätzliche Signale kleinerer Amplitude auf. Normalerweise wären diese Frequenzen in einer Impedanzanalyse unerwünscht, da sie gegen die Kausalität (s. Kapitel 3.4.1) verstoßen, d.h. sie weichen von denen im Perturbanzsignal ab. Bei einer „richtigen“ Impedanzmessung würden diese Frequenzen als fehlerhafte Daten identifiziert werden und nicht weiter berücksichtigt werden. Weiterhin zeigt das Spektrum die Oszillationen nicht als einen einzelnen Strich, sondern eine als ganze Gruppe von Frequenzen, deren Amplitude neben der Oszillationsfrequenz allerdings kleiner ist. Das deutet darauf hin, daß die Oszillation keine reine Sinusschwingung ist, sondern ihrerseits durch die Fourieranalyse noch in weitere zerlegt wird.

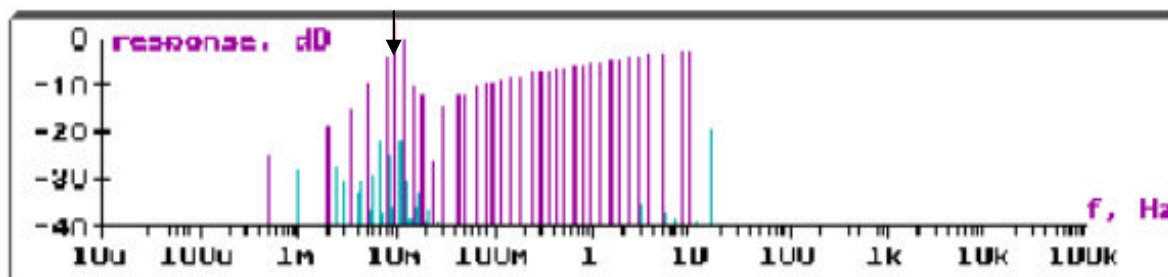


Abbildung 4-36: Antwortsignale während eines Resonanzexperimentes. Die Elektrode war mit 3 V polarisiert.

Neue Erkenntnisse werden damit zunächst nicht gewonnen. Erst wenn die Kennlinie in Bereichen untersucht wird, in denen normalerweise keine Oszillationen beobachtet werden können, können interessante Beobachtungen gemacht werden. Denn hier zeigen sich im Resonanzexperiment eben solche Peaks, die normalerweise, d.h. unter Bedingungen, die streng der Kausalität gehorchen, nicht in der Antwort zu sehen sein dürften (s. Abbildung 4-37).

⁸¹ Aufgrund limitierten Speichers ist die Anzahl der Frequenzen, die im Perturbanzsignal enthalten sein können, auf 43 begrenzt. Der Abstand der Teilsignale auf der Frequenzachse ist ebenfalls durch die Hardware vorgegeben. Die Stromantwort wird nur in diesem Intervall ausgewertet. Damit folgt, daß nur ein begrenzter Bereich für die Messung zur Verfügung steht. (Es besteht allerdings die Möglichkeit, falls nötig, zwei Meßbereiche nacheinander in zwei verschiedenen Messungen zu messen und ein zusammengesetztes Ergebnis zu erhalten. Doch auch in diesem Fall läge die Oszillation im Meßbereich.)

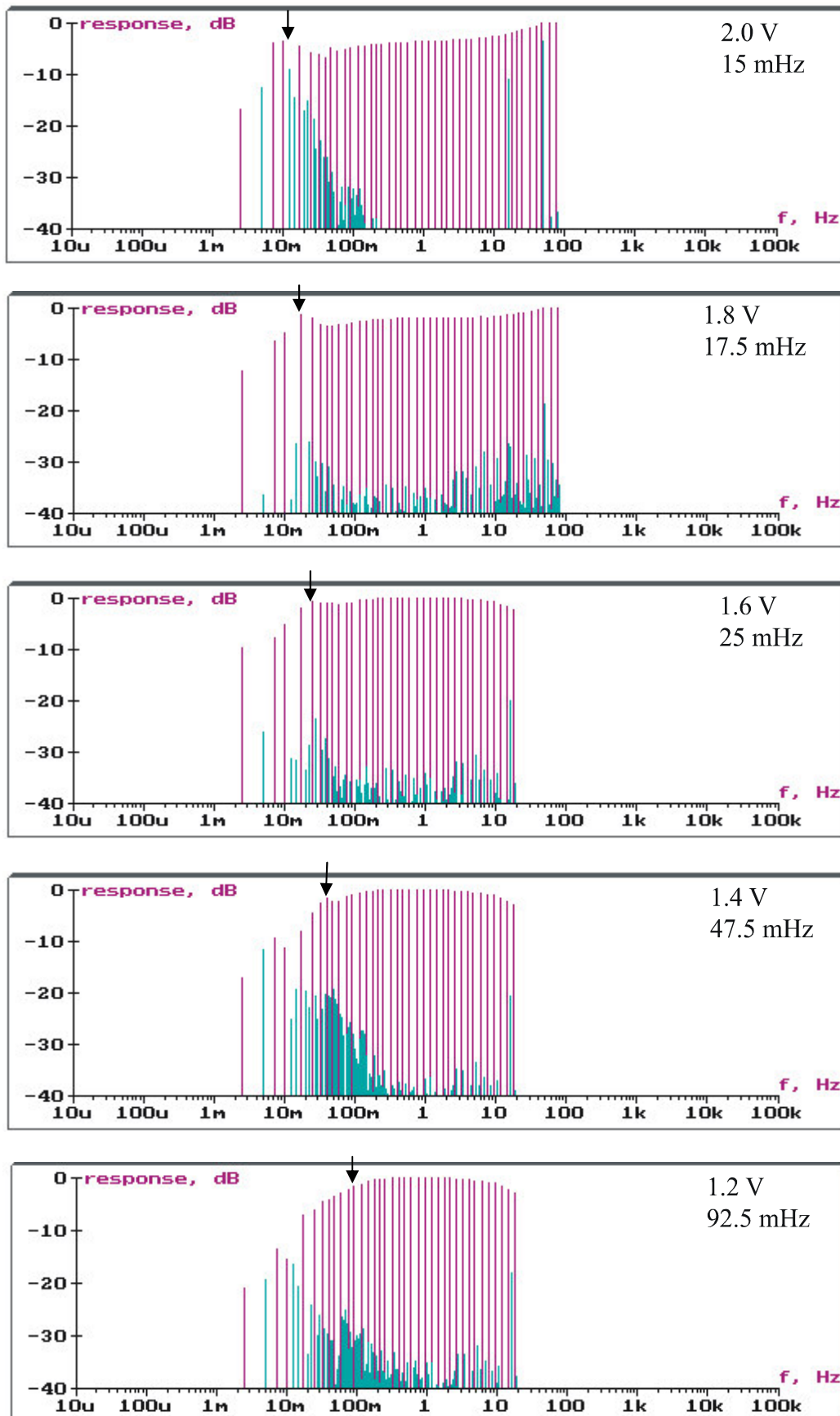


Abbildung 4-37: Stromantworten der Resonanzexperimente im Bereich von 1,2 bis 2,0 V. Bei der Spannung von 1,2 V ist die resonante Antwort bestenfalls anhand der Frequenzen zu erkennen, die normalerweise als Rauschen vernachlässigt würden. Die Resonanzfrequenzen sind in den Spektren jeweils durch einen Pfeil markiert.

Mit abnehmender Spannung werden die Peaks immer undeutlicher und wären wohl nur als Rauschen oder Meßfehler gedeutet worden wenn die Periodendauern, die zu diesen Frequenzen gehören, nicht proportional zur angelegten Spannung wären, wie in Abbildung 4-38 zu sehen ist. Man erhält damit auf völlig anderem Wege qualitativ genau das gleiche Ergebnis, das auch in Abbildung 4-4 schon gefunden wurde. Das verleiht den hier vorgestellten Resonanzexperimenten den nötigen Rückhalt.

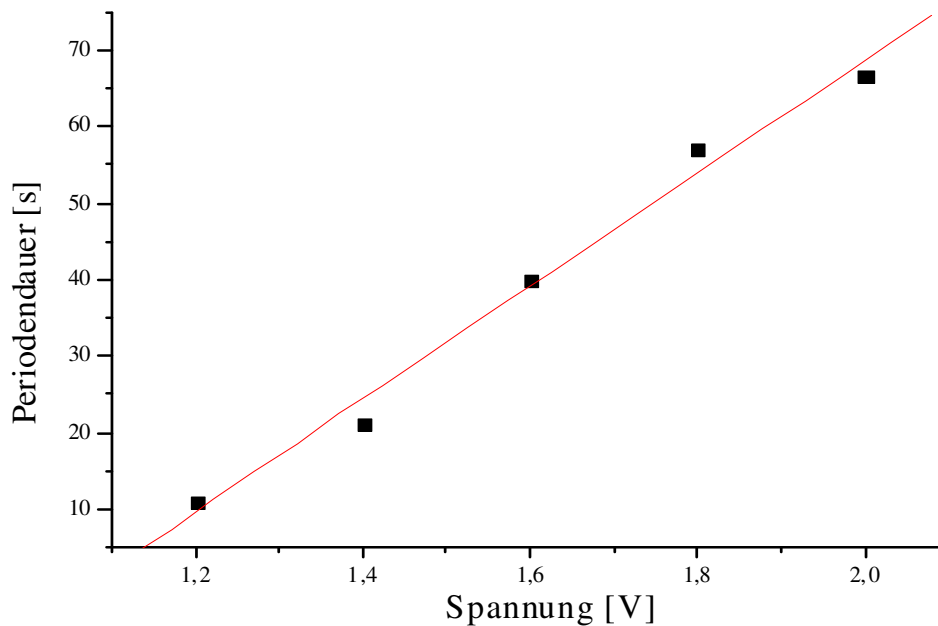


Abbildung 4-38: Die aus den Resonanzexperimenten gefundenen Periodendauern, aufgetragen über die Spannung.

Außerdem lassen sich die hier gefundenen Resonanzfrequenzen auch gezielt anregen. Auf ein gedämpft oszillierendes System wurde, nachdem die Oszillationen weggedämpft waren, ein externes Spannungssignal gegeben, das aus einem Signalgenerator stammte und aus einer einzigen Sinusfrequenz bestand. Die Amplitude dieses Signals war dabei so groß, daß es in der Stromantwort schon in einer simplen Strom-Zeit-Messung mit bloßem Auge zu erkennen war. Abbildung 4-39 zeigt die Stromantwort des Systems auf ein Anregungssignal mit 4, 16 und 36 Hz und jeweils gleicher Amplitude.

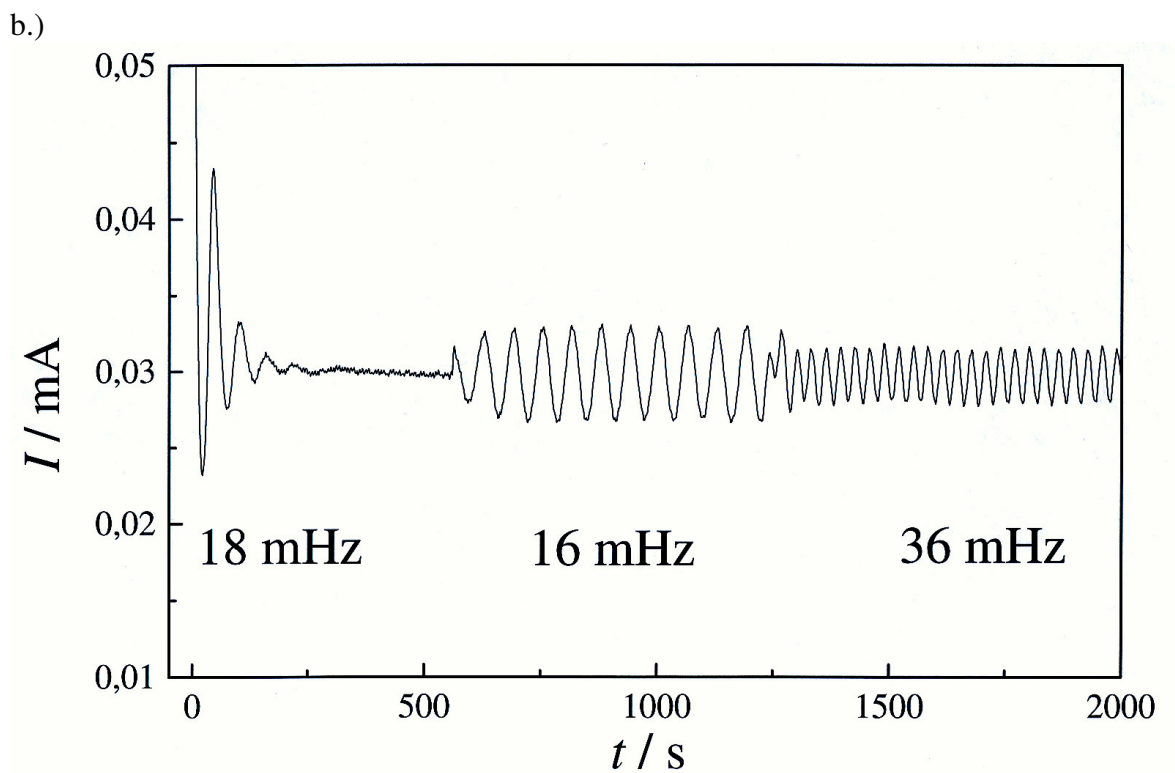
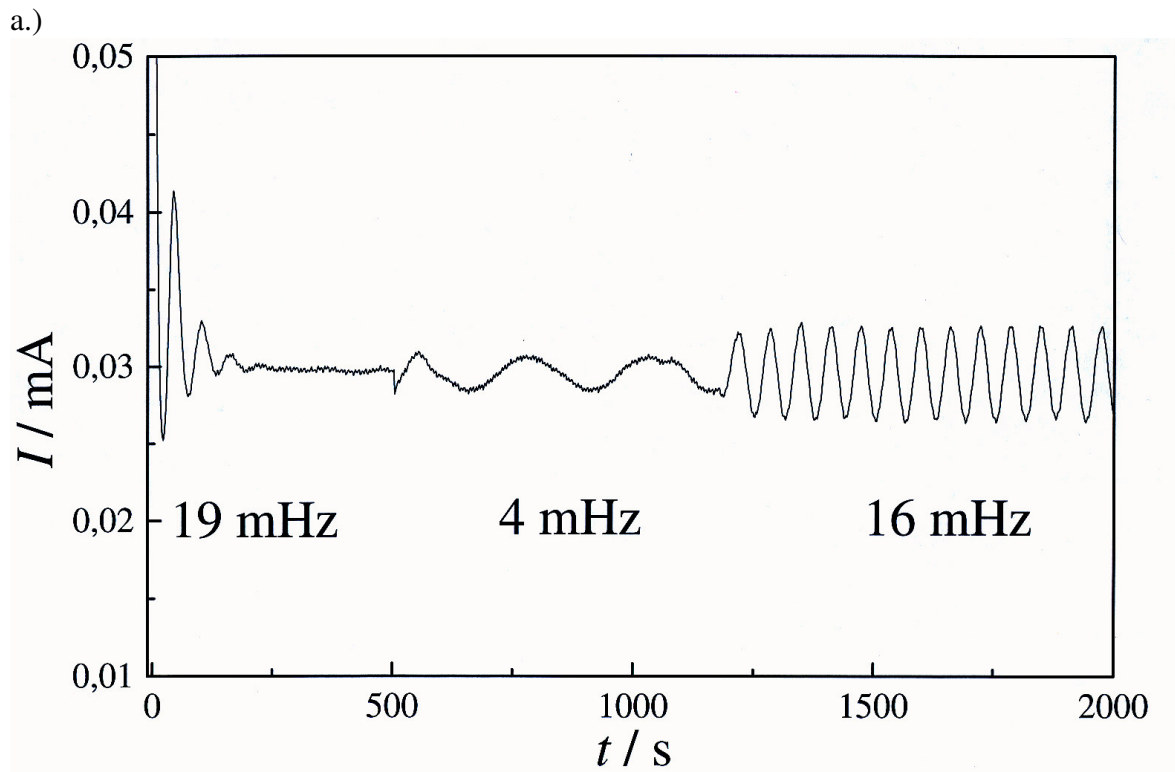


Abbildung 4-39: Gedämpfte Oszillationen und von außen überlagertes Signal von 4 und 16 mHz (a.) und 16 und 36 mHz (b.).

Die gedämpften Oszillationen laufen mit 19 bzw. 18 Hz. Klar zu sehen ist, daß die Stromamplitude des Systems in der Messung bei den 16 Hz Signalen größer ist, als bei

denen mit 4 oder 36 Hz, die unter oder über der tatsächlich gemessenen Oszillationsfrequenz liegen. Da die Amplitude des aufgeprägten Signals für alle Frequenzen die gleiche ist, treten die Unterschiede also erst am System auf und deuten auf resonantes Antwortverhalten hin.

4.2.2.1 Diskussion

Die Deutung fällt im Rahmen des "Current Burst"-Modells denkbar leicht: In makroskopischen Oszillationen ist das oszillierende Verhalten der einzelnen „Bursts“ deswegen zu sehen weil sie synchronisiert alle (mehr oder weniger) in der gleichen Phase sind. Ein von außen angelegtes Perturbanzsignal zwingt das System nun dazu, in eben den Frequenzen aktiv zu werden, die in diesem Signal enthalten sind. Ist eine dabei, die ohnehin eine intrinsische Frequenz des Systems darstellt, fällt es dem System nun leicht darauf zu antworten und daher sticht diese im Spektrum aus den anderen Signalen heraus. Die Möglichkeit zur Synchronisation spielt aber offenbar ebenfalls eine wichtige Rolle, denn sonst würden die Peaks im Spektrum sich bei kleineren Spannungen zwar zu höheren Frequenzen verschieben aber nicht in der Höhe abnehmen. Schließlich sind die Peaks nicht mehr erkennbar. Daß diese Grenze ausgerechnet in der Nähe der Stelle liegt, die als der Punkt identifiziert wurde, bei der die Oberfläche erstmals komplett mit Oxid bedeckt ist (s. Kapitel 4.2.1.1), ist sicherlich kein Zufall. Eine weitere Verfolgung der „Burst“-aktivitäten in noch kleinere Spannungsbereiche mit Resonanzexperimenten ist in dieser Form wegen des zu kleinen Signals nicht möglich.

Allerdings zeigen diese Ergebnisse eines ganz deutlich: Auch in Bereichen auf der Kennlinie, in denen bei konstanter Spannung keine Oszillationen direkt sichtbar sind, sind Mikrooszillatoren aktiv und damit fließt der Strom also nicht kontinuierlich über die Siliziumelektrode. Darin liegt die besondere Bedeutung der hier vorgestellten Resonanzexperimente.

4.3 Der PSL-Bereich

Der PSL-Bereich liegt in der vorderen Spannungsregion der Kennlinie. Er zeichnet sich dadurch aus, daß hier bei Wahl eines geeigneten Elektrolyten die Bildung einer mikroporösen⁸² Schicht auf der Siliziumelektrode beobachtet wird. Diese hat, außer daß sie porös ist, auch andere interessante Eigenschaften. Als wichtigste ist dabei sicherlich die Elektrolumineszenz zu nennen, bei der das Material unter geeigneter Kontaktierung leuchtet, wie man es sonst nur von direkten Halbleitern kennt. Auch zeigt die mikroporöse Siliziumschicht eine deutliche Photolumineszenz unter UV-Licht⁸³. Ebenfalls sind poröse Schichten mit Strukturgrößen im μm -Maßstab (sogenannten Makroporen) möglich.

Ohne daß die Produktion solcher PS-Schichten das Ziel der Experimente war, ist die Kennlinie in diesem Bereich mit Rücksprungexperimenten untersucht worden. Unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen (0,05 w% HF) ist keine signifikante Veränderung der Oberfläche während der Versuchszeit sichtbar gewesen und es konnte auch keine (mit bloßem Auge sichtbare) Photolumineszenz beobachtet werden. Zudem wurde nach der Messung einer Stromtransienten die Probe kurz mit einer Spannung im Oszillationsbereich polarisiert, um eine eventuell vorhandene PS-Schicht aufzulösen. Erst nach dem Abätzen

⁸² Strukturdimensionen von PS-Schichten liegen im nm-Bereich.

⁸³ UV-Bestrahlung diente auch im Verlauf dieser Arbeit dazu, PSL-Schichten zu identifizieren und damit die Wahl der korrekten Wachstumsparameter zu verifizieren.

des dabei gebildeten Oxides wurde das nächste Rücksprungexperiment begonnen, so daß man davon ausgehen darf, daß die Versuchsbedingungen für jedes Rücksprungexperiment die gleichen sind.

4.3.1 Rücksprungexperimente

Die, wie auf Seite 69 beschrieben, aus den Relaxationsströmen konstruierte Kennlinie in diesem Bereich (s. Abbildung 4-40) entspricht ihrer Form nach im Prinzip wieder der kontinuierlich gemessenen (s. Abbildung 4-1), jedoch ist der PSL-Peak bei weitem nicht so ausgeprägt.

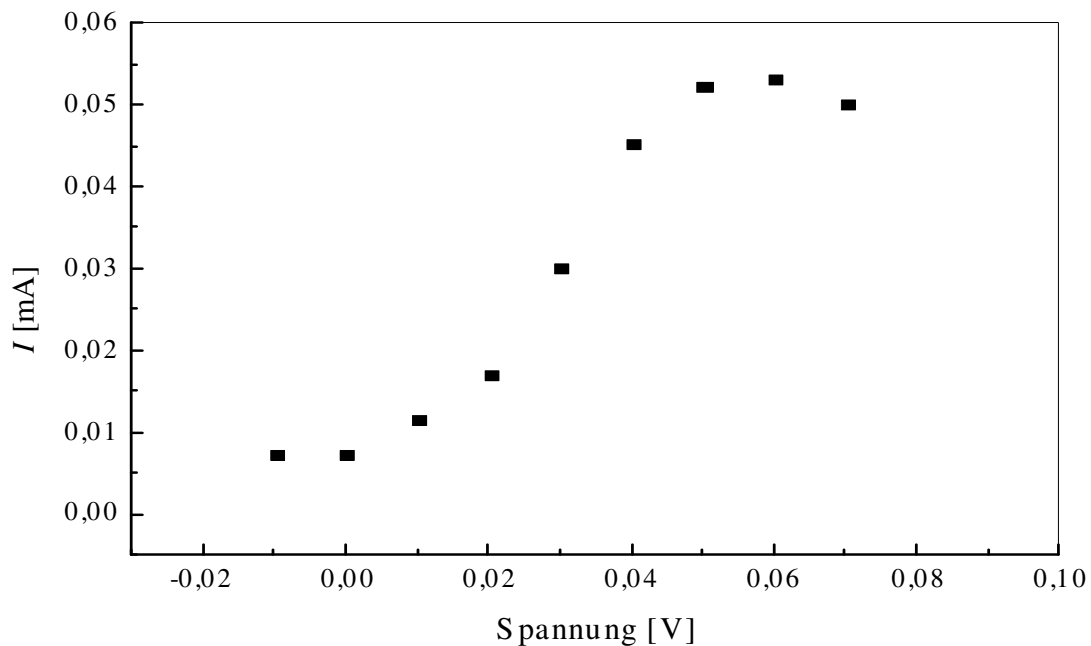


Abbildung 4-40: Aus den Relaxationsströmen konstruierte Kennlinie im PSL-Bereich.

Durch Kombination von Abbildung 4-40, Abbildung 4-31 und Abbildung 4-17 läßt sich nun die komplette Kennlinie aus Relaxationsströmen zeichnen, wie es in Abbildung 4-41 gezeigt ist.

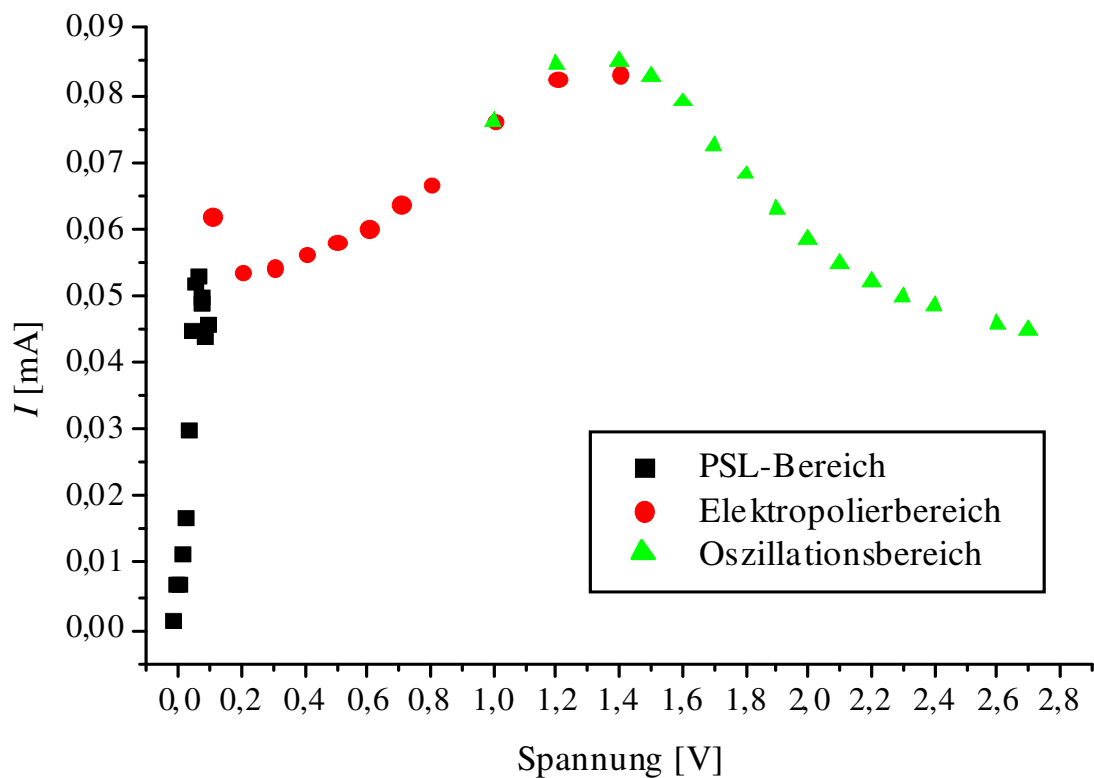


Abbildung 4-41: Die Kennlinie, zusammengesetzt aus den Relaxationsströmen aus Abbildung 4-40, Abbildung 4-31 und Abbildung 4-17.

Besonders gut passen Elektropolier- und Oszillationsbereich zusammen. Die Ströme des PSL-Bereiches scheinen etwas geringer zu sein als der erste Meßpunkt der Messungen zum Elektropolierbereich, dessen erhöhter Strom möglicherweise darauf hindeutet, daß er zum PSL-Peak gehört. Insgesamt passen alle drei Messungen aber recht gut zusammen.

Auch im PSL-Bereich sind transiente Strompeaks meßbar, die allerdings nicht alle eine vollständige Peakform mit klar definiertem Maximum aufweisen (s. Abbildung 4-42). Erst der transiente Stromverlauf, der nach einem Rücksprung von 0,04 V aufgezeichnet wurde, zeigt ein Plateau, d.h. eine Stelle, an der $\frac{dI}{dt} = 0$ gilt, und erst die nachfolgende Kurve bei 0,05 V hat eine echte Peakform. Abbildung 4-42 zeigt nur die ersten 50 s des Signals, das bis zu einer Zeit von 500 s aufgezeichnet wurde.

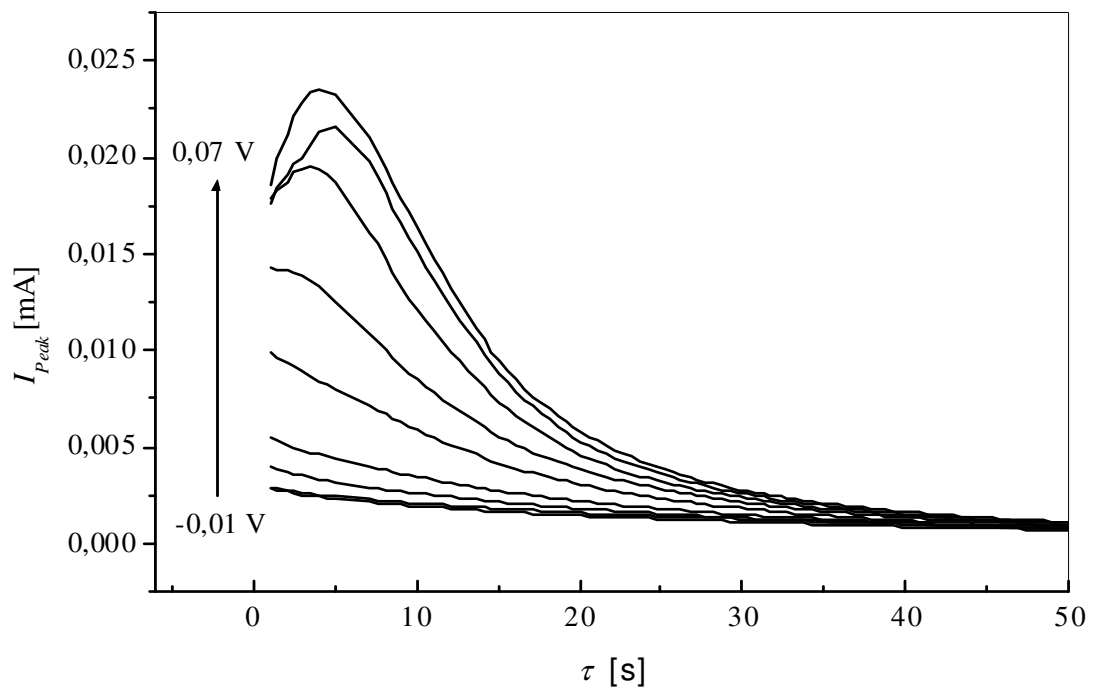


Abbildung 4-42: Transiente Strompeaks für Spannungen im Bereich von -0,01 bis 0,07 V. Der Pfeil gibt den Verlauf der Spannungen der jeweiligen Kurven vor(!) dem Rücksprung an.

Analog zu den vorangegangenen Experimenten werden die Peaks integriert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4-43. Es wurde dabei über die vollen 500 s integriert.

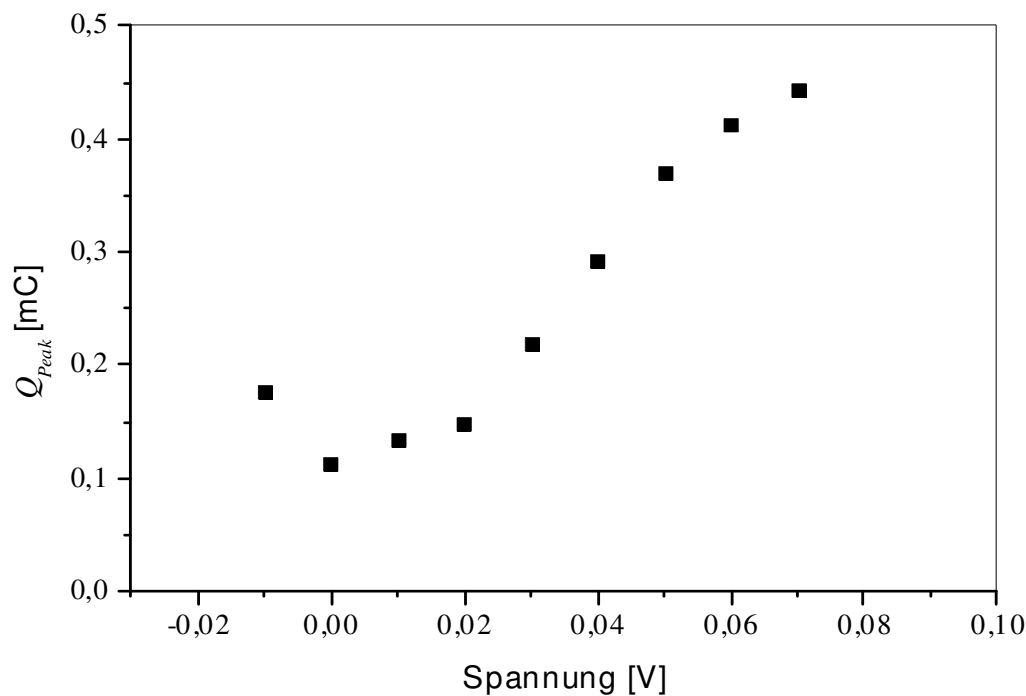


Abbildung 4-43: Durch Integration der Strom-Zeit-Verläufe aus Abbildung 4-42 gewonnene Transientenpeakladungen.

Es können also auch im PSL-Bereich transiente Ladungen gemessen werden.

4.3.2 Diskussion

Es ist möglich und für einen Teil der Ladungen in Abbildung 4-43 sicherlich auch zutreffend, daß hier die Wasserstoffpassivierung ursächlich dafür ist. Besonders bei höheren Spannungen ist allerdings anhand der Ausbildung eines Peaks ersichtlich, daß die Freisetzung von Ladungen verzögert erfolgt. Mit anderen Worten heißt das, daß die blanke Si-Oberfläche nicht sofort zugänglich ist, um passiviert zu werden. Der plausibelste Grund dafür ist, daß sich über den später zu passivierenden Bereichen eine Oxidschicht gebildet hat, die erst weggeätzt werden muß und zudem noch Suboxidladungen bedingt. Diese Aussage ist deswegen so bedeutend, weil in der Literatur meistens nur direkte Siliziumauflösung als Reaktion im PSL-Bereich der Kennlinie in Betracht gezogen wird, die ohne den anodischen Oxidationsschritt abläuft. Nicht nur die gemessenen Ladungen, aber vor allem auch die Form der Peaks deutet dagegen auf die Existenz eines Oxides hin⁸⁴. Unabhängig, und zusätzlich durch Daten aus infrarotspektroskopischen Messungen gestützt, konnte diese Annahme etwa zur gleichen Zeit von Chazalviel et al. bestätigt werden [37]. Demgegenüber stehen allerdings ex-situ Untersuchungen der Oberfläche mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) [38], bei denen kein Oxid vor dem PSL-Peak gefunden werden konnte.

⁸⁴ Auch für die Porenätzung ist die Existenz eines Oxides im vorderen Bereich der Kennlinie von sehr großer Bedeutung. Dabei wird das Auftreten von direkter Auflösung bei kleinen Spannungen jedoch keineswegs in Frage gestellt. Die Porenätzung wird später in dieser Arbeit genauer betrachtet.

Eine interessante Darstellung der Meßergebnisse ist in Abbildung 4-44 zu sehen. Darin ist der Quotient aus Relaxationsstrom und der integralen Peakladung, die nach dem Rücksprung von der gleichen Spannung gemessen wurde, als Funktion der Spannung aufgetragen.

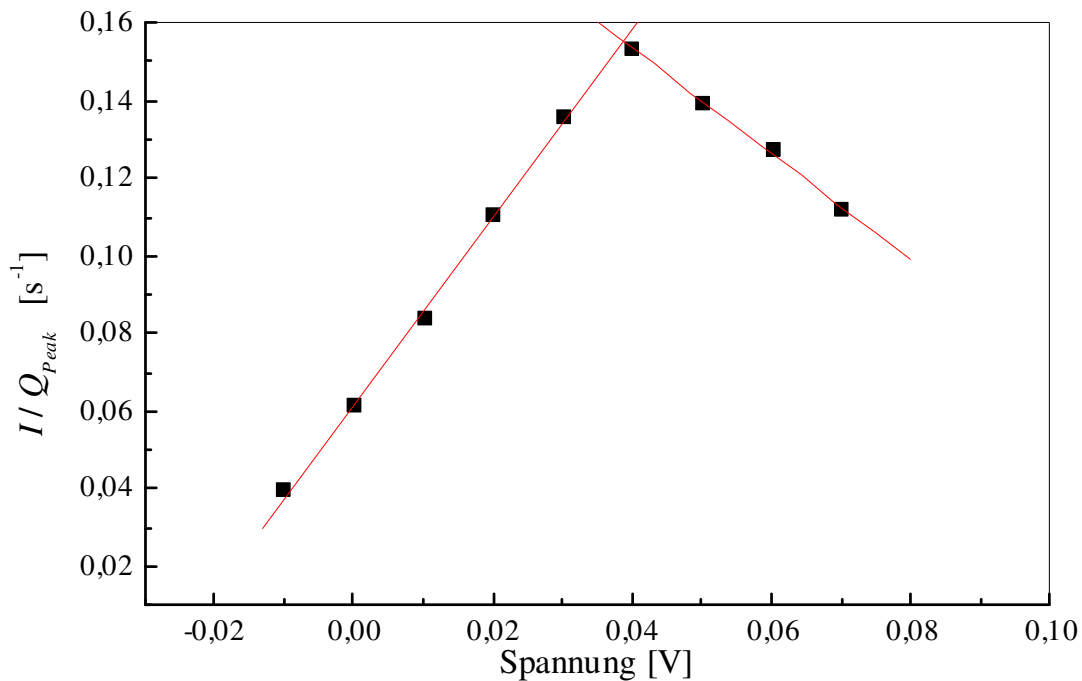


Abbildung 4-44: Quotient aus Relaxationsstrom I (Abbildung 4-40) und integraler Transientenpeakladung Q (Abbildung 4-43) über die Spannung aufgetragen. Deutlich sind zwei sich schneidende Geraden erkennbar.

Bedeutend sind an dieser Abbildung zwei Dinge: Zum einen die Tatsache, daß hier überhaupt lineare Zusammenhänge bestehen und zum anderen, daß der Schnittpunkt der beiden Geraden spannungsmäßig mit dem ersten Auftreten des Plateaus zusammentrifft. Dies ist höchstwahrscheinlich kein Zufall, was bei genauerer Betrachtung der Deutung des Quotienten plausibel wird.

Unter der hier getroffenen Annahme, daß der Stromfluß über die Halbleiteroberfläche nicht kontinuierlich, sondern in zeitlich diskreten und lokalen Ereignissen (Bursts) stattfindet, ist klar, daß nur ein begrenzter Bereich der Oberfläche nach so einem Burst Ladungen zum transienten Strompeak beitragen kann.

Wenn man davon ausgeht, daß der geflossene Strom (I_{Ox})⁸⁵ mit einer anodischen Oxidation gekoppelt ist, ist das dabei gebildete Oxidvolumen ein Maß für die geflossene Ladung (s. Kapitel 2.4). Weiterhin ist die gemessene Peakladung (Q_{Peak}) ein Maß für die zum Stromfluß benötigte Oberfläche, da auf einer Oberfläche, die kein Suboxid hat und auch nicht passiviert werden muß, und daher keinen Beitrag zur Peakladung leistet, zur

⁸⁵ Zum Zeitpunkt des Rücksprunges ist dieser extern gemessene Strom zeitlich konstant.

Zeit der Messung kein Burst nukleiert haben kann⁸⁶ (s. Kapitel 3.3). (Zur Veranschaulichung mag Abbildung 4-45 dienen.)

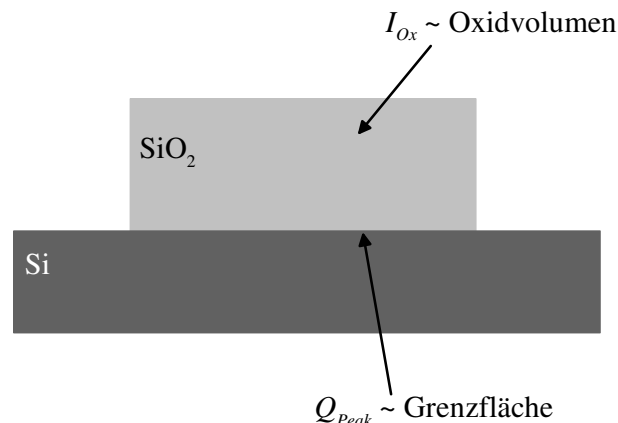


Abbildung 4-45: Stark vereinfachtes Bild zur Veranschaulichung der Deutung für die Geraden in Abbildung 4-44. (Genaures dazu im Text.)

Also wird ein Maß für die „Ladung pro Volumen“ durch ein Maß für die „Ladung pro Fläche“ geteilt und dabei kommt ein linearer Zusammenhang einer Strecke mit der Spannung heraus. Das ist auch genau das, was im „Current-Burst“-Modell für die Spannungsabhängigkeit der Oxidschichtdicke voraussagt.

Allerdings vernachlässigt diese Überlegung die nichtoxidierenden Ströme völlig. Das könnte jedoch dadurch aufgefangen werden, daß man argumentiert, daß das gebildete Oxidvolumen ja ebenfalls überschätzt wird, da sicherlich kein rechteckförmiges Volumen, wie es in Abbildung 4-45 vereinfacht gezeigt ist, aufwachsen wird.⁸⁷ Die Ecken wären abgerundet und das „eingesparte“ Volumen, respektive die „eingesparte“ Ladung, stünde für nichtoxidierende Ströme zur Verfügung. Dann hätte man aber immer noch das Problem, daß in dieser Deutung keine laterale Vergrößerung der Bumpfläche enthalten ist, was besonders im Hinblick auf die Diskussion in Kapitel 4.1.3 als eine zu gewagte Vereinfachung erscheinen muß. Nimmt man ein solches laterales Wachstum an, wäre in der Steigung nicht mehr nur alleine die Zunahme der Dicke zu sehen, sondern eher die mit der Spannung kontinuierliche Verschiebung des Verhältnisses von Dicke zu Fläche. Die Bumps wachsen dann demnach schneller in die Höhe als in die Breite. Es muß ein konstanter Faktor sein, der nach dieser Deutung die Geometrie der Bumps beeinflusst, da sonst keine Gerade gemessen worden wäre.

Doch dies alles, und es ist überhaupt nicht gesagt, daß es nicht noch ganz andere Deutungsmöglichkeiten gibt, erklärt nicht die zweite, abfallende Gerade. An der Stelle des Schnittpunktes muß ein anderer Prozeß einsetzen, der vorher keine Rolle gespielt hat. Da der Quotient I/Q_{Peak} fällt, heißt das, daß die Flächenladung durch Suboxid und/oder Passivierung ab dieser Stelle im Verhältnis schneller wächst als der Strom. Es wäre vorstellbar, daß bei kleinen Spannungen die Neubildungsrate für Oxidbumps so gering ist, daß zuvor nukleierte Bumps schon weggeätzt sind bevor ein neuer nukleiert. Das kann dann an der gleichen Stelle geschehen, ohne daß zusätzliche Fläche dafür benötigt wird. Bei (für den PSL-Bereich verhältnismäßig) großen Spannungen hingegen ist ein Teil der

⁸⁶ Das schließt natürlich nicht aus, daß dort irgendwann zuvor eine Nukleation stattgefunden haben kann, die aber zum Zeitpunkt des Rücksprungexperimentes keine Rolle mehr spielt.

⁸⁷ Die Transientenpeakladung wäre dann ein Maß für die rechteckige Grundfläche dieses Volumens.

Fläche immer durch Oxid bedeckt und steht daher nicht für die erneute Nukleation eines Bursts zur Verfügung. Daher muß die für die Nukleation notwendige Fläche ansteigen, was sich in einem Anstieg von Q_{Peak} bemerkbar machen sollte. Dies muß allerdings nur im Verhältnis zu I gelten und wie Abbildung 4-43 zu sehen ist auch kein abrupter Sprung in der Ladungskurve zu sehen.

Bereits aus diesen Überlegungen läßt sich Mikro- und Makroporenwachstum auf p-Si gut motivieren. Der im ansteigenden Teil postulierte Mechanismus der Nukleation auf kurz zuvor gezündeten „Bursts“ noch vor deren Passivierung bedeutet ja nichts anderes, als daß an immer den gleichen Orten ein Abtrag in die Tiefe stattfindet. Und tatsächlich ist auch bei p-Silizium ein Porenwachstum bei sehr kleinen Spannungen zu beobachten⁸⁸.

Wenn die zuvor gemachten Überlegungen stimmen, wird im oberen Bereich des ansteigenden Astes zum PSL-Peak, also in dem Bereich mit der abfallenden Geraden, im Verhältnis zum gebildeten Oxidvolumen viel Oberfläche benötigt. Die Oxidbursts behindern sich jetzt beim Wachstum und das mag auch ein Grund dafür sein, daß die Kennlinie ab diesem Punkt, es ist der Wendepunkt der ansteigenden Kurve, ihre Krümmung zum negativen Vorzeichen hin ändert. Der Ausweg, den das System hat, ist, mehr Oberfläche zu bilden und dabei entsteht die schwammartige PSL-Struktur. Konkret heißt das, daß oberhalb des Wendepunktes kein Makroporenwachstum möglich sein sollte.

Makroporen werden in nicht zu hoch konzentrierten Elektrolyten im Bereich von 5 w% HF erzeugt, während man für die Erzeugung von mikroporösem Silizium eher hohe Konzentrationen von über 25 w% HF verwendet. Daraus sollte dann folgen, daß für hohe Konzentrationen der Bereich auf der Kennlinie, der durch die abfallende Gerade in Abbildung 4-44 charakterisiert wird, dominant ist und für kleine Konzentrationen derjenige, der die steigende Gerade aufweist. Da beide Bereiche spannungsmäßig an der Position des ersten Wendepunktes der Kennlinie zusammentreffen, sollte dieser sich mit der HF-Konzentration verschieben. Entsprechende Experimente sind durchgeführt worden, konnten aber nicht ausgewertet werden, da die Kurven durch das Rauschen nach der Differentiation keinen klaren Nulldurchgang zeigten. (Das setzt natürlich voraus, daß auch bei HF-Konzentrationen, die weit über 0,05 w% liegen, die gleichen Geraden gelten. Das muß nicht notwendigerweise so sein. Da aber die Form der Kennlinie die gleiche ist, und die hier vorgestellten Messungen helfen, grundsätzliche Mechanismen für ihr Zustandekommen zu erklären, erscheint eine Übertragung auf höhere Konzentrationen im Rahmen dieser Diskussion zulässig.)

Was allerdings die obigen Überlegungen in ihrer Aussagekraft in Frage stellen muß, ist folgender Gedanke: Wenn die abfallende Gerade eine Situation charakterisiert, in der das Oxid die Nukleation weiterer Bursts auf der Oberfläche behindert, so würde man vermuten, daß der entsprechende Bereich auf der Kennlinie durch Vergrößerung der HF-Konzentration nicht wachsen, sondern abnehmen sollte. Schließlich ist HF ja ein das Oxid ätzendes Agens. Stimmen die obigen Überlegungen, so müßte der Wendepunkt bei hoher HF-Konzentration aber (bezüglich der Spannung und des Stromes) sehr tief auf der Kennlinie liegen. Schließlich ist es wesentlich leichter, bei hohen Konzentrationen Nanoporen zu erzeugen als Makroporen. Letzteres ist bisher nur bei vergleichsweise verdünnten Elektrolyten gelungen. Daher darf man aus der oben gemachten Aussage, daß

⁸⁸ Dabei kommt es allerdings zusätzlich zur Agglomeration einzelner Bursts, da die bei kleinen Spannungen gebildeten Poren Makroporen sind, deren laterale Dimension um ein Vielfaches zu groß ist, als daß ein Burst alleine sie bilden könnte.

oberhalb des ersten Wendepunktes keine Makroporen entstehen können nicht im Analogieschluß umkehren und ableiten, daß unterhalb dieses Punktes keine Nanoporen existieren können.

Dennoch: Versuche mit organischen Elektrolyten zeigen, daß mikroporöses Silizium in oxidierenden Elektrolyten wie Formamid gebildet werden kann, während schwachoxidierende organische Elektrolyte wie DMSO⁸⁹ oder DMF⁹⁰ ausschließlich zur Makroporenätzung geeignet sind. Dies sind experimentell gut abgesicherte Erfahrungen. Das heißt, daß Oxid in hinreichender Menge in der Tat für die PSL-Bildung entscheidend ist, obwohl es bei hohen HF-Konzentrationen schneller weggeätzt wird. Insbesondere ist Formamid ein Elektrolyt, der in Kontakt mit Silizium ebenfalls eine I-V-Charakteristik mit PSL-Peak hat (s. Abbildung 4-2).⁹¹

Die im Verlauf dieser Diskussion geäußerten Gedanken und Argumente gelten auch dann teilweise weiterhin, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Oxidation erst ab dem Wendepunkt auf der Kennlinie einsetzt. Dann wären die transienten Strompeaks in Abbildung 4-42 vor dieser Spannung (0,04 V) durch Wasserstoffpassivierung zu begründen, auch wenn diese (verglichen mit den suboxiddominierten Peaks) dafür zu hoch erscheinen. Mit Einsetzen des Plateaus kommt man meiner Meinung nach jedoch für die Diskussion nicht mehr ohne eine Oxidschicht aus. Die ansteigende Gerade würde den Strom durch das flächenhafte Wachstum der reaktiven Bereiche auf der Elektrode beschreiben, der offenbar weniger stark zunimmt als der Strom über (direkte) Si-Auflösung. Ab dem Schnittpunkt der Geraden behindert Oxidwachstum den Stromfluß mit den bekannten Folgen. Was dagegen spricht, ist daß das Makroporenwachstum eben bei sehr kleinen Spannungen stattfindet und, obwohl nicht so stark davon abhängig wie die Erzeugung von Mikroporen, ebenfalls nicht ganz ohne Oxid auskommt. Experimente haben gezeigt, daß der Durchmesser der Poren dann zurückgeht wenn man einen nichtoxidierenden organischen Elektrolyten verwendet und zusätzlich dafür sorgt, daß kein Wasser darin enthalten ist⁹² [39].

Eine Schwäche der hier vorgestellten Transientenmessungen sei abschließend nicht verschwiegen. In Abbildung 4-41 war gezeigt worden, daß sich die Messungen der Relaxationsströme aus den drei Bereichen der Kennlinie sehr gut zu einer Gesamtkennlinie zusammensetzen lassen. Mit den Ladungskurven aus dem Elektropolier- und Oszillationsbereich (Abbildung 4-33 und Abbildung 4-43) verhält es sich recht ähnlich. Die Ladungskurve aus dem PSL-Bereich (Abbildung 4-19) jedoch läßt sich nicht nahtlos daran anfügen. Sie ist um ein Vielfaches zu hoch (s. Abbildung 4-46).

⁸⁹ Dimethylsulfoxid

⁹⁰ Dimethylformamid

⁹¹ Korrekterweise muß aber einschränkend bemerkt werden, daß nicht jede Kennlinienmessung in Formamid einen PSL-Peak zeigte und auch eine Kennlinie von DMSO gemessen wurde, die überraschenderweise einen solchen Peak aufwies, obwohl man in DMSO keine Nanoporen ätzen kann oder es zumindest noch nicht getan hat. In diesem Fall ist, anders als in der Formamidmessung, aber von einer H₂O-Kontaminierung auszugehen. Die Kennlinienmessungen in organischen Elektrolyten waren insgesamt nicht sehr gut reproduzierbar.

⁹² Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß man den Elektrolyten mit Stickstoff durchströmt und die HF-Lösung mit hochkonzentrierter wasserfreier Flußsäure auf Pyridinbasis ansetzt, wie es auch bei der Messung der Kurve in Abbildung 4-2 der Fall war.

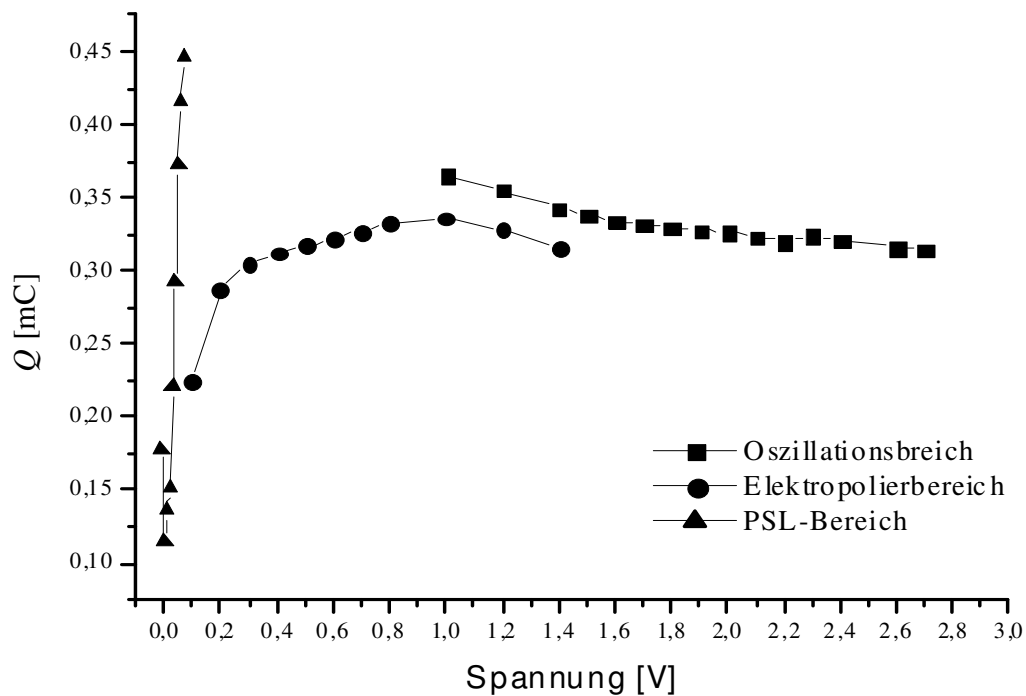


Abbildung 4-46: Vergleich der Ladungskurven des PSL-, Elektropolier- und Oszillationsbereiches.

Der Grund dafür ist sicherlich, daß für die Experimente im hinteren Bereich der Kennlinie ein Rücksprungpotential von $-0,15$ V gewählt wurde, wohingegen die Messungen im PSL-Bereich mit $-0,10$ V durchgeführt wurden. Der Grund für diese Abweichung ist der, daß als Kriterium für das Rücksprungpotential gewählt wurde, daß die Meßkurve des transienten Strompeaks am Anfang und am Ende jeweils auf der Nulllinie liegen muß.

Vergleichende Messungen der Transientenpeakladung bei verschiedenen Rücksprungpotentialen zeigte den Kurvenverlauf, wie er in Abbildung 4-13 dargestellt ist. Vergleicht man den Unterschied der Ladungen bei $-0,10$ V ($0,150$ mC) und $-0,15$ V ($0,073$ mC), so erkennt man, daß beide Meßwerte sich etwa um den Faktor zwei unterscheiden. Vergleicht man nun den letzten Meßwert der Ladungskurve aus Abbildung 4-43, die bei $-0,10$ V gemessen wurde, mit dem ersten aus Abbildung 4-33, der bei $-0,15$ V gemessen wurde, so erkennt man auch hier, daß beide Werte sich etwa um diesen Faktor unterscheiden, was die gegebene Begründung für den Unterschied in der Ladungsmenge untermauert.

Daß jedoch bei den hier vorgestellten Experimenten zum PSL-Bereich zwei Geraden herauskommen, deren Schnittpunkt außerdem noch mit dem unabhängig davon gemessenen Kennlinienwendepunkt zusammenfällt, legt den Schluß nahe, daß das Rücksprungpotential nicht falsch gewählt wurde. Auch wenn die Ladungen im Elektropolier- und Oszillationsbereich kleiner sind weil das Rücksprungpotential in diesen Fällen stärker kathodisch ist, sind alle getroffenen qualitativen Aussagen (und das sind dort die einzig interessanten) weiterhin gültig.

Abschließend, und als wesentliches Ergebnis von Kapitel 4 lassen sich folgende zentrale Aussagen über die Elektrochemie des Si-HF-Kontaktes formulieren:

1. Die elektrochemischen Reaktionen verlaufen im wesentlichen nicht kontinuierlich, sondern in „Bursts“. Dies zeigen die Oszillations- und Resonanzexperimente.
2. Die Oxidbildung und –auflösung bestimmen im wesentlichen die Form der Kennlinie des Si-HF-Systems. Die Kennlinienwendepunkte ergeben sich aus den Verhältnissen der Oxidschichtbedeckung, wie sie insbesondere durch die Rücksprungexperimente in den Transienten beobachtbar sind.

Kapitel 5 : Weitere Untersuchungen zur Kennlinie

In Kapitel 4 wurden ausführlich die drei Bereiche der Kennlinie besprochen. In diesem Kapitel sollen dagegen einige kurze Messungen Gegenstand der Diskussion sein, die eher die ganze Kennlinie betreffen. Die jeweiligen Ergebnisse werden in dem zugehörigen Unterkapitel auch gleich diskutiert werden.

5.1 Temperaturabhängigkeit

Wie es nach den Ergebnissen aus Kapitel 4 nicht anders zu erwarten ist, ist die Kennlinie temperaturabhängig. Das ist in Abbildung 5-1 für Temperaturen zwischen 10 °C und 27 °C dargestellt.

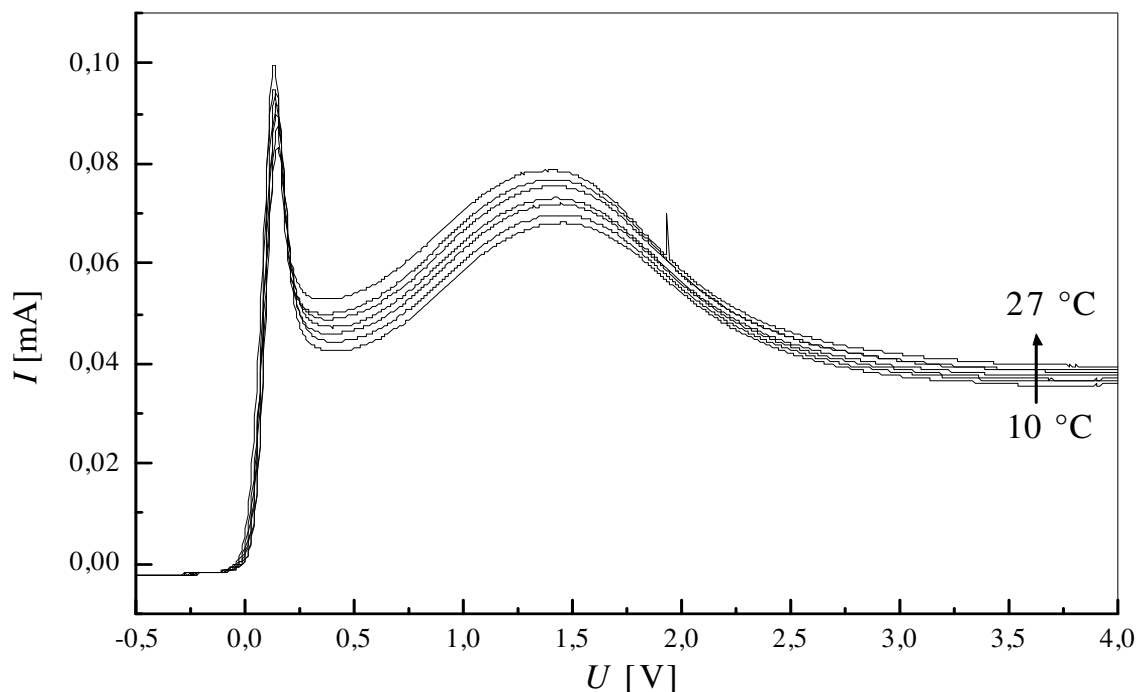


Abbildung 5-1: Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug 10 mV/s, 0,025 w% HF

Klar ist zu sehen, daß höhere Temperaturen einen höheren Kennlinienstrom bedingen, die grundsätzliche Form der Kennlinie aber unbeeinflusst bleibt. Trägt man markante Punkte der Kennlinie über der Temperatur auf, so erhält man Abbildung 5-2. Es wurden hier die Ströme der PSL-Peaks, des I_{Ox} -Peaks und der Endströme (I_{End}), d.h. der Ströme, die im Oszillationsbereich parallel zur Spannungsachse laufen⁹³, abgebildet.

⁹³ Das mag zunächst erstaunen, da im Oszillationsbereich ja der Strom über die Zeit nicht konstant sein sollte und da die Spannungsachse ja auch eine Zeitachse ist (das ergibt sich aus der Meßgeschwindigkeit [mV/s], müßte auch hier eine Veränderung während der Messung stattfinden. Allerdings mißt man in den hier verwendeten verdünnten Elektrolyten (meistens) nur gedämpfte Oszillationen, die auch nur dann sichtbar sind, wenn man mit einer glatten, oxidfreien Oberfläche startet oder einen starken Spannungsimpuls auf das System gibt.

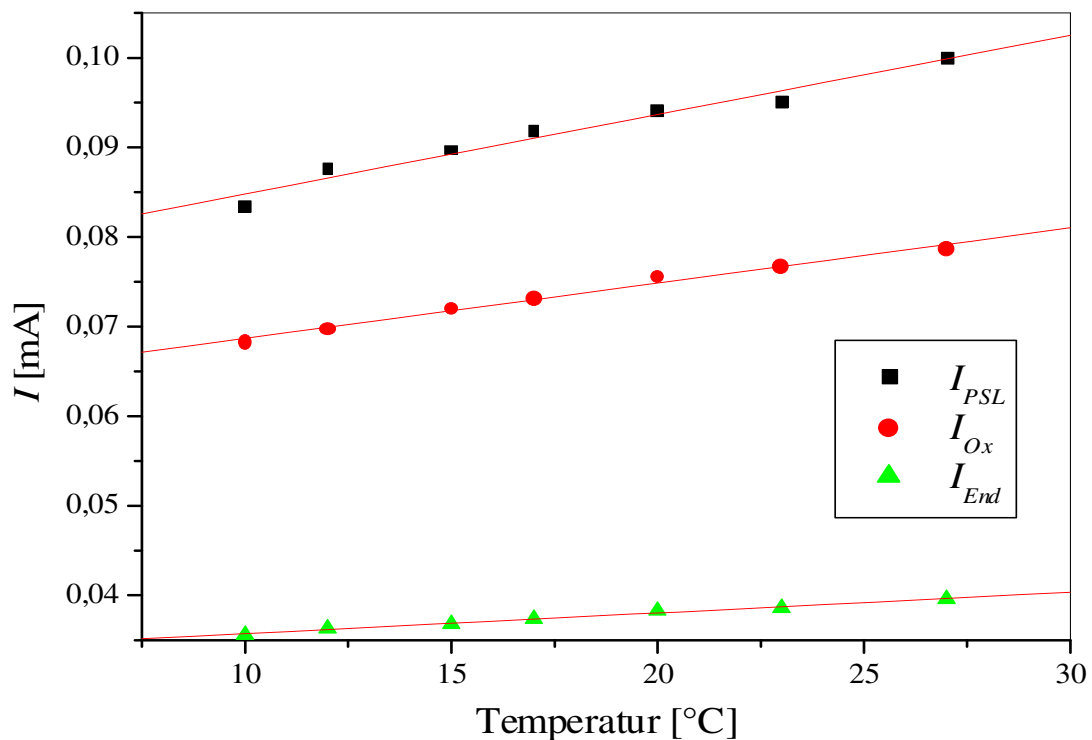


Abbildung 5-2: Markante Kennlinienpunkte der Messung aus Abbildung 5-1 über der Temperatur aufgetragen.

Für alle drei Parameter erhält man einen linearen Zusammenhang über die Temperatur. Die Steigungen jedoch sind unterschiedlich. Die größte Temperaturabhängigkeit zeigt der PSL-Peak, die kleinste I_{End} .

Vom Oszillationsbereich ist bekannt, daß dort eine komplette Oxidbedeckung der Siliziumelektrode vorliegt. Die fließenden Ströme werden größtenteils oxidierenden Charakters sein. Dann ist klar, daß sie zunehmen müssen wenn die Abätzrate α zunimmt, was bei höherer Temperatur der Fall ist. Dadurch, daß mehr Oxid pro Zeit weggeätzt wird, wird pro Zeit auch mehr Oxid neu gebildet. Es gilt also:

$$\left\langle \frac{ds}{dt} \right\rangle = 0 \quad (5-1)$$

Aus Gleichung (2-16) folgt dann sofort:

$$\beta I_{Ox} = \alpha \quad (5-2)$$

Aus einer Vergrößerung der Abätzrate sollte also ein erhöhter Strom resultieren, was hier auch der Fall ist.

Daß die drei Geraden in Abbildung 5-2 nicht parallel laufen, deutet auch darauf hin, daß die Oxidation nicht in allen Bereichen der Kennlinie die gleiche Rolle spielt. Das ist

auch nicht zu erwarten, da besonders in den unteren Spannungsbereichen auch die nichtoxidierenden Ströme eine wesentliche Relevanz haben. Deren Temperaturverhalten ist offenbar ein anderes und hängt nicht nur von der Abätzrate α , sondern von der Reaktionskinetik der di- und monovalenten Auflösung ab.

5.2 Impedanzmessungen entlang der Kennlinie

Es sind Impedanzmessungen (Kapitel 3.4) an verschiedenen Spannungen auf der Kennlinie durchgeführt worden. Dabei wurde jeweils gewartet bis der Strom einen Gleichgewichtswert erreicht hatte bevor gemessen wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-3 gezeigt.

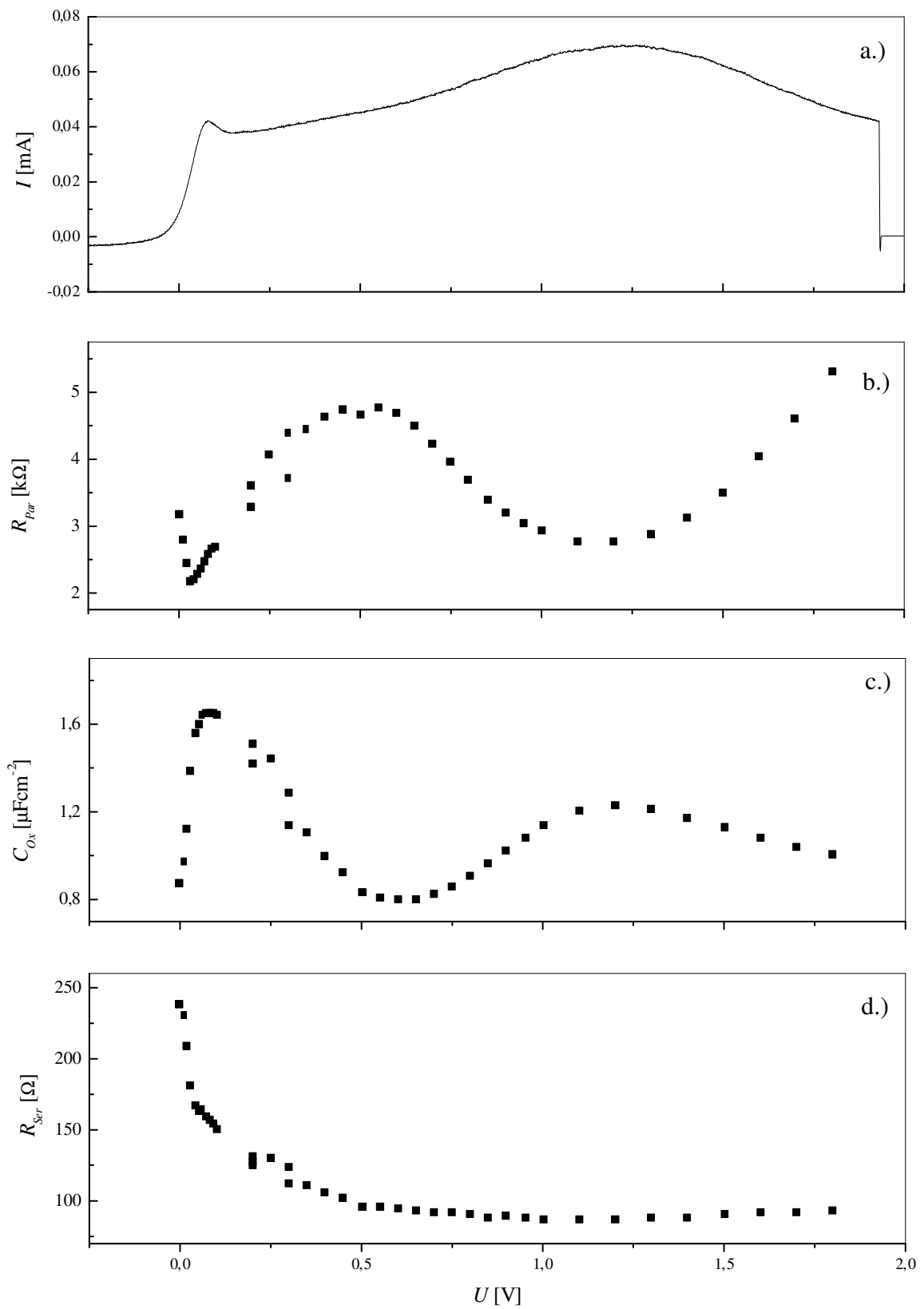


Abbildung 5-3: Impedanzmessungen entlang der Kennlinie. (0,05 w% HF)

Es sind hier nach der Kennlinie selbst (a.) die Fitparameter R_{Par} , C_{Ox} und R_{Ser} dargestellt, wie sie sich bei einem Fit nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3-13 ergeben (b.-d.). Besonders stark ist die Änderung von R_{Ser} , wo ein Abfall von über 60% im vorderen Bereich der Kennlinie erfolgt. Es ist außerdem erkennbar, daß die R_{Ox} -Kurve und die C_{Ox} -Kurve gerade gegenläufig sind. Die Werte von C_{Ox} sind dann hoch wenn die von R_{Ox} niedrig sind und umgekehrt.

Der Anstieg von R_{Ox} bei hohen Spannungen (und der gleichzeitige Abfall von C_{Ox}) im hinteren Bereich der Kennlinie (ab ca. 1,25 V) ist leicht anhand der Vorstellung eines dicker werdenden Oxides bei hohen Spannungen erklärbar, das den Stromfluß durch ohm'sche Verluste behindert.

Im vorderen Bereich der Kennlinie ist diese einfache Interpretation nicht ohne weiteres zulässig, da hier noch keine geschlossene Oxidschicht existiert⁹⁴. Daher müssen auch Beiträge zur Kapazität durch die Helmholtzschicht und Ansätzen einer isolierenden PSL-Schicht in Betracht gezogen werden⁹⁵. Möglicherweise liefert die Raumladungszone, die aufgrund der anodischen Polarisation schmal ist und daher eine nicht zu kleine Kapazität hat, ebenfalls einen Beitrag.⁹⁶ Von 0,5 V abwärts steigt die Kapazität während der Widerstand fällt. Bei diesen Spannungen liegen noch oxidfreie Bereiche auf der Oberfläche vor. An diesen Stellen trägt die Kapazität der Helmholtzschicht oder der RLZ zur Gesamtkapazität bei. Da deren Kapazität höher ist als die des Oxides – sonst wäre bei den Oszillationen keine Änderung der Kapazität gemessen worden – folgt aus einer Abnahme der Oxidbedeckung eine Zunahme der Kapazität. Auch der in diesem Bereich geringere Widerstand deutet auf einen kleineren Oxideinfluß hin. In dem Kennlinienabschnitt, der spannungsmäßig noch davor liegt (etwa zwischen 0 und 0,1 V) könnten Anfänge einer PSL-Bildung der Grund für die geringe Kapazität sein, da in diesem Fall die hohe Kapazität der dünnen Helmholtzschicht in einer solchen Reihenschaltung an Bedeutung verliert.

5.3 Abhängigkeit von I_{PSL} von der HF-Konzentration

Die Abhängigkeit des PSL-Peakmaximums I_{PSL} von der HF-Konzentration ist über ein breites Konzentrationsintervall gemessen worden und das Ergebnis ist in Abbildung 5-4 gezeigt.

⁹⁴ Das ist zum einen ein Ergebnis von Kapitel 4 und zum anderen Konsens in der Literatur.

⁹⁵ Diese PSL-Schicht kann aber weder dick noch stabil sein, denn bei den hier verwendeten sehr geringen HF-Konzentrationen war die Oberfläche auch nach den Experimenten noch blank und ohne offensichtlichen Hinweis auf PSL.

⁹⁶ Die Raumladungszone war nur bei den Rücksprungexperimenten in Kapitel 4 so breit, daß ihre Kapazität im nm-Bereich lag.

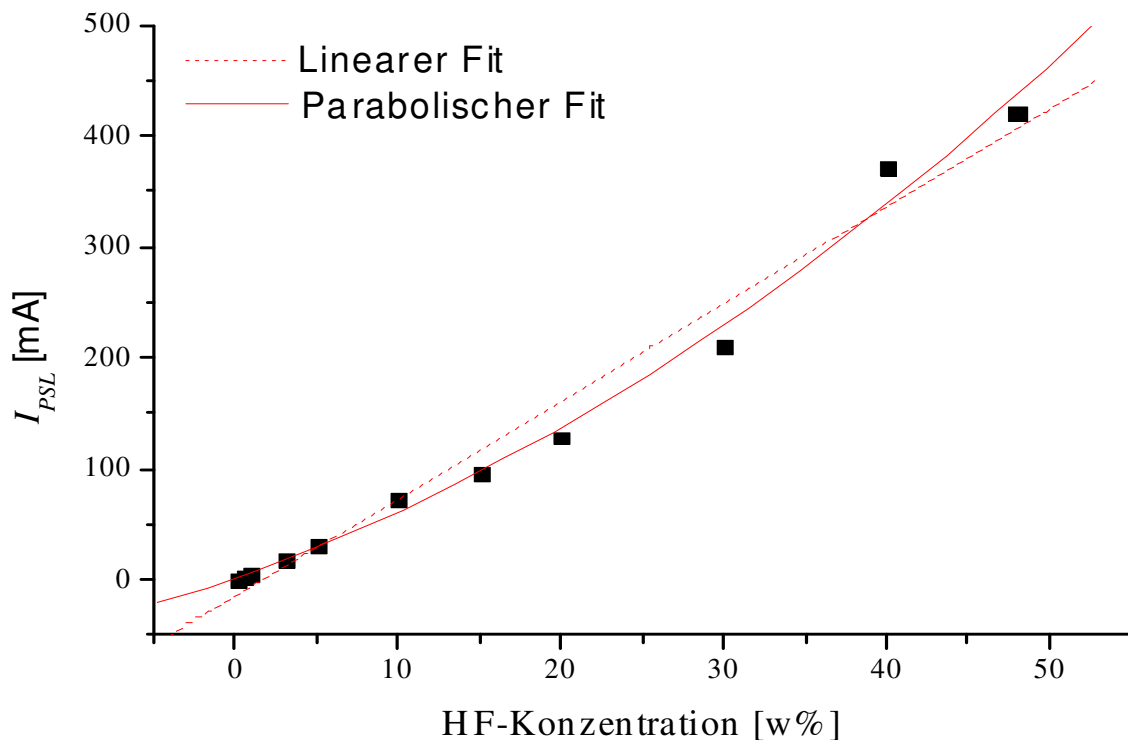


Abbildung 5-4: Veränderung von I_{PSL} mit der HF-Konzentration.

Erwartungsgemäß ist die Kurve monoton steigend. Es scheint jedoch keine einfache Proportionalität vorzuliegen, da der parabolische Fit etwas besser paßt (Standardabweichung 16,04) als der lineare (Standardabweichung 23,86). In [40] ist von Lehmann beschrieben, daß experimentell der Zusammenhang

$$I_{PSL} \propto c_{HF}^{\xi} \quad (5-3)$$

gilt, wobei ξ zwischen 1 und 1,5 streut. Der in Abbildung 5-4 gezeigte Verlauf liegt nahe an diesem Ergebnis.

Da die Ströme bei großen Konzentrationen so groß wurden, daß sie den Meßbereich der Hardware überschritten, konnte keine Meßreihe aufgenommen werden, in der die Konzentrationsabhängigkeit der gesamten Kennlinie von der Konzentration gemessen wurde. Ein weiteres Problem dieser Messung ist besonders bei den hohen Konzentrationen die Wahl einer geeigneten Meßgeschwindigkeit. Einerseits ist die Kennlinie von der Meßgeschwindigkeit abhängig und hohe Meßgeschwindigkeiten verzerren die Kennlinie.⁹⁷ Andererseits ist bei hohen Konzentrationen mit einer recht schnellen Veränderung der Oberfläche durch anodische Auflösungsprozesse zu rechnen, so daß hier keine zu kleine Geschwindigkeit gewählt werden darf. Es ist ebenfalls möglich, daß die überproportional großen Ströme bei hohen Konzentrationen auch mit der Meßgeschwindigkeit zusammenhängen, die dann der Konzentration entsprechend angepaßt werden müßte.

⁹⁷ Daher weichen ja die konstruierten Gleichgewichtskennlinien(-teile) wie sie in Abbildung 4-17, Abbildung 4-31 und Abbildung 4-40 gezeigt sind immer etwas von denen ab, die mit endlicher Geschwindigkeit gemessen wurden.

Damit sind allerdings willkürliche Meßdaten generierbar, da kein Kriterium vorliegt, die richtige Meßgeschwindigkeit zu bestimmen.

Die eigentliche Idee, aus solchen Messungen die Lage des Wendepunktes und dessen Verschiebung mit der Konzentration auf dem ansteigenden Ast der Kennlinie zu bestimmen ließ sich leider nicht verwirklichen.⁹⁸ Dazu müßte die Kurve abgeleitet werden und bei großen Strömen war das Rauschen so stark, daß die Ableitung keine eindeutige Aussage über den Wendepunkt mehr zuließ, auch wenn die Kennlinie an sich noch meßbar war. Da das Rauschen bei großen Strömen wesentlich größer war, sind Kontaktwiderstände vermutlich der Grund für dieses Problem.

5.4 Einfluß der „Scanrate“

Die in Abbildung 5-5 dargestellten Messungen zeigen deutlich eine Abhängigkeit der Kennlinie von der „Scanrate“, d.h. eine Abhängigkeit davon, wie schnell die Spannung bei der Kennlinienmessung geändert wird.

Das ist auch nicht überraschend, denn wenn das in Kapitel 4 geschriebene stimmt, ist die Form der Kennlinie im Wesentlichen von Oxid bestimmt und unterliegt damit auch den kinetischen Bedingungen von Oxidbildung und Auflösung.

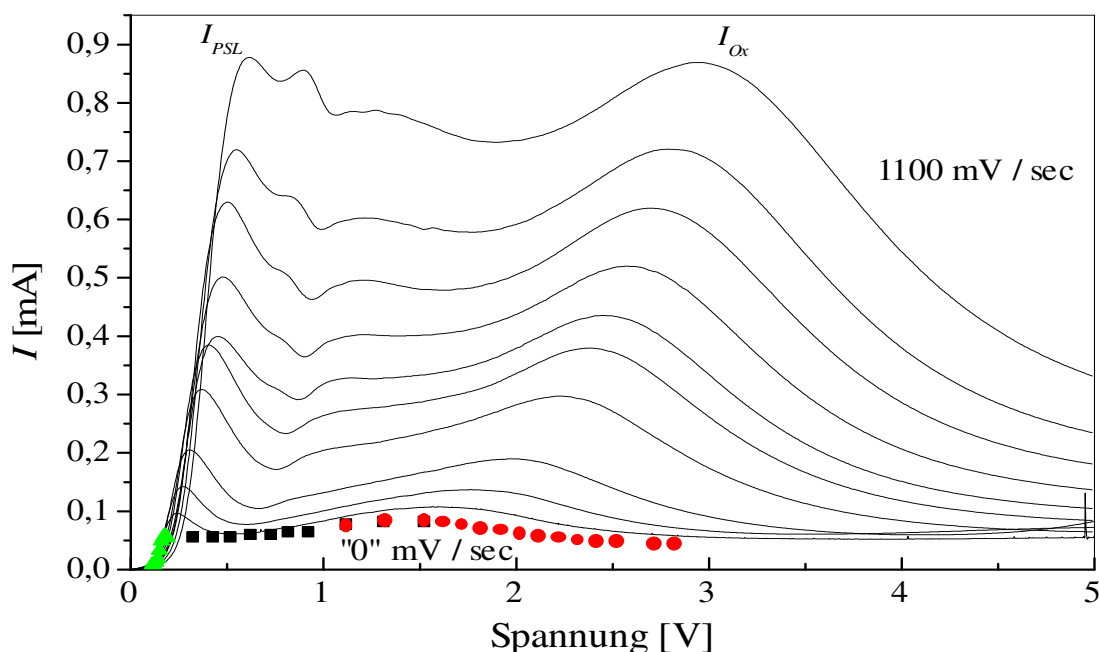


Abbildung 5-5: Kennlinien bei verschiedenen Meßgeschwindigkeiten von 0 mV/s (dies entspricht dem statischen Fall und die Meßpunkte sind direkt aus Abbildung 4-41 entnommen) bis 1100 mV/s.

Es tritt nicht nur eine massive Veränderung des Stromes auf, sondern auch eine Verschiebung der I_{PSL} - bzw. I_{Ox} -Peaks in Richtung der höheren Spannungen. Zudem treten

⁹⁸ Über die besondere Bedeutung dieses Punktes für die Porenätzung und das Verständnis der Elektrochemie des Si-HF-Systems war in Kapitel 4.3 hingewiesen worden.

noch zusätzliche Nebenpeaks auf, die in der Kennlinie normalerweise, d.h. bei typischen Meßgeschwindigkeiten bis zu 50 mV/s, nicht beobachtet werden.

Die Verschiebungen der Peaks auf der Strom- bzw. Spannungsachse sind in Abbildung 5-6 bzw. Abbildung 5-7 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß die Stromhöhen von I_{PSL} und I_{Ox} sich annähernd linear mit der Meßgeschwindigkeit erhöhen, während dies bei den Positionen der Peakmaxima auf der Spannungsachse nicht der Fall ist. Außerdem sind die Peakhöhen von I_{Ox} und I_{PSL} sehr ähnlich.

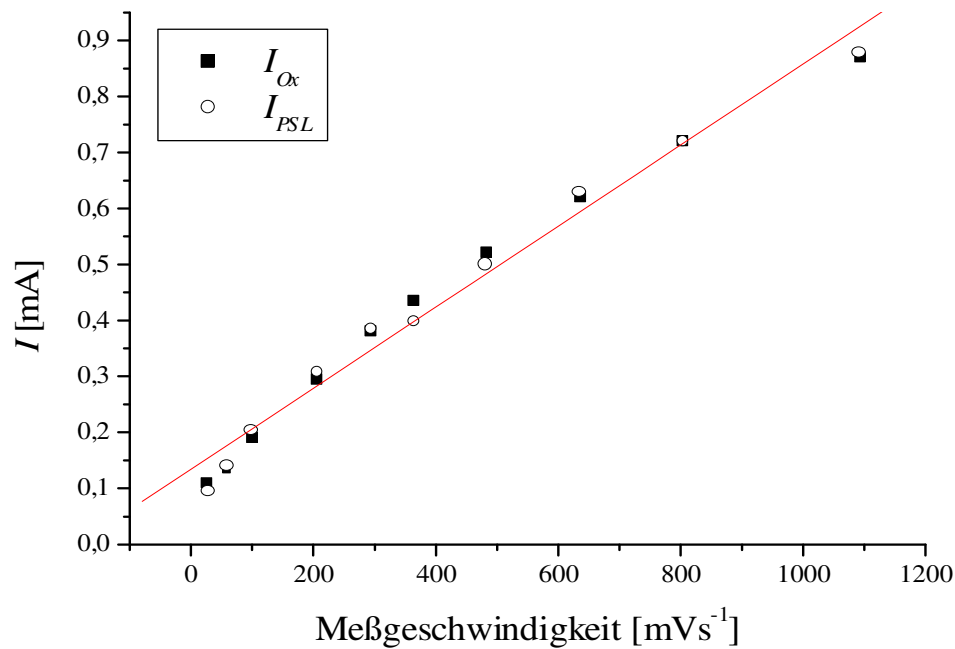


Abbildung 5-6: Einfluß der Meßgeschwindigkeit auf die Höhen der Ströme von I_{PSL} und I_{Ox} . (Daten aus Abbildung 5-5)

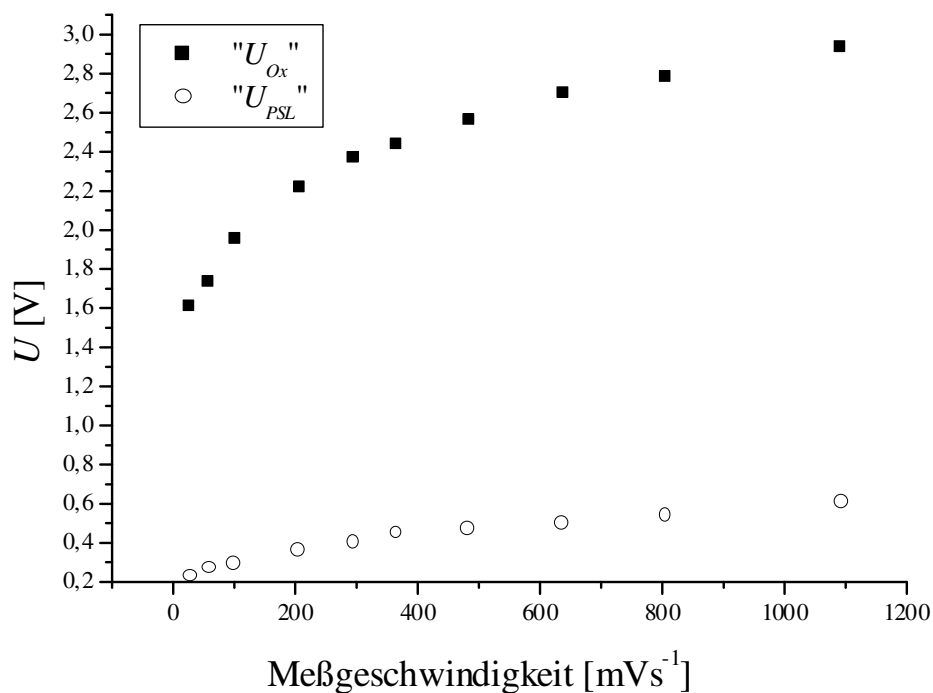


Abbildung 5-7: Einfluß der Meßgeschwindigkeit auf die Lage der I_{PSL} - und I_{Ox} -Peaks auf der Spannungsachse. (Daten aus Abbildung 5-5)

Besonders interessant in diesem Kontext ist jedoch der Zusammenhang zwischen der Meßgeschwindigkeit und dem Integral der Kennlinie bis zum I_{Ox} -Peak, also $\int_{U_{OC}}^{U_{Ox}} IdU$. Die Integrationsgrenzen sind U_{OC} , also das „Open Circuit“ Potential, und mit U_{Ox} ist die Spannung gemeint, bei der der I_{Ox} -Peak sein Maximum hat. Trägt man das Ergebnis der Integration über die Meßgeschwindigkeit auf, so ergibt sich überraschenderweise eine Gerade (s. Abbildung 5-8).

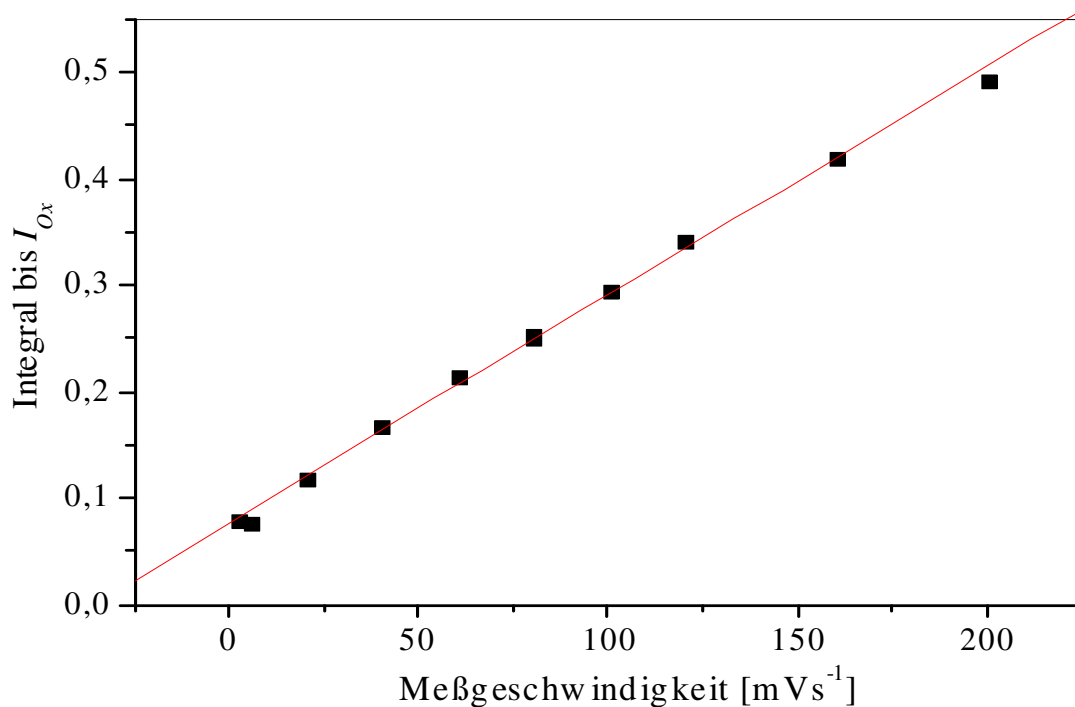


Abbildung 5-8: Integral der Kennlinie bis zum I_{Ox} -Peak.

Der lineare Zusammenhang kann zunächst rein formal durch eine Geradengleichung $y = Ax + B$ beschrieben werden. Der Einfachheit halber wird der y -Achsenabschnitt B zunächst vernachlässigt. Man erhält dann bei Einsetzen der entsprechenden Parameter folgende Gleichung (v_m ist die Meßgeschwindigkeit $\frac{dU}{dt}$):

$$\int_{U_{oc}}^{U_{ox}} IdU = Av_m \quad (5-4)$$

Mit der Substitution $dU = v_m dt$ erhält man schließlich:

$$\int_{t_{oc}}^{t_{ox}} Idt = A \quad (5-5)$$

Dabei ist $\int Idt$ eine Ladung und als Steigung dieser Geraden offenbar konstant. Das ist auch das überraschende Ergebnis: Bei einer Messung der $I(U)$ -Kurve ist die bis zu einem bestimmten Punkt⁹⁹ auf dieser Kennlinie geflossene Ladung konstant. Das steht gut im Einklang mit den Ergebnissen der Diskussion in Kapitel 4, in dem die Aussage, daß das Oxid die Form der Kennlinie bestimmt, der wesentliche Punkt war. Daher ist auch der Kennlinienstrom bei größeren Meßgeschwindigkeiten erhöht, wie es Abbildung 5-5 und

⁹⁹ Vermutlich hätte man jeden beliebigen Punkt wählen können. Aus Gründen der besseren Auswertbarkeit wurde jedoch der I_{Ox} -Peak als obere Integrationsgrenze gewählt, da er als äquivalenter Punkt auf allen Kennlinien am einfachsten zu identifizieren ist.

Abbildung 5-6 zeigen: Es muß bei schnelleren Änderungen der Spannung in weniger Zeit eine Oxidschicht gebildet werden, die zu dieser Spannung gehört. Dazu ist der Fluß von Ladungen notwendig und wenn die gleiche Menge an Ladungen in kürzerer Zeit fließt, bedingt das zwangsweise einen höheren Strom. Der y-Achsenabschnitt der Geraden in Abbildung 5-8 ist nun auch zu deuten. Er beschreibt die Ladung, die minimal nötig ist, um die für die Form der Kennlinie nötige Oxidschicht aufzubauen. Parallel dazu werden sicherlich auch nichtoxidierende Ströme fließen, deren Verhältnis zum oxidierenden Strom bei der jeweiligen Spannung aber annähernd konstant sein sollte, da sonst die gute Gerade in Abbildung 5-8 wahrscheinlich nicht zustande gekommen wäre.

Offenbar ist es dem System nicht möglich, verzögerungsfrei auf schnellere Meßgeschwindigkeiten zu reagieren. So kommt es neben der oben erklärten Erhöhung des Stromes auch zu einer Verzerrung der Kennlinie entlang der Spannungsachse. Die in Abbildung 5-7 gezeigte Verschiebung ist demnach eine Art Trägheitsparameter des Systems Silizium-Flußsäure. Er könnte dabei helfen, Verzerrungen, die sich bei höheren Konzentrationen aus der Notwendigkeit einer schnellen Messung ergeben, zurückzurechnen und dadurch die Vergleichbarkeit mit Messungen bei kleinen Konzentrationen und Meßgeschwindigkeiten gewährleisten. Dieses Problem ist in Kapitel 5.3 angesprochen worden.

5.5 Valenzmessungen

Die Valenz ist die im äußeren Stromkreis meßbare Anzahl an Ladungsträgern, die benötigt wird, um ein Si-Atom aus dem Kristall herauszulösen (s. Kapitel 2.2.3).

Bei n-Si werden die dazu benötigten Löcher zum allergrößten Teil durch die Beleuchtung zur Verfügung gestellt (s. Abbildung 2-12). Die nach außen meßbaren Ladungsträger sind im Ätzstrom sichtbar und sind zum einen die durch Beleuchtung generierten Löcher und zum anderen pro Loch bis zu drei zusätzlich injizierte Elektronen. Ladungsfluß durch chemische Kreisprozesse an der Grenzfläche ist nicht im äußeren Stromkreis sichtbar. Das Verhältnis von Ätzstrom und Beleuchtungsstrom (I_{Etch}/I_{Illu}) ist ein relatives Maß für die Valenz.

$$\frac{I_{Etch}}{I_{Illu}} \propto \frac{-e^- + h^+}{h^+} \quad (5-6)$$

Wenn dieses Verhältnis groß ist, heißt das, daß der externe Strom durch lichtgenerierte oder injizierte Ladungen getragen wird. Wird es dagegen kleiner, z.B. durch Änderung der Spannung, so findet die Si-Auflösung zumindest zum Teil über Prozesse statt, die rein chemische Prozesse beinhalten und die nicht im Strom I_{Etch} meßbar sind.

Durch die bei n-Silizium unabhängig voneinander einstellbaren Parameter Spannung U und Beleuchtungsstrom I_{Illu} ist es nun möglich, „Valenzkarten“ für die Kennlinie zu erstellen. Dabei wurde vertikal entlang der Stromachse (d.h. feste Spannungsstufen bei variablen Beleuchtungsintensitäten) und horizontal entlang der Spannungsachse (feste Beleuchtungsstufen bei variablen Spannungen) gescannt.

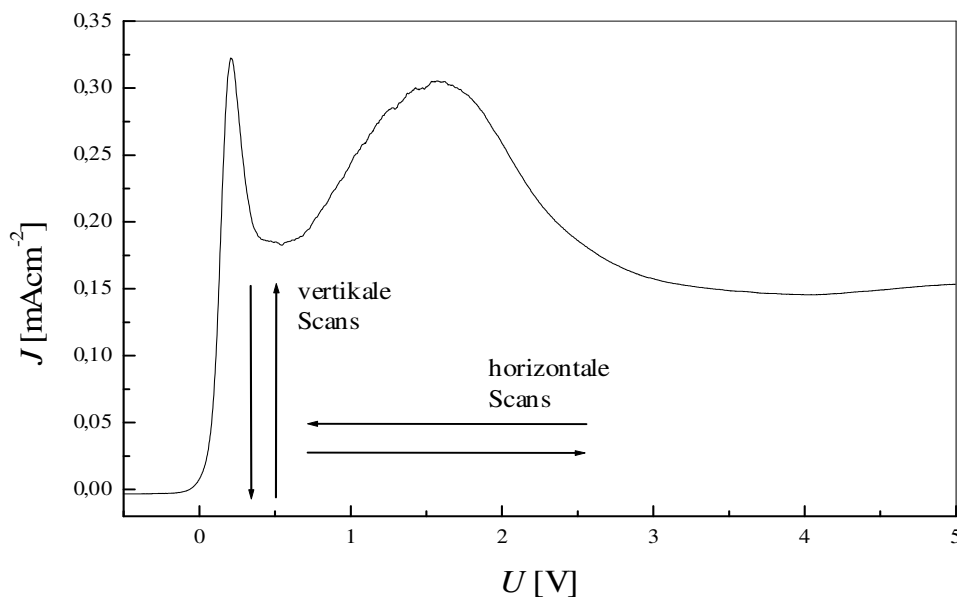
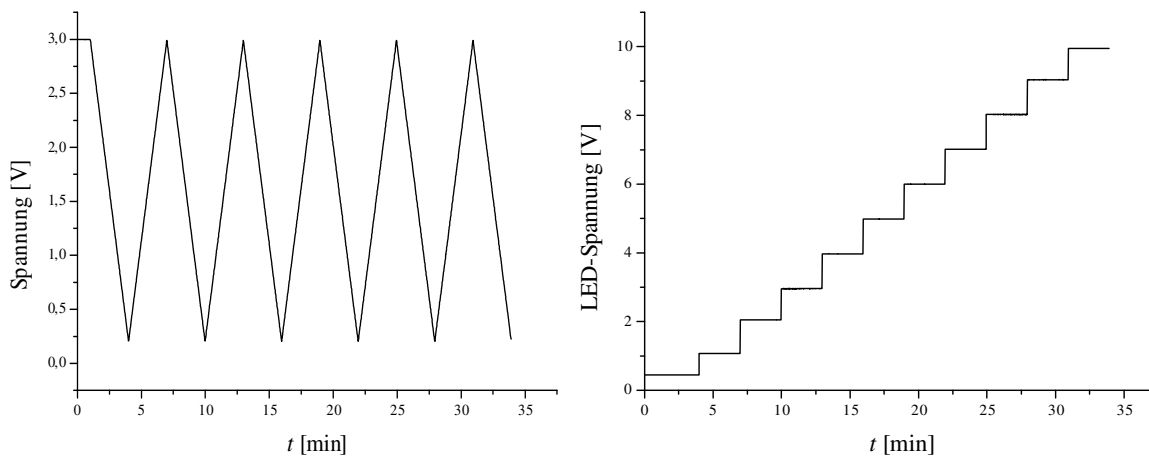


Abbildung 5-9: Zur Verdeutlichung der Meßmodi. (Bei den tatsächlichen Messungen überschneiden sich die Pfeile und sind hier nur der Übersichtlichkeit halber nebeneinander gezeichnet.)

Es wurde mit einer HF-Konzentration von 1 w% in H_2O gemessen, was einen Kompromiß darstellt. Einerseits darf die HF-Konzentration nicht zu hoch sein, da sonst zu befürchten ist, daß die Elektrode während der Versuchsdurchführung zu sehr verändert wird (z.B. durch Porennukleation). Außerdem reicht bei höheren HF-Konzentrationen die Beleuchtungsintensität auch bei den Infrarot-Leuchtdioden nicht mehr aus, um einen nennenswerten Anteil der Kennlinie vermessen zu können.¹⁰⁰

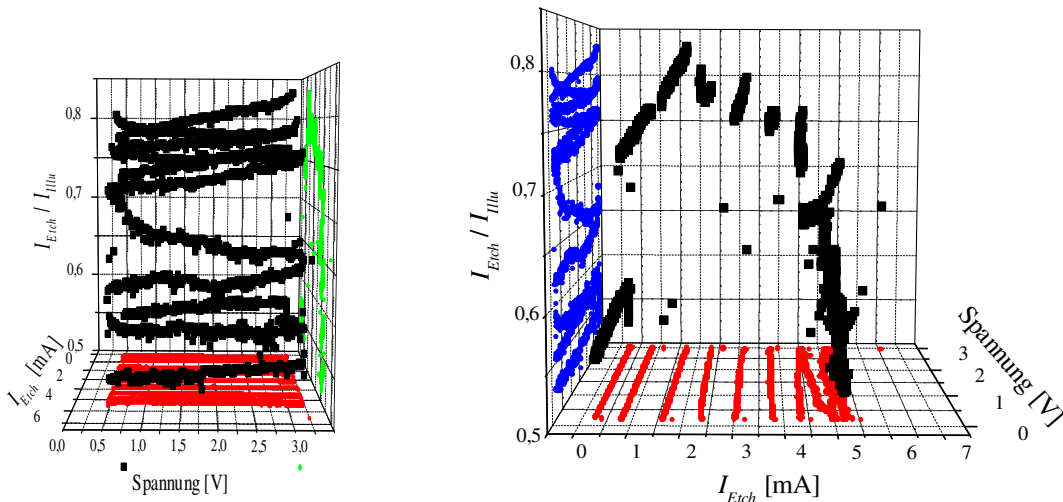
Der Ablauf der Messung für horizontale Kennlinienscans ist in Abbildung 5-10 verdeutlicht. Die Messung einer Kurve im Meßfeld dauert demnach drei Minuten.



¹⁰⁰ Zum Vergleich: Eine ähnlich stark dotierte Probe p-Si erreicht den PSL-Peak in 4% HF erst bei 50 mA. Man würde bei 4% HF mit der hier möglichen Beleuchtungsstärke bei n-Si also weniger als 20% der Kennlinie erfassen.

Abbildung 5-10: Spannungs- und LED-Steuerung bei Messungen parallel zur Spannungsachse.

Das Ergebnis dieser Messung ist ein Feld von Valenzwerten bezüglich Ätzstrom und Spannung, das in einer dreidimensionalen Grafik dargestellt werden muß. Der Übersichtlichkeit halber ist die Grafik in Abbildung 5-11 in zwei Projektionen dargestellt.



a.)

b.)

Abbildung 5-11: Valenzkarte der Kennlinie bei Messungen parallel zur Spannungsachse.

Deutlich ist zu sehen, daß es bezüglich des Ätzstromes zu einem Maximum der Valenz kommt.

Der Versuchsablauf für das komplementäre Experiment, nämlich Messungen parallel zur Stromachse ist in Abbildung 5-12 gezeigt.

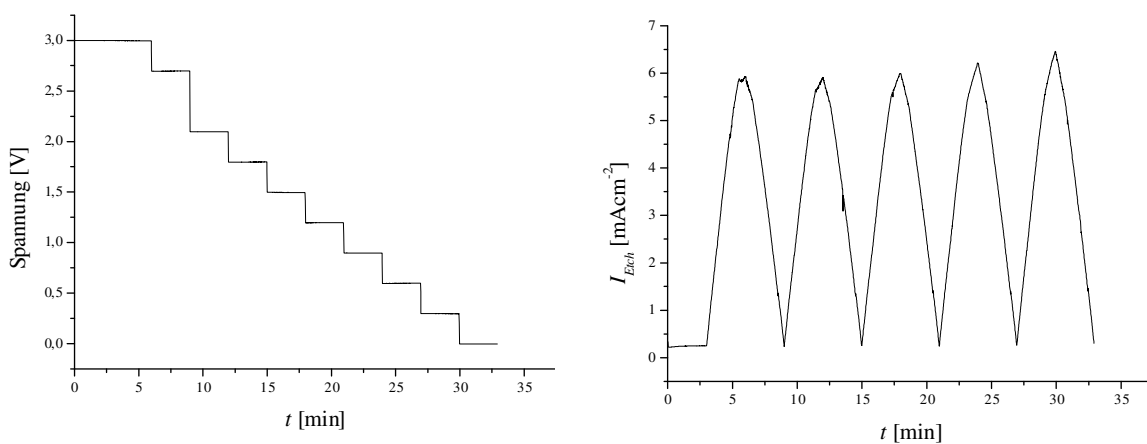
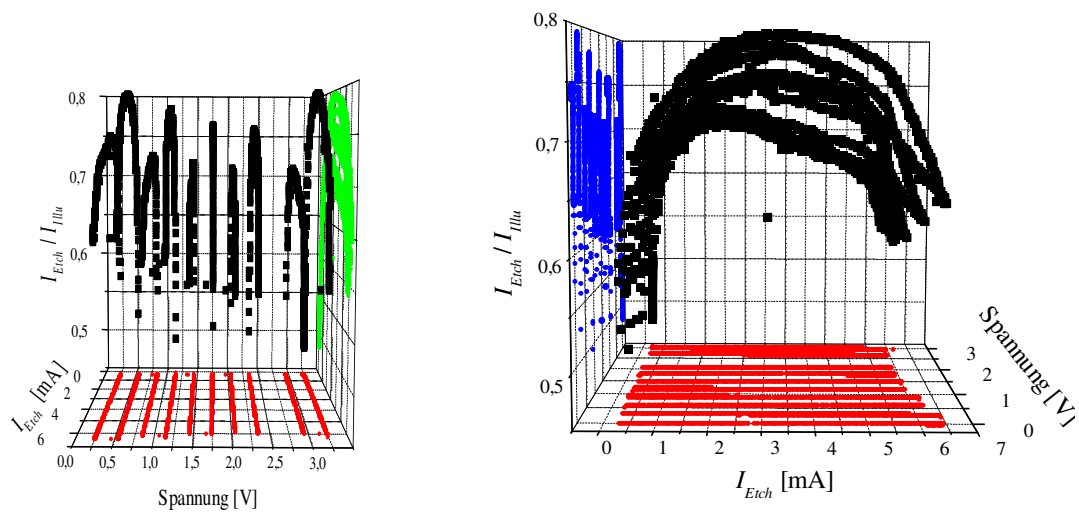


Abbildung 5-12: Spannungs- und LED-Steuerung bei Messungen parallel zur Stromachse.

Die hierbei erhaltenen Valenzmessungen zeigt Abbildung 5-13.



a.)

b.)

Abbildung 5-13: Valenzkarte der Kennlinie bei Messungen parallel zur Stromachse.

Auch hier zeigt sich das Maximum und der Valenzabfall bei höheren Spannungen wie in Abbildung 5-11b. Die alternierenden Höhen der Kurven in Abbildung 5-13a zeigt zudem, daß die Messung nicht ganz unabhängig von der Scanrichtung ist.

Das heißt insgesamt, daß nicht nur auf, sondern auch innerhalb der Kennlinie die Valenz nicht konstant ist. Das hat natürlich Konsequenzen für die erzeugbaren Poren in dieser Wertematrix, die durch Beleuchtungsintensität und Ätzspannung gebildet wird.

Kapitel 6 : Elektrochemische Porenätzung

Kirk: „Mr. Spock, alle neuen Fakten scheinen unsere Situation noch komplexer zu gestalten.“

Spock: „Das ist ein unvermeidliches Risiko bei allen wissenschaftlichen Bemühungen, Captain.“

Aus „McCoys Träume“ von Carmen Carter

Das Phänomen der elektrochemischen Porenätzung in Silizium ist schon seit längerem bekannt und in letzter Zeit verstärkt untersucht worden [41]. Besonderes Interesse galt diesem Gebiet vor allem deshalb, weil Poren mit großen Aspektverhältnissen sowie sehr glatten Porenwänden neue Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin (Membranen [42], Röntgenfilter [43]), der Optoelektronik (photonische Kristalle [44 - 46]) und anderen Bereichen ermöglichen. Aber auch unregelmäßige nanoporöse Schichten finden breite Anwendungsmöglichkeiten. In jüngerer Zeit hat man angefangen, Porenbildung in anderen Halbleitern wie Germanium oder auch III-V-Halbleitern wie Gallium-Arsenid oder Indium-Phosphid systematisch zu erforschen [47]. Die Morphologie der gebildeten Poren ist äußerst vielseitig und hängt von vielen Versuchsparametern ab.¹⁰¹ Die Durchmesser der geätzten Poren kann von Nanometern (Nanoporen¹⁰²) bis hin zu Mikrometern (Makroporen) eine Spanne von drei Größenordnungen umfassen. Eine Übersicht über die verschiedenen Porenarten in Silizium zeigt Abbildung 6-1 in Abhängigkeit von der Position auf der Kennlinie. Man beachte, daß dies lediglich die möglichen Porenmorphologien in wäßrigen Elektrolyten zeigt, während auch organische Elektrolyte für die Porenätzung verwendet werden können und für bestimmte Anwendungen Vorteile bieten.

¹⁰¹ Dazu gehören die Elektrolytzusammensetzung, die Art und Dotierung des Halbleitermaterials, die Temperatur, Beleuchtung und die Spannung oder Stromstärke. Es ist sogar ein Einfluß externer magnetischer Felder beobachtet worden.

¹⁰² Manchmal wird statt „Nanoporen“ auch der Begriff „Mikroporen“ verwendet.

Poren in Silizium unter Verwendung wäßriger Elektrolyte

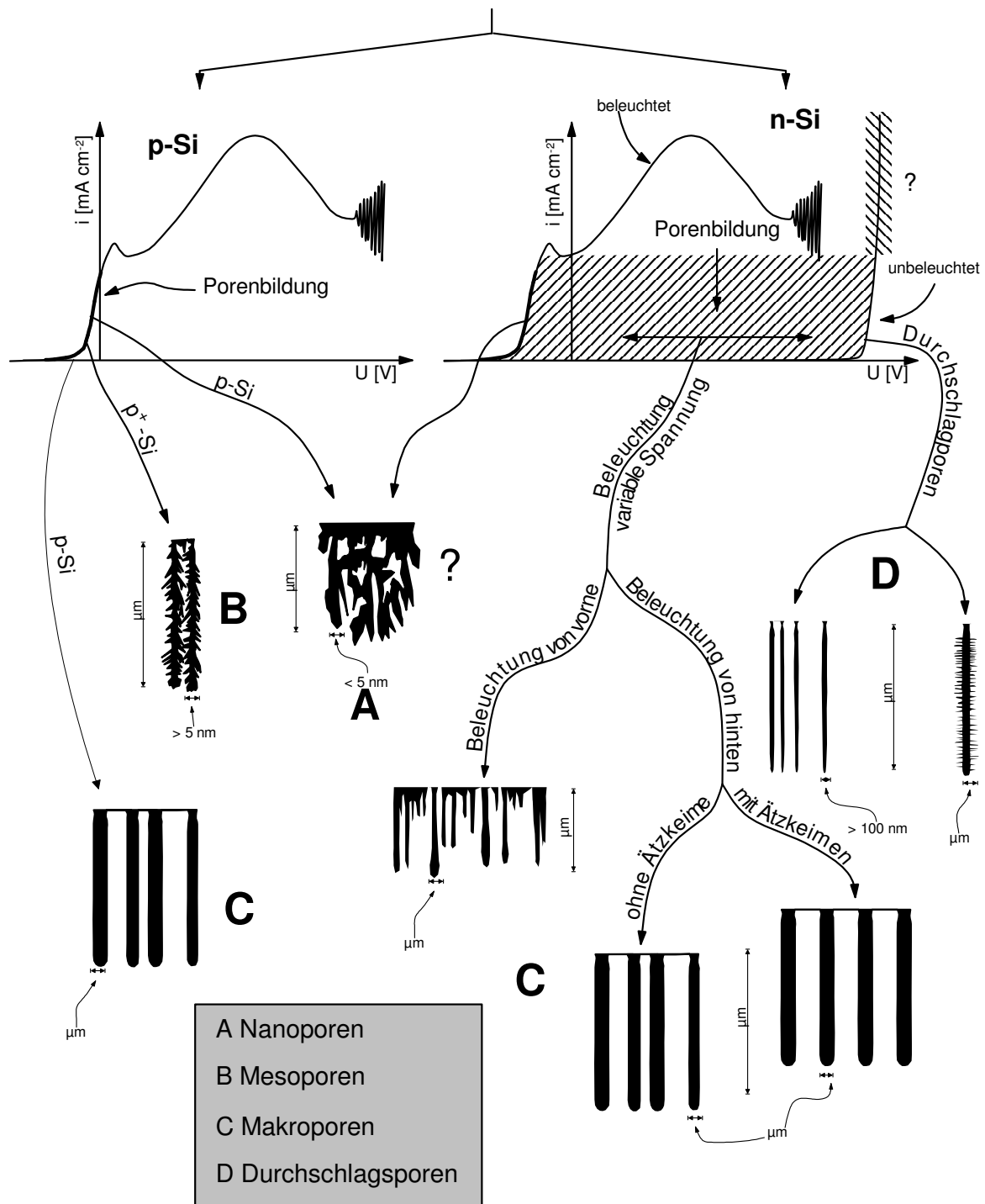


Abbildung 6-1: Mögliche Porenmorphologien in wäßrigen Elektrolyten.

Zunächst wird in diesem Kapitel ein Modell der Porenbildung vorgestellt. Es handelt sich, wie auch bei den Überlegungen zu den Oszillationen und den physikalischen Vorgängen auf der Kennlinie, um ein Modell, das von zeitlich diskretem statt kontinuierlichem Stromfluß in kleinen Bereichen¹⁰³ ausgeht und im Einzelnen z.B. in [48] nachgelesen werden kann. Voraussagen, die auf der Grundlage der im Folgenden

¹⁰³ Mehrere solcher Bereiche, gemeint sind die „Bursts“, bilden die Porenspitze.

vorgeschlagenen Modellideen gemacht wurden, konnten zu einem Großteil experimentell verifiziert werden, was für die Richtigkeit der grundsätzlichen Annahmen spricht. Damit ergibt sich die angenehme Situation, die gesamte Elektrochemie des Siliziums, und teilweise auch der anderen Halbleiter¹⁰⁴, innerhalb eines einzigen, zugegebenermaßen allerdings nicht einfachen, Gedankengebäudes diskutieren zu können.

Weiterhin werden hier FFT-Impedanzmessungen vorgestellt, die zum Ziel hatten, die Prozesse an der Porenspitze auch elektrisch zu messen, und die damit eine in-situ Beobachtung des Porenwachstums möglich machen sollten. Dies wäre ein großer Schritt in Richtung einer aktiven Regelung bei der Herstellung poröser Materialien gewesen. Die Experimente, die hier vorgestellt werden, lassen meiner Meinung nach aber zur Zeit leider noch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die elektrochemischen Vorgänge während des Porenwachstums zu.

6.1 Anwendung des „Current Burst“ Modells auf die Porenätzung

Bei den Oszillationen war ein Mechanismus vorgestellt worden, der durch Interaktion im Raum zu einer Korrelation in der Zeit (also den Oszillationen) geführt hatte (s. Kapitel 2.4). Weiterhin konnte durch die Resonanzexperimente gezeigt werden, daß die „Current Bursts“ nicht nur im Bereich der Oszillationen aktiv sind, sondern auch davor (s. Abbildung 4-37). Damit ist die Grundannahme, den „Current Burst“ auch bei der Porenätzung als elektrochemischen Basisprozeß anzusehen, zunächst einmal zumindest vernünftig.

Offenbar agglomerieren die Bursts in kleinen Gruppen, auf der Oberfläche, die dann die Nukleationskeime für die Poren bilden können. Dazu ist es nötig, daß nicht so viele Bursts vorhanden sind, daß sie die Oberfläche komplett bedecken. Dann nämlich würde Elektropolieren einsetzen und kein Porenwachstum. Daher sollte man Porenwachstum nur im vorderen Bereich der Kennlinie erwarten, wo keine Stromsättigung der Oberfläche vorliegt.¹⁰⁵ Auch im weiteren Verlauf bleibt der Ätzprozeß auf diese kleinen Bereiche der Poren beschränkt. Die Bursts einer Pore können aufgrund der räumlichen Trennung nun nicht mehr zu denen in einer anderen Pore synchronisiert sein und folglich sind keine Oszillationen von Strom oder Spannung (je nachdem ob galvanostatische oder potentiostatische Bedingungen gewählt wurden) beobachtbar.

Wichtig ist nun das genauere Verständnis eines solchen „Current Bursts“. Zunächst einmal muß der Burst auf der Oberfläche nukleieren. Bei den Oszillationen fand die Nukleation durch eine geschlossene Oxidschicht statt, bei der Porenätzung dagegen auf der Halbleiteroberfläche. Es muß dazu die Wasserstoffterminierung durchbrochen werden, bevor die dissolventen Ströme fließen, deren Valenz irgendwo zwischen 1 und 4 liegen wird. Es ist unwahrscheinlich, daß ein Auflösungsprozeß alleine abläuft und daher wird, wie experimentell bestätigt ist, die Valenz bei der Porenätzung in der Regel nicht einfach durch eine ganze Zahl beschrieben. Allerdings können die Relationen der einzelnen Prozesse zueinander durch experimentelle Parameter stark beeinflußt werden, wodurch

¹⁰⁴ Insbesondere bei den III-V-Halbleitern treten aber neue, zusätzliche Effekte auf, deren Diskussion den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem sprengen würde und hier auch nicht Gegenstand von Untersuchungen waren.

¹⁰⁵ Eine Besonderheit allerdings liegt im Falle von n-Si vor, die später kurz besprochen wird.

eine Kontrolle über die gebildeten Poren möglich ist. In Kapitel 5.5 wurde gezeigt, daß die Valenz bei konstanter Beleuchtung von der Ätzspannung abhängt.

Nachdem der Burst versiegt ist, also keine weiteren auflösenden Ströme mehr fließen und mögliches Oxid (im Falle einer tetravalenten Reaktion) aufgelöst ist, gibt es zwei mögliche Folgeszenarien.

Entweder kann die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert werden und damit in ihren Ursprungszustand¹⁰⁶ zurückkehren. Oder es nukleiert ein neuer Burst auf der gleichen Position. Dieser Burst muß nun nicht erst die H-Terminierung aufbrechen und hat es entsprechend leichter als sein Vorgänger, an dieser Stelle zu zünden. Findet wiederholt auf dem gleichen begrenzten Bereich Siliziumauflösung statt, hat man Porenätzung¹⁰⁷.

Der vorletzte Satz ist besonders interessant, denn daraus folgt die Erkenntnis, daß bei der Porenätzung eine zeitliche Interaktion zu einer räumlichen Korrelation führt. Genau umgekehrt liegt der Fall bei den Oszillationen. Hier führt eine räumliche Interaktion (Überlappung von Oxidbumps¹⁰⁸) zur zeitlichen Korrelation, nämlich den Oszillationen. Daß diese Symmetrie so zwanglos aus dem „Current-Burst“-Modell folgt, zeigt unter anderem die besondere Stärke dieser Modellvorstellung.

Die Abhängigkeit des Porenwachstums von der Wasserstoffpassivierung ist experimentell gut belegbar. Es ist bekannt, daß Siliziumoberflächen unterschiedlicher Orientierung auch unterschiedliche Passivierungsgeschwindigkeiten haben [49]. Die Oberfläche mit der Orientierung (111) ist beispielsweise schneller passiviert als die mit (100) Orientierung.¹⁰⁹ Demnach sollte Porenwachstum in (111)-Richtung schwerer gehen als in (100)-Richtung, da das Material in dieser Richtung schneller passiviert ist und damit eine Neunukleation an dieser Stelle weniger wahrscheinlich ist. Der wohl beste experimentelle Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist, daß es möglich ist, „schiefe“ Poren zu ätzen [50 - 54]. Damit ist gemeint, daß ein Wafer, der eine leicht von (100) abweichende Orientierung hat, trotzdem Porenwachstum in diese Richtung zeigt. Dies illustriert Abbildung 6-2 [50], in der zu sehen ist, wie auf einer (411)-orientierten Si-Probe Poren nicht einfach senkrecht nach unten wachsen, sondern weiterhin in (100)-Richtung in einem Winkel von etwa 19,5°. Auch bei noch stärker fehlorientierten Proben ist das Wachstum „schiefer“ Poren möglich, wobei jedoch einschränkend angemerkt werden muß, daß deren Qualität immer schlechter wird.

¹⁰⁶ Das ist zumindest chemisch gesehen der Ursprungszustand. Wenn es sich um einen Burst handelt, der an einer Porenspitze nukleiert hatte, ist zu beachten, daß die Raumladungszone im Bereich der Spitze schmaler sein wird, als an den Porenwänden oder auf freier Oberfläche.

¹⁰⁷ Ein einzelner Burst alleine wäre dafür aber viel zu klein, um Makroporen zu erklären. Dazu muß eine Gruppe von (synchronisierten) Bursts aktiv sein.

¹⁰⁸ Die Oxidbumps sind natürlich nichts anderes als durch eine Oxidschicht nukleierte Current-Bursts, deren Strom hauptsächlich eine Valenz nahe 4 hat.

¹⁰⁹ Die Zahlenfolge (111) bzw. (100) beschreiben Flächenorientierungen im Einkristall durch sogenannte „Millerindizes“. Millerindizes sind ein in der Kristallographie gebräuchliches Mittel, um Richtungen und Ebenen im Kristall zu beschreiben. Richtungen und Ebenen gleicher Indizierung stehen senkrecht aufeinander. Die meisten Wafer sind (100) orientiert. Poren in (100)-Richtung wachsen dann senkrecht in die Oberfläche hinein.

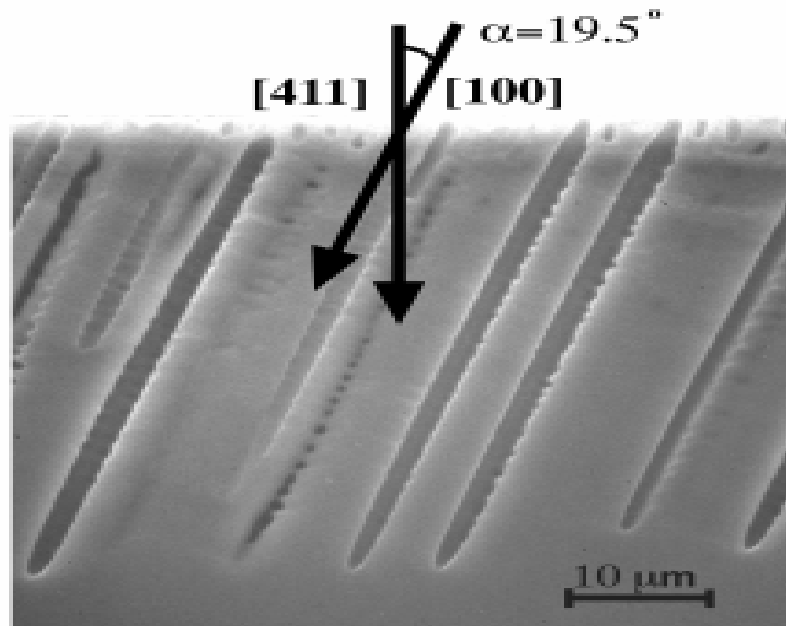


Abbildung 6-2: Makroporen in einer (411)-orientierten n-Si-Probe.

Das bis jetzt Diskutierte gilt für p- und n-Silizium gleichermaßen. Bei n-Si kommt allerdings noch ein wichtiges Detail hinzu. Porenwachstum findet im anodischen Bereich, d.h. unter der Mitwirkung von Löchern statt. In n-Silizium sind Löcher aber Minoritäten und müssen daher erst durch Licht generiert werden (s. Kapitel 2.2.3). Durch Reduzierung der Beleuchtung kann man daher auch bei höheren Spannungen die zuvor angesprochene Verknappung der „Current Burst“-Dichte auf der Oberfläche erreichen, also verhindern, daß es zum Elektropolieren kommt. In Abbildung 2-12 ist für die Beleuchtungsintensität „2“ so ein Fall gezeigt.

Glatte, regelmäßige Makroporen wurden zuerst in n-Silizium unter Rückseitenbeleuchtung geätzt. Man vermutete damals, daß dies die einzige Möglichkeit sei, gute Makroporen zu erzeugen, da man davon ausging, daß die Defektelektronen, die durch die Beleuchtung an der Rückseite generiert werden, nun zuerst auf die Porenspitzen träfen und dort reagierten. Die Porenspitzen an der Ätzfront fangen also die Löcher weg und verhindern so, daß sie woanders, also an den Porenwänden oder der Oberfläche, zur Siliziumauflösung beitragen können. Dies ist sicherlich ein Mechanismus, der das Porenwachstum in n-Silizium unter Rückseitenbeleuchtung zusätzlich stabilisiert aber aus dem, was in diesem Kapitel bisher über Porenätzung geschrieben wurde, wird klar, daß dies nicht der entscheidende Mechanismus sein kann. Sonst wäre kein Porenwachstum in p-Silizium denkbar oder auf n-Silizium bei Vorderseitenbeleuchtung und erst recht wäre die beobachtete Anisotropie nicht erklärbar. (Die in Abbildung 6-2 gezeigten Poren sind übrigens in n-Si unter Rückseitenbeleuchtung geätzt.)

6.2 Impedanzmessungen während der Porenätzung

Die Porenätzung ist ein elektrochemischer Vorgang, bei dem Ströme durch das zu untersuchende System fließen. Daher sollten in-situ Impedanzmessungen in der Lage sein, Aufschluß über den Verlauf der Reaktion geben zu können. Da es sich bei der Porenätzung per definitionem um ein nichtstatisches System handelt, ist die Verwendung der schnellen

FFT-Impedanzspektroskopie hier besonders vorteilhaft, auch wenn der Ätzprozeß an sich nur recht langsam abläuft¹¹⁰. Aufgrund der Annahme, daß bei der Entstehung von Makroporen, die einen nicht zu kleinen Durchmesser haben (> 200 nm), auch die Bildung von Oxid von großer Relevanz ist (s. Kapitel 6.1), wird zur Auswertung der Impedanzspektren auch hier das in Abbildung 3-13 gezeigte Ersatzschaltbild verwendet. Tatsächlich waren oftmals auch halbkreisförmige Strukturen oder zumindest Teile davon in den Nyquist-Plots zu sehen, wobei manchmal auch „induktive“ Strukturen (also Teile im Plot mit positivem Imaginärteil) zu sehen waren. Ein Beispiel zeigt Abbildung 6-3.

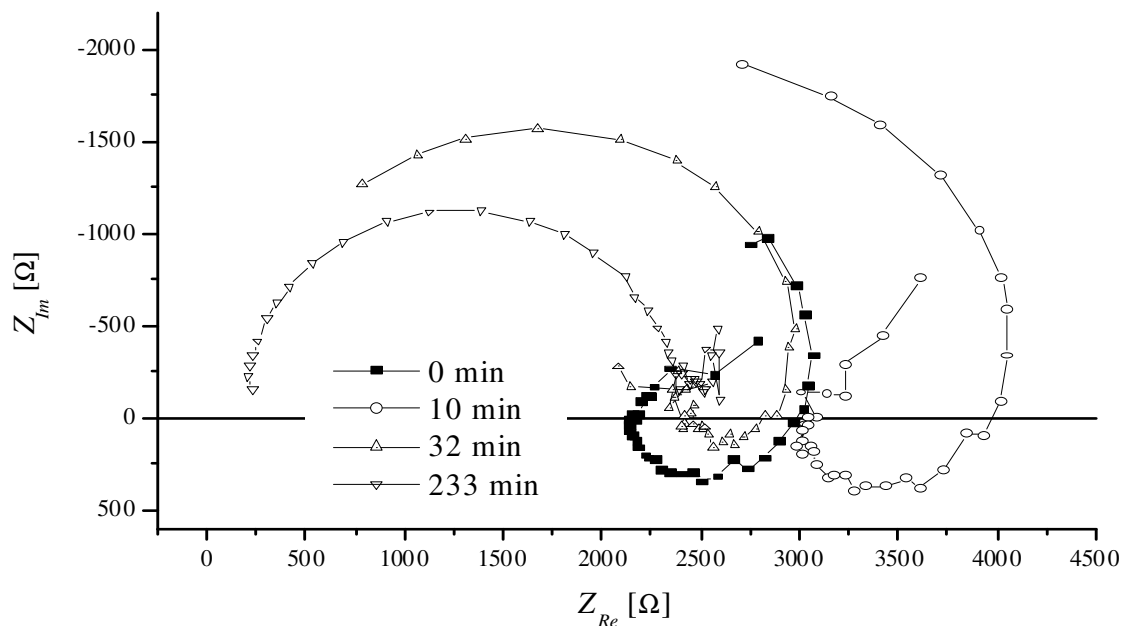


Abbildung 6-3: Nyquistplots aus Impedanzmessungen zu verschiedenen Zeiten des Porenwachstums. (n-Si, potentiostatisch, 0,5 V, 4 w% HF in H₂O)

Es wurden Poren sowohl in n- als auch in p-Silizium erfolgreich geätzt.

6.2.1 Poren in n-Silizium

Die Poren in n-Silizium wurden in wässrigem Elektrolyten (3 und 4 w% HF) unter konstanter Rückseitenbeleuchtung geätzt. Um Störungen durch Umgebungslicht zu vermeiden, wurde die Probe in der Ätzzelle abgedunkelt, so daß nur Licht von dem LED-Array zur Generation von Löchern beiträgt. Es wurden potentiostatische Ätzbedingungen gewählt, was bei der Herstellung von Makroporen in der Praxis zwar meistens nicht der Fall ist, aber hier aus meßtechnischen Gründen unvermeidlich war.¹¹¹ Die Spannungen lagen in einem Bereich von 0,4 bis 1,2 V.

¹¹⁰ Bei manchen Messungen wurde trotz des nichtstatischen Charakters sogar gemittelt wozu mehrere Impedanzmessungen nacheinander durchgeführt werden mußten. Das verbessert einerseits die Genauigkeit, da Rauschen unterdrückt wird, andererseits können Effekte durch die zeitliche Änderung des Systems auftreten. (Verletzung der Zeitinvarianz, vgl. Kapitel 3.4.1.)

¹¹¹ Bei galvanostatischen Ätzbedingungen wäre der Strom auch über die Beleuchtung geregelt und konstant gehalten worden (vgl. Abbildung 2-12). Das Perturbanzsignal für die Impedanzmessung wäre folglich ebenfalls ein Stromsignal gewesen. Die Beleuchtungssteuerung hätte auf dieses Signal reagiert und versucht, es durch Gegensteuern zu eliminieren. Daher mußte potentiostatisch gemessen und geätzt werden. Da

Mit den verwendeten Elektrolyten war es unter jeder der hierbei gewählten Ätzbedingungen sehr einfach möglich, Poren zu ätzen. Schwieriger dagegen war es, gleichmäßige Poren zu erhalten. Die Porenmorphologie war, wie auch die Meßergebnisse, extrem unterschiedlich. Lediglich konnte als gemeinsamer Nenner für einen Großteil der Experimente ein Anstieg im Ätzstrom gesehen werden. Es sollen hier nun einige wenige Beispiele gezeigt werden, um einen Eindruck von der Art der Daten zu vermitteln.

Zunächst sehen wir uns eine Messung an, die zu einem Experiment gehört, das sehr gute Poren erzeugt hat. Der Probenquerschnitt ist in Abbildung 6-4 zu sehen. Die scheinbaren Unterbrechungen der Poren sind nur ein Bruchartefakt.

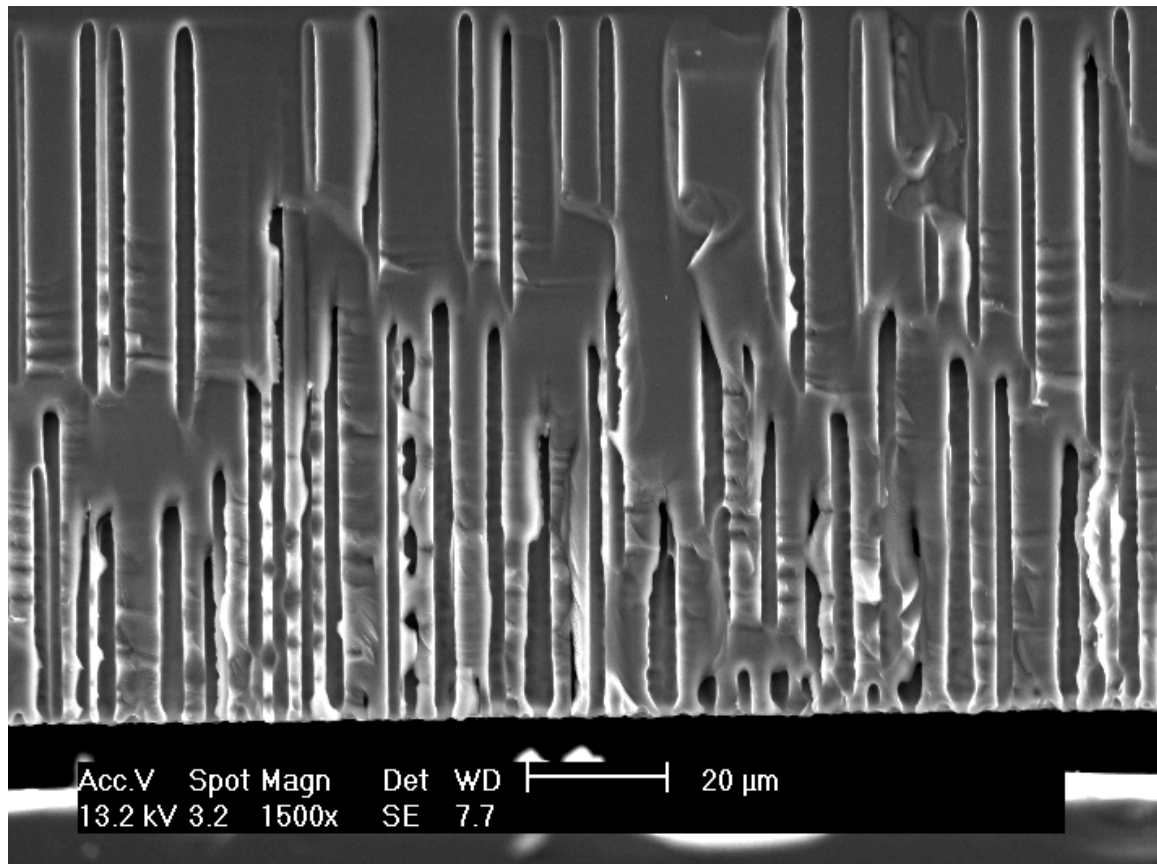


Abbildung 6-4: Poren in 1-2 $\Omega\text{cm-n-Silizium}$ mit 3 w% HF in H_2O und 0,6 V Spannung. Die Porentiefe beträgt etwa 90 μm .

Der Ätzstrom ist in Abbildung 6-5 gezeigt und stellt einen der Fälle dar, in denen der Ätzstrom nicht deutlich zunahm. Erst nach etwa 100 min ist ein Anstieg des Stromes erkennbar.

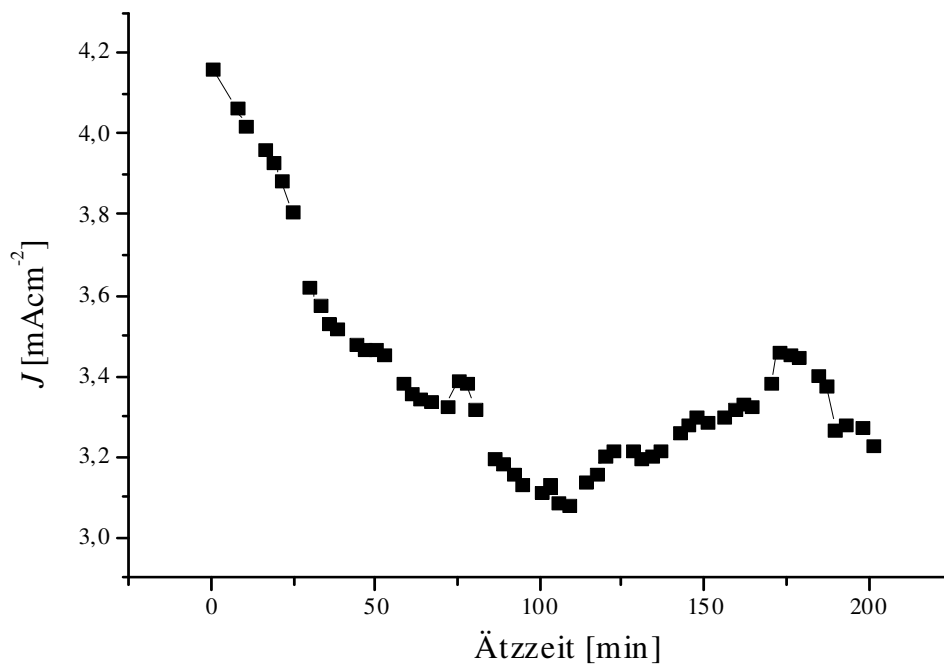


Abbildung 6-5: Der Ätzstrom im Verlauf der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-4.

Die aus den in-situ Impedanzmessungen gewonnenen Kurven für C_{Ox} und R_{Ox} werden in Abbildung 6-6 bzw. Abbildung 6-7 dargestellt.

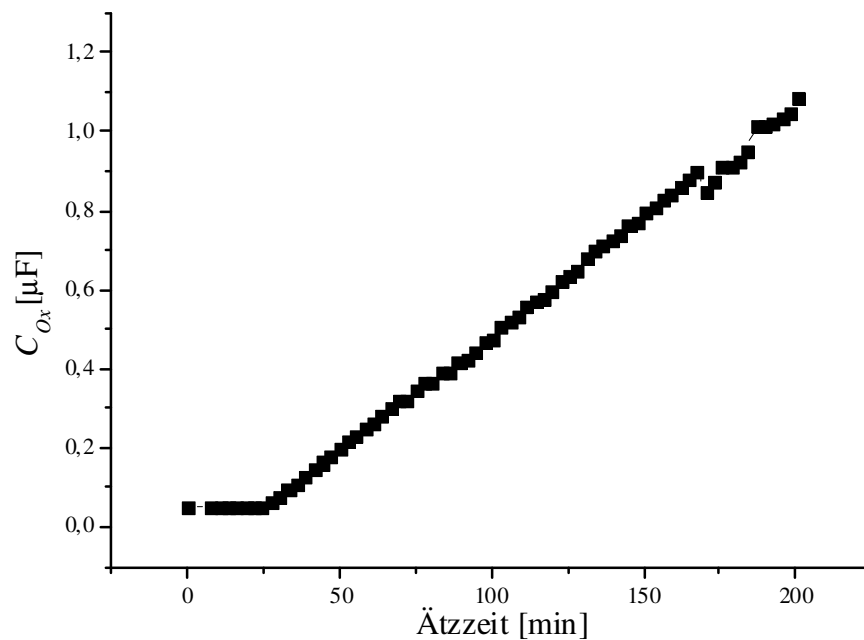


Abbildung 6-6: Die Kapazität im Verlauf der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-4.

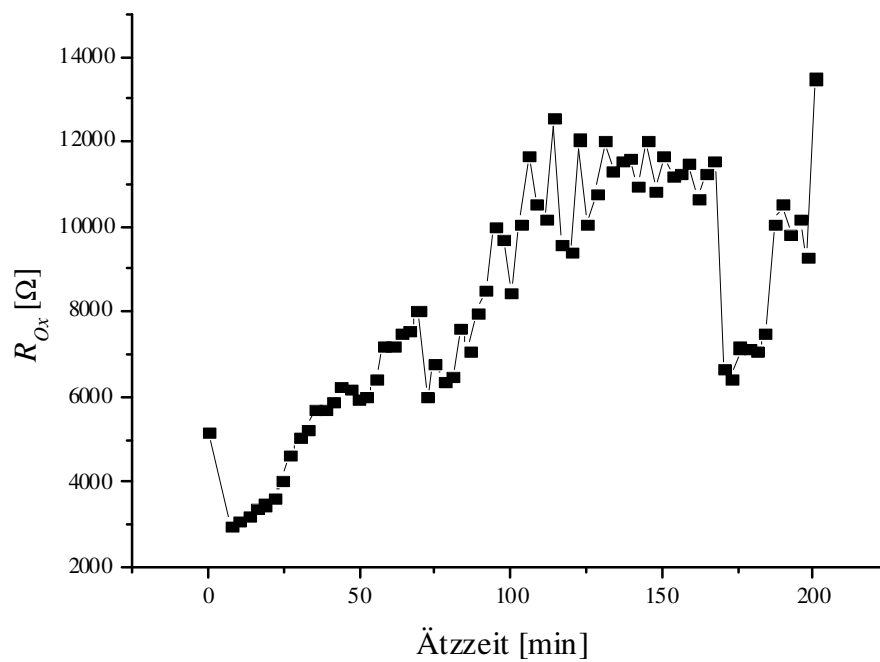


Abbildung 6-7: Parallelwiderstand im Verlauf der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-4.

Eine unter fast den gleichen Bedingungen erzeugte Porenstruktur sieht man in Abbildung 6-8. Die Unterschiede könnten nicht deutlicher sein. Lediglich die HF-Konzentration lag um 1% höher, was aber nicht der Grund für die völlig andere Morphologie sein kann, denn es wurden auch mit 4 w% HF-Lösung gute Poren erzeugt.

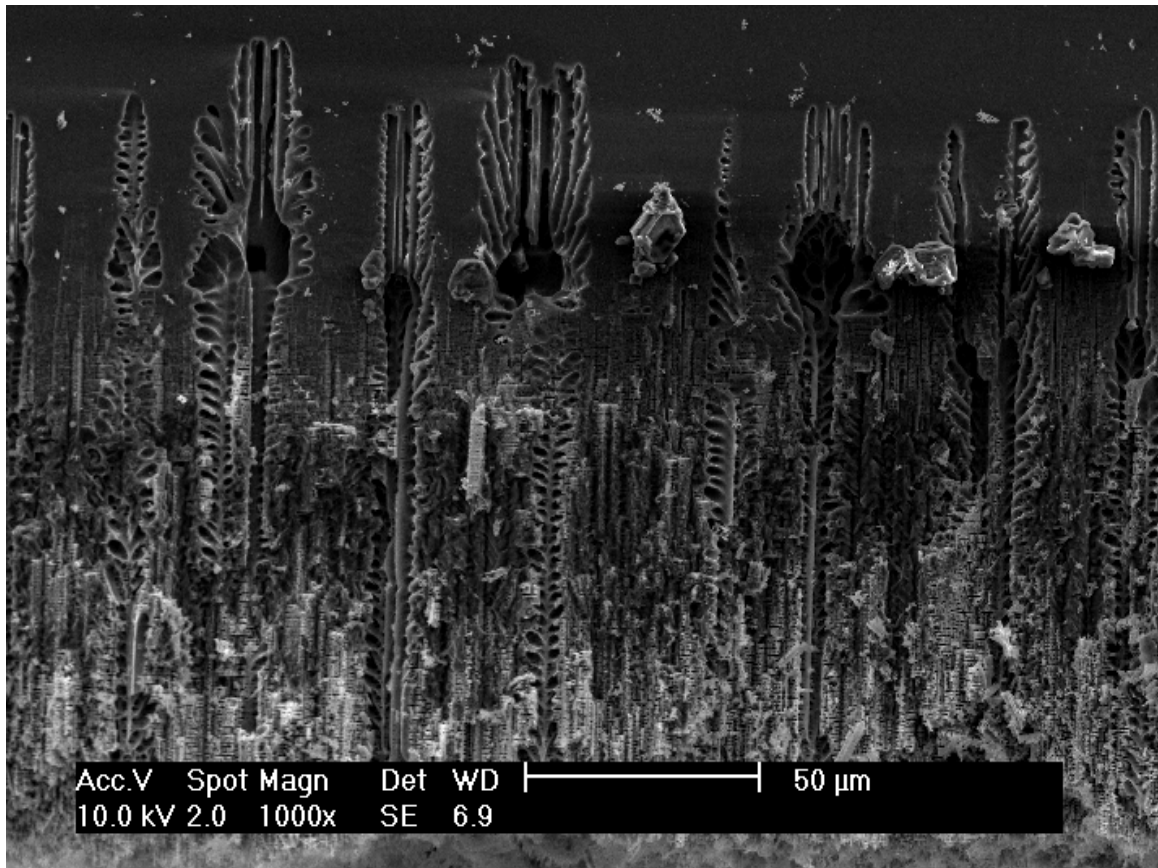


Abbildung 6-8: Poren in 1-2 Ω cm-n-Silizium mit 4w% HF in H₂O und 0,6 V Spannung. Die Porentiefe beträgt etwa 280 μ m. Klar ist die starke Verzweigung der Poren sichtbar.

Zu dieser sehr inhomogenen und verzweigten Porenstruktur gehört eine recht glatte Stromkurve (s. Abbildung 6-9).

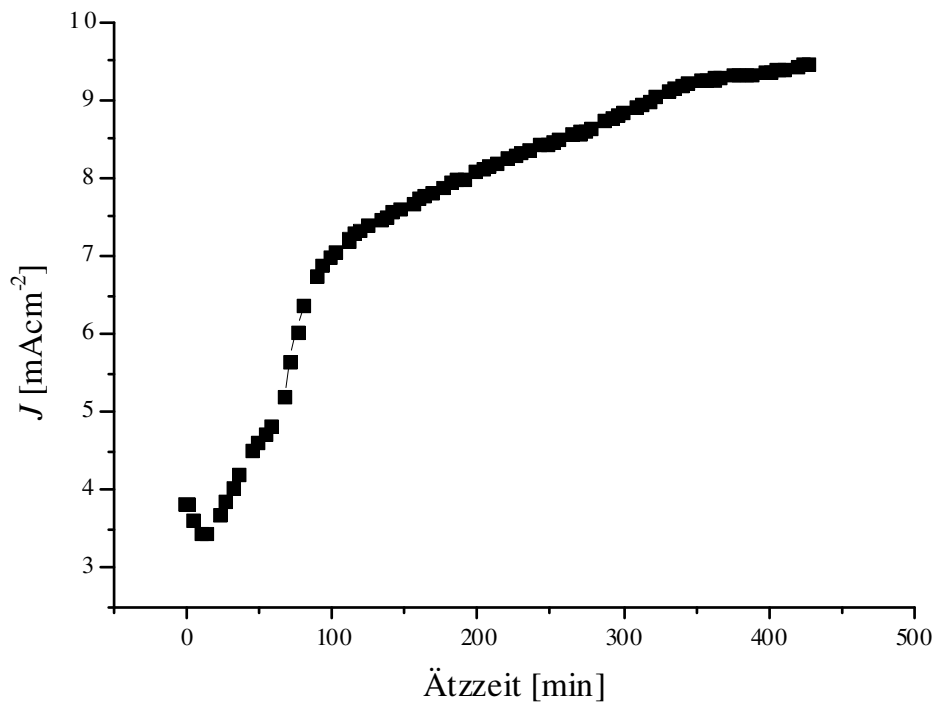


Abbildung 6-9: Strom während der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-8.

Die zugehörigen Fitergebnisse für C_{Ox} und R_{Ox} sind in Abbildung 6-10 bzw. Abbildung 6-11 gezeigt.

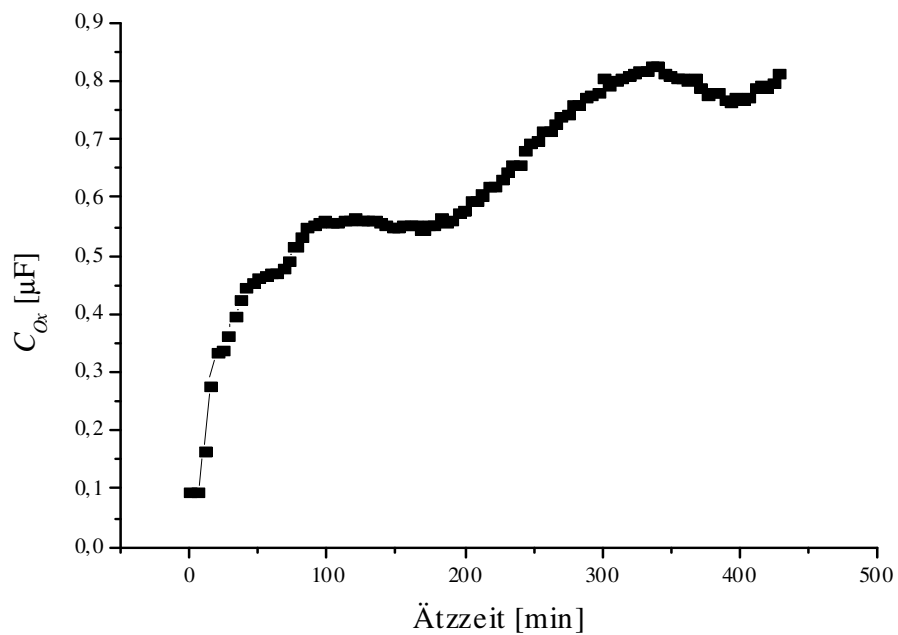


Abbildung 6-10: Kapazität im Verlauf der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-8.

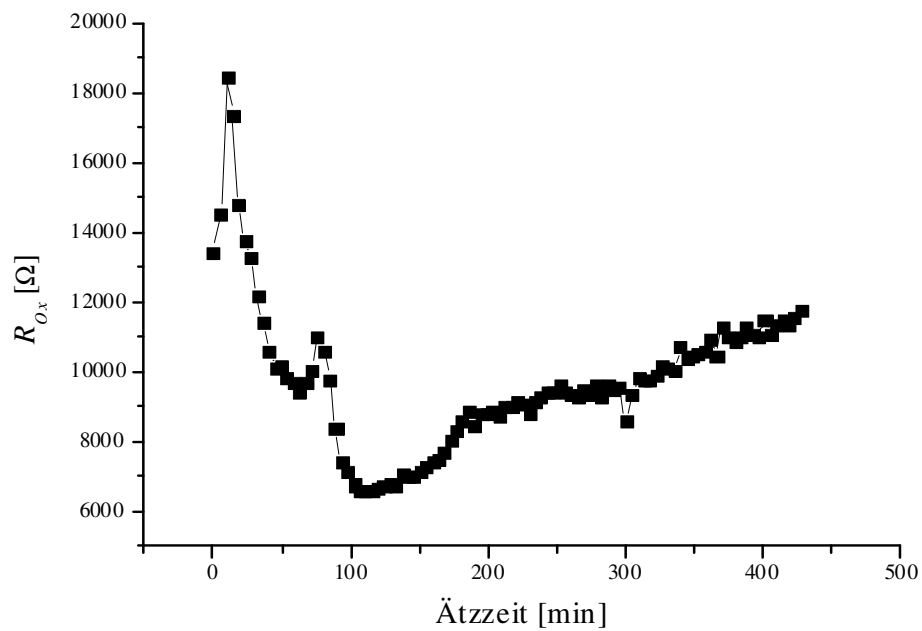
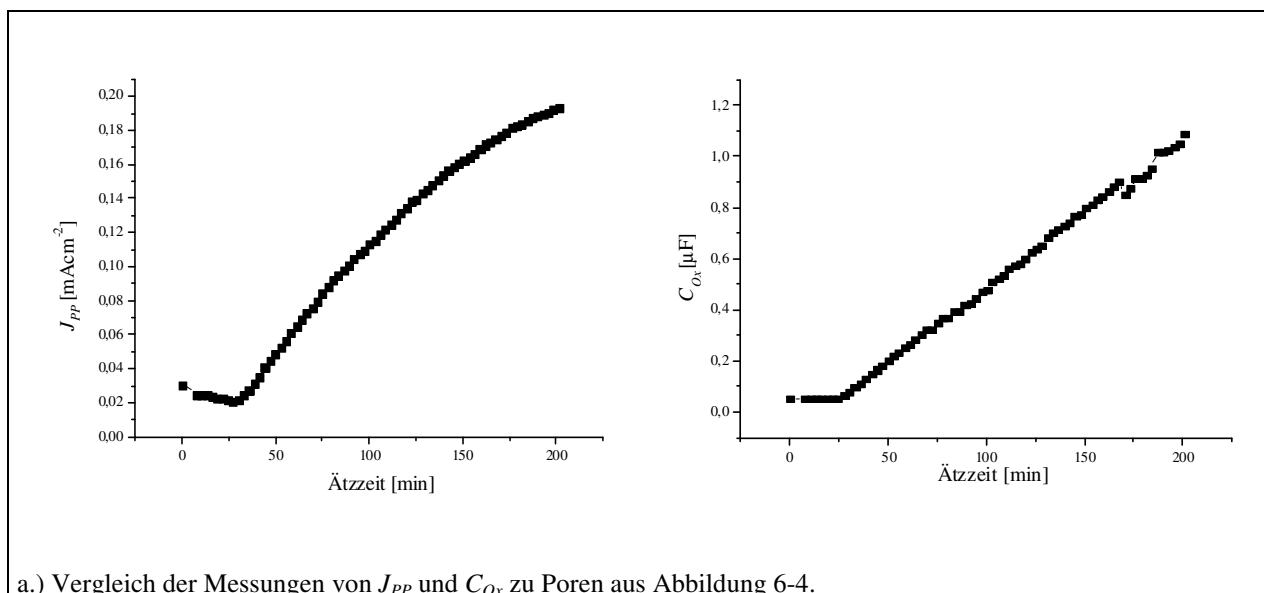


Abbildung 6-11: Parallelwiderstand im Verlauf der Entstehung der Poren aus Abbildung 6-8.

Ein interessantes Detail ist, daß J_{PP} , also die Peak-to-Peak-Amplitude¹¹² des Stromantwortsignals, immer einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Kapazität hat (s. Abbildung 6-12).



¹¹² Die Peak-to-Peak-Amplitude ist die Differenz der Beträge von Maximalwert und Minimalwert des Signals. Man könnte also sagen, daß sie die Breite des Signals auf der Stromachse beschreibt.

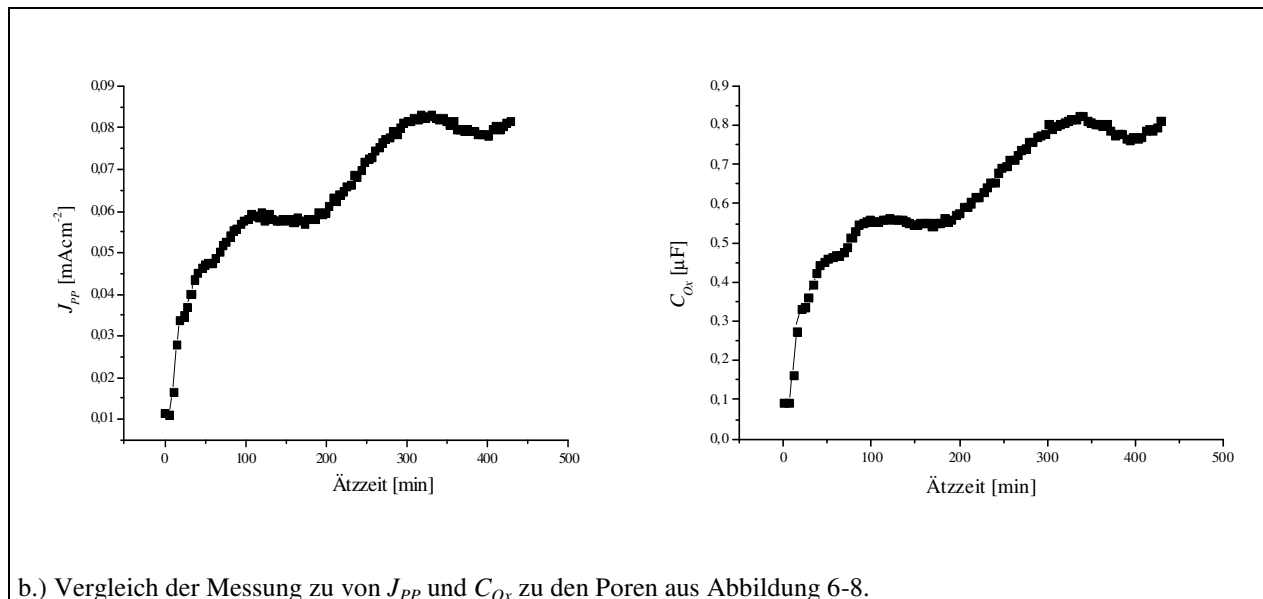


Abbildung 6-12: Vergleich von J_{PP} (links) und C_{Ox} (rechts) für beide oben vorgestellten Porenätzexperimente.

6.2.2 Poren in p-Silizium

Poren in p-Si können zwar auch in wässrigem HF-haltigen Elektrolyten geätzt werden [55, 56] aber es sind hier die organischen Lösungsmittel DMF und DMSO mit einer HF-Konzentration von 3 und 4 w% verwendet worden.¹¹³ (Die ersten Makroporen in organischen Lösungsmitteln wurden in Acetonitril geätzt [57].) Da in p-Si die Defektelektronen Majoritäten sind, konnte auf eine Beleuchtung verzichtet werden. Damit war es nun auch möglich, galvanostatische Ätzungen durchzuführen, wovon hier auch Gebrauch gemacht wurde. Da die Regelung des Stromes über die Beleuchtung nicht möglich ist, war es nötig, den richtigen Ätzstrom zu wählen ($< 6 \text{ mAcm}^{-2}$), da sonst nur eine Aufrauhung der Oberfläche, aber keine Poren möglich waren.

Unter den richtigen Ätzbedingungen war es aber wesentlich einfacher als bei den mit n-Si durchgeführten Experimenten, glatte und regelmäßige Poren zu erhalten. Ein Beispiel einer gelungenen Ätzung ist in Abbildung 6-13 zu sehen.

¹¹³ Auch andere organische Lösungsmittel können zur Porenätzung verwendet werden. In früheren Experimenten im Verlauf dieser Arbeit (hier nicht dargestellt) fand z.B. auch Acetonitril Anwendung.

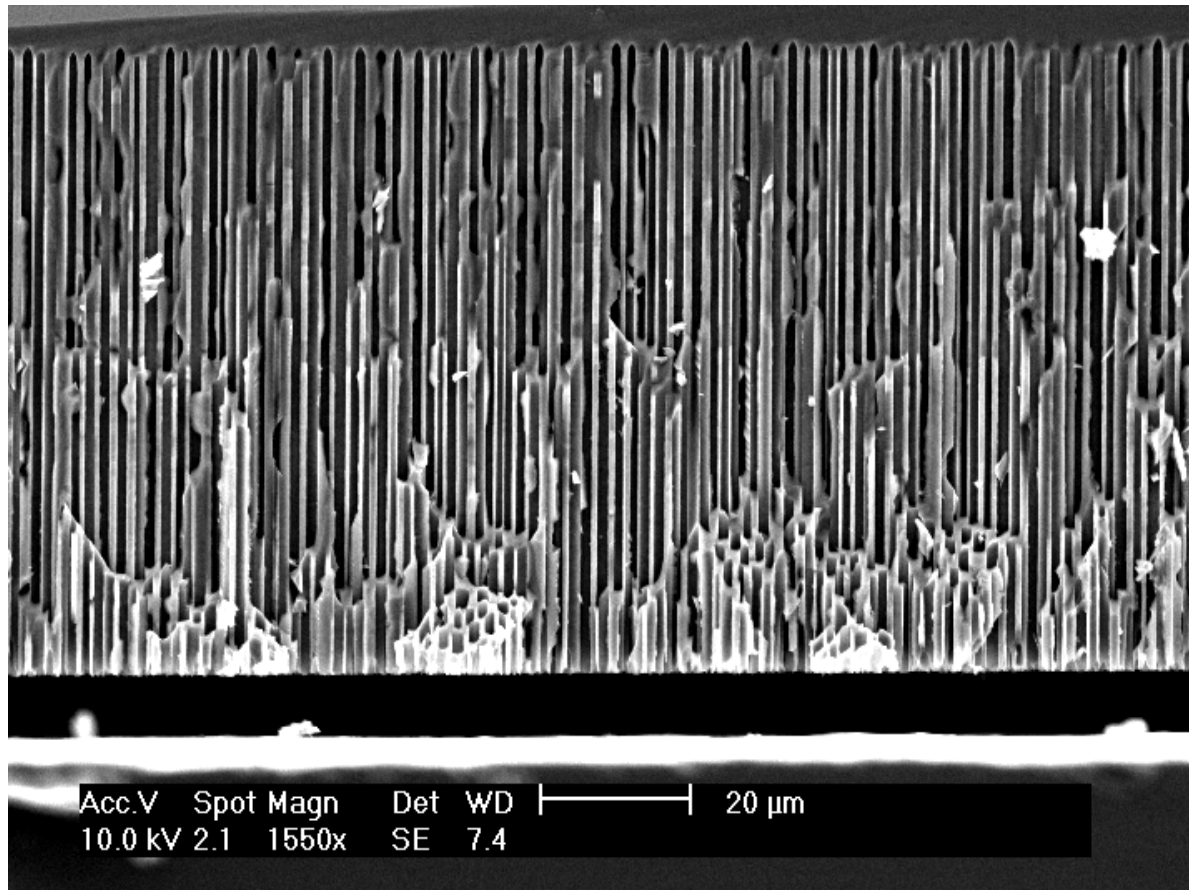


Abbildung 6-13: Poren in 7-12 Ωcm -p-Silizium mit 4w% HF in DMSO und 4 mAcm^{-2} Ätzstrom. Die Porentiefe beträgt etwa 75 μm .

Charakteristisch für die galvanostatische Ätzung guter Makroporen ist ein Abfall in der für den Strom notwendigen Spannung und ein Anstieg in der Kapazität C .

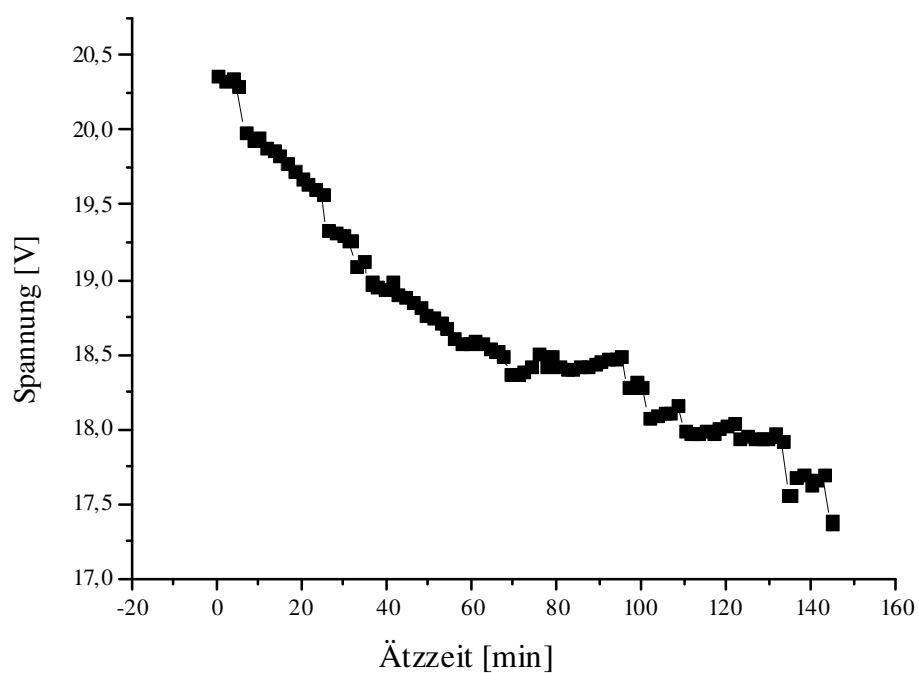


Abbildung 6-14: Spannungsverlauf während der Ätzung der Poren in Abbildung 6-13.

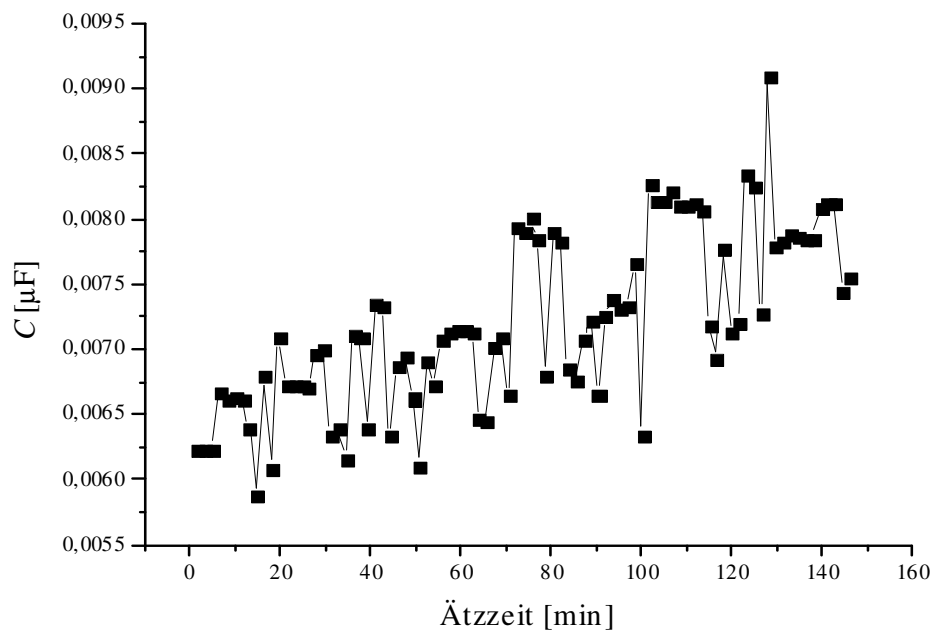


Abbildung 6-15: Kapazitätsverlauf während der Ätzung der Poren in Abbildung 6-13.

Auffallend ist, daß die Kapazitätskurve im Vergleich zu denen, die bei n-Si gemessen wurde, sehr verrauscht ist. Angesichts des um fast zwei Größenordnungen kleineren Meßwertes(!) hat dies jedoch nichts zu bedeuten. Der Aufwärtstrend ist klar erkennbar und in allen vergleichbaren Messungen ähnlich.

Der Widerstand dagegen fällt ab (s. Abbildung 6-16).

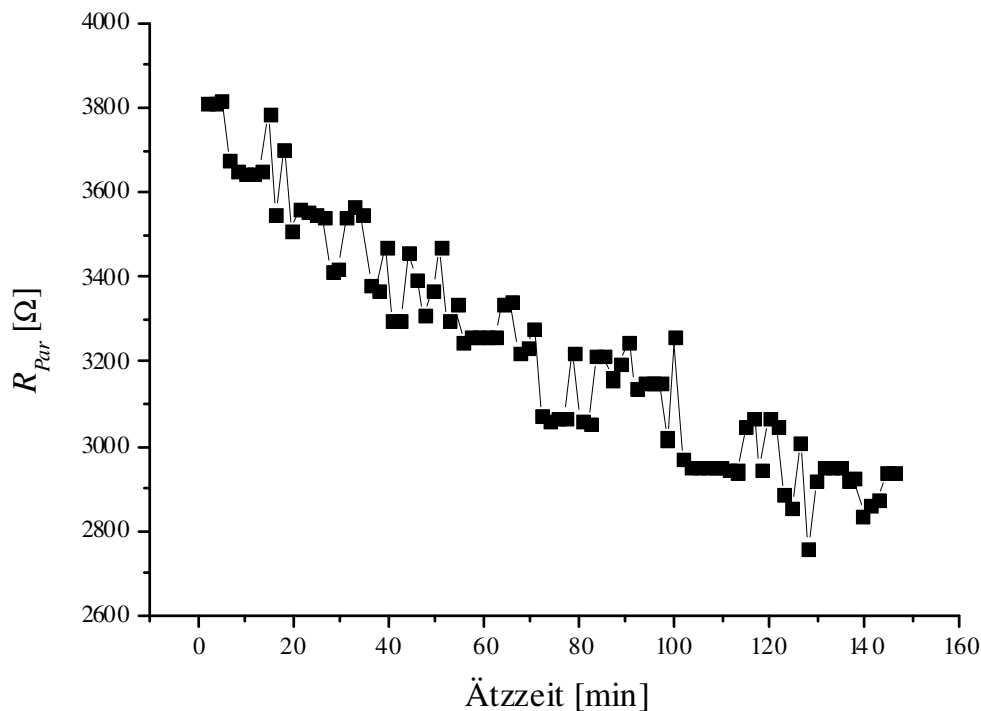


Abbildung 6-16: Widerstandsverlauf während der Ätzung der Poren in Abbildung 6-13.

6.2.3 Diskussion

Bei der Porenätzung von n-Silizium unter Rückseitenbeleuchtung kann es, wie schon erwähnt und anhand von Abbildung 6-9 illustriert, zum Auftreten eines „induktiven“¹¹⁴ Teils kommen¹¹⁵. Dieser verschwindet manchmal im Verlauf der Ätzung. Er ist hier als Indiz für die Aufräuhung der Oberfläche zu werten. Aus der Literatur ist bekannt, daß solche „induktiven“ Spiralen oft einsetzende Korrosion durch die Aufräuhung der Oberfläche markieren, auch wenn noch keine eindeutige Erklärung gefunden ist [24, 58, 59]. (In [60] ist der „induktive“ Teil als Zeichen für Elektroneninjektion und damit Porenätzung gewertet worden. Dies konnte hier jedoch insofern nicht bestätigt werden, als daß Porenätzung auch ohne „induktiven“ Teil im Nyquist-Plot beobachtet wurde.) Aus den Rohdaten der in Abbildung 6-3 nur auszugsweise gezeigten Messung sind erst nach 60 min die letzten Anzeichen der „induktiven“ Spirale verschwunden. Nach spätestens 25 min sollte die Nukleation aber abgeschlossen sein [61] und stabiles Porenwachstum eingesetzt haben. Es gibt bislang keinen Grund, daran zu zweifeln, daß diese Zahl stimmt, denn die Nukleationsphase kann nur einen relativ kleinen Anteil an der Gesamtzeit der Ätzung ausmachen. Dies ist anhand von Abbildung 6-17 zu sehen.

¹¹⁴ In der klassischen Elektrotechnik werden Impedanzen auch oft in der imaginären Ebene mittels Nyquist-Plots dargestellt. Stromkreise, die Induktivitäten enthalten, führen in den Nyquist-Plots zu Punkten im positiven Bereich. Wenn hier von „induktivem“ Verhalten geschrieben wird, so ist damit an dieser Stelle lediglich gemeint, daß es Punkte im rein positiven Quadranten gibt und nicht, daß tatsächliche induktive Effekte eine Rolle spielen. Daher wird das Wort „induktiv“ hier in Anführungszeichen geschrieben.

¹¹⁵ Allerdings ist dieser Effekt aber auch bei der Porenätzung in p-Si beobachtet worden, wenngleich auch nicht in dieser Deutlichkeit.

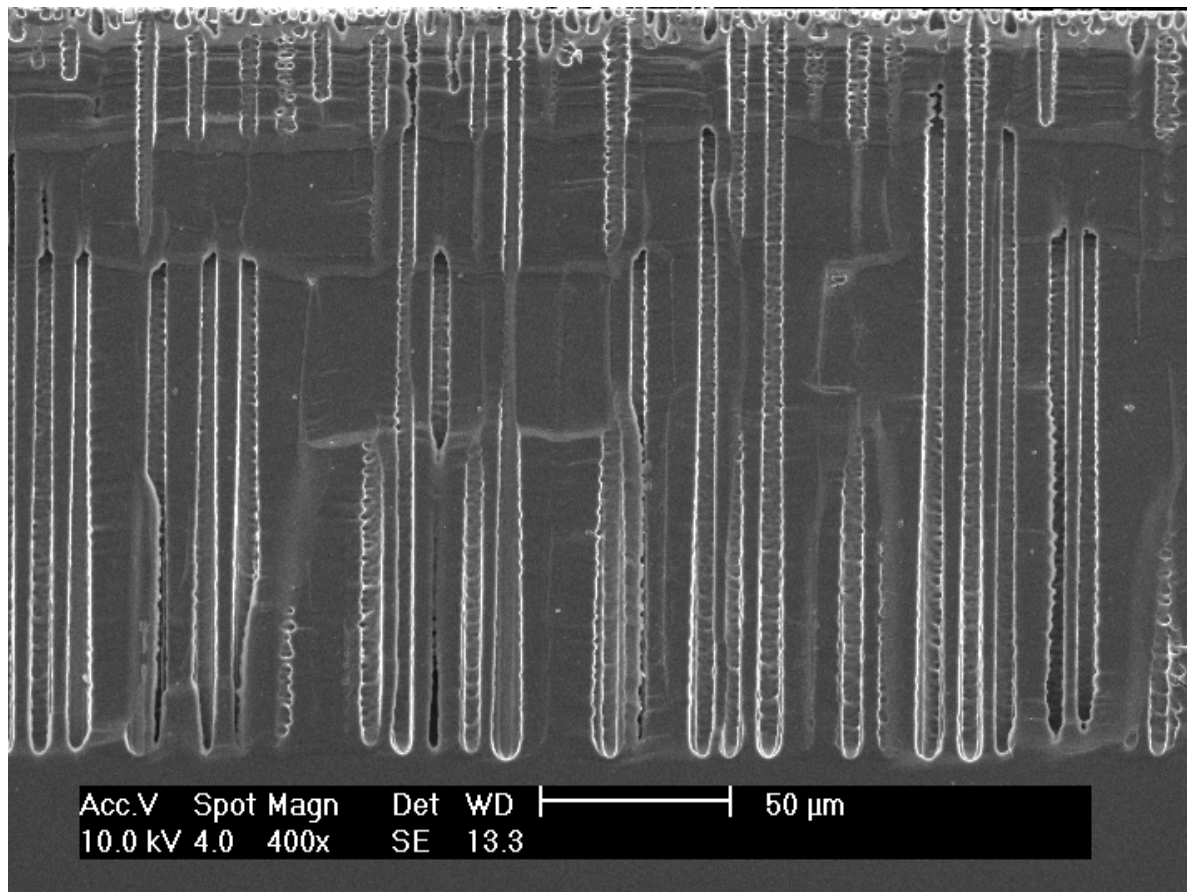


Abbildung 6-17: Poren, die zu den in Abbildung 6-3 gezeigten Nyquist-Plots gehören. Die Poren wurden in 5-10 Ωcm n-Si unter Rückseitenbeleuchtung in 4 w% wässrigem Elektrolyt unter einer Spannung von 0,5 V potentiostatisch geätzt. Die Porenlänge beträgt etwa 175 μm .

Die Porenlängen betragen etwa 175 μm . Es ist so gut wie keine Kraterbildung¹¹⁶ zu verzeichnen gewesen und die obere Schicht, in der die teils mißlungenen Nukleationsversuche der Poren sichtbar sind, beträgt nur höchstens 10 μm . Auch wenn man zugesteht, daß die Nukleation langsamer ist als die gleichmäßige Porenätzung, so ist es kaum vorstellbar, daß ein Prozeß, der knapp 6% der geätzten Struktur bestimmt, 25% der Gesamtzeit benötigt.

Damit scheidet die „induktiven“ Spiralen als Möglichkeit, die Nukleation in-situ zu beobachten leider aus. Wahrscheinlich zeigen sie nur an, wie lange die raue Oberfläche in den Impedanzmessungen noch eine Rolle spielt.

In Abbildung 6-17 ist zudem gut erkennbar, daß die Poren zu den Spitzen hin breiter werden. Das ist dadurch zu erklären, daß das Angebot an Defektelektronen zum rückseitigen Teil des Wafers hin immer größer wird. Das liegt daran, daß die Löcher an der Rückseite generiert werden und erst an die Reaktionsfront diffundieren müssen. Ist der Weg dahin weit, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß Rekombinationsprozesse verhindern, daß die Ladungsträger die Porenspitze erreichen. Da also mit zunehmender Ätztiefe auch das Löcherangebot (und damit die Reaktionsrate) zunimmt, ist die

¹¹⁶ Als „Krater“ bezeichnet man einen Ätzabtrag, der vor der Porennukleation stattgefunden hat. Im Querschnitt ist dies dann daran zu sehen, daß die Siliziumoberfläche außerhalb des Dichtungsringes deutlich höher liegt als die Ansätze der ersten Poren.

Verbreiterung der Porendurchmesser nicht überraschend. Dieser Effekt läßt sich durch eine aktive Nachregelung der Beleuchtungsintensität vermeiden.

Die gleiche Begründung würde auch den ansteigenden Stromverlauf in Abbildung 6-9 erklären. Dem steht derjenige in Abbildung 6-5 entgegen, in der der Strom fällt, obwohl Poren in die Tiefe geätzt worden sind. Wie man anhand von Abbildung 6-4 sieht, ist aber auch keine Porenverbreiterung eingetreten. Das könnte daran liegen, daß die Diffusionslänge in diesem Material so gut ist, daß Rekombinationseffekte keine große Rolle spielen.

Bei der Porenverbreiterung sind aber auch sekundäre Effekte zu beachten. Zum einen ändern sich die Spannungsverhältnisse an den Porenspitzen während der Ätzung. Die Spannung ist ein morphologierelevanter Faktor. Zum anderen kann nicht ausgeschlossen werden, daß parasitäre Ströme aus den Porenwänden fließen, die den oberen Porenbereich nachträglich, d.h. wenn die eigentliche Ätzfront schon viel tiefer aktiv ist, verbreitern. Letzteres ist ein Effekt, der der relativen Porenverbreiterung entgegenwirkt. Möglicherweise ist dies auch in dem Anstieg des Stromes nach 100 s in Abbildung 6-5 zu sehen und erklärt, warum die Poren so gut wie keine Verbreiterung zeigen.

Wenn sich Poren gebildet haben steigt die Kapazität bei allen Experimenten an. Allerdings scheint, zumindest bei n-Si und wäßrigen Elektrolyten, die Form der Kapazitätskurve ein Hinweis darauf zu sein, ob gute oder schlechte Poren vorliegen (vgl. hierzu Abbildung 6-6 und Abbildung 6-10).

Daß es jedoch überhaupt einen so deutlichen Anstieg in der Kapazität gibt, ist überraschend. Nach dem bisherigen Verständnis wird die Kapazität einer Oxidschicht im Wesentlichen durch ihre Dicke und ihre Fläche bestimmt. Die Fläche der Porenspitzen, und nur hier ist eine Oxidschicht zu erwarten, nimmt bei homogener Porenätzung nicht zu. Dann müßte ihre Dicke im Mittel abnehmen ($C \propto 1/d$), was dadurch begründet werden könnte, daß mehr Spannung über die Poren abfällt und daher nicht mehr so viel für die Porenspitzen zur Verfügung steht, wodurch ein Aufwachsen auf eine größere Dicke verhindert wird. Allerdings sollte dann ein Anstieg im seriellen Widerstand zu sehen sein, was jedoch nicht der Fall war. Oft zeigten die Auswertungen sogar einen Abfall dieser Größe.¹¹⁷

Als weitere Möglichkeit muß daher in Betracht gezogen werden, daß die hier gemessenen Kapazitäten nicht die einer Oxidschicht sind, sondern die der gesamten Porenfläche, also auch der Porenwände, und daher eher die Raumladungszone beschreibt. Das würde den steten Anstieg mit zunehmendem Tiefenwachstum gut erklären können, denn wenn jede Pore von einer Raumladungszone im Silizium umgeben ist, muß diese von ihrer Gesamtfläche her linear mit der Porenfläche ansteigen.

Die Raumladungszone ist zwar durch die anodische Spannung eher schmal, d.h. sie hat eine hohe Kapazität, aber die Wände sind mit Wasserstoff passiviert. Dadurch vergrößert sich die Dicke der RLZ, wodurch deren Kapazität sinkt und sie in einer Reihenschaltung mit einer sehr schmalen Helmholtzschicht beobachtbar werden könnte.

¹¹⁷ In wäßrigen Elektrolyten liegt der Wert des Serienwiderstandes R_{Ser} typischerweise im Bereich von wenigen hundert Ohm. In den viel schlechter leitenden organischen Elektrolyten dagegen mißt man in der Regel einige k Ω für diese Größe.

Dafür, daß die RLZ das Kapazitätsverhalten der Impedanzmessungen bestimmt, spricht unter anderem auch der viel kleinere Wert bei der Porenätzung von p-Si. Wäre allein die während der Porenätzung aktive Fläche für die Kapazität verantwortlich, so sollten die Kapazitätskurven nicht sehr verschieden sein, da im Prinzip die gleichen Prozesse die Pore in das Material treiben. Wie man jedoch anhand von Abbildung 6-13 sieht, liegen die Poren auch wesentlich enger zusammen, so daß sich ihre Raumladungszonen möglicherweise überlagern und gegenseitig kompensieren. Dann würde nur die Ätzfront einen Beitrag leisten, was den um drei Größenordnungen kleineren Wert erklären könnte. Dann allerdings ist es nicht erklärbar, daß die Kapazität überhaupt ansteigt.

Insgesamt müssen die Impedanzmessungen als nicht sehr schlüssig angesehen werden. Es fehlt an klaren Korrelationen zwischen den Messungen und der Porenmorphologie. Soll das Porenätzverhalten in-situ beobachtet werden, ergibt sich aus den vielen teils widersprüchlichen Experimenten einzig der Schluß, daß die Kapazität nicht sprunghaft ansteigen darf, wie es in Abbildung 6-10 der Fall ist. Da die Kurvenverläufe der Peak-to-Peak-Amplitude des Antwortstromes bei potentiostatischen Messungen vom Verlauf her denen der Kapazität sehr ähnlich sind, ist in diesem Fall nicht einmal eine tatsächliche Auswertung der Meßdaten nach einem Ersatzschaltbild notwendig. Ob damit eine echte Regelung möglich ist, ist allerdings fraglich, da eine sprunghafte Vergrößerung der Kapazität eine bereits passierte ungewollte Veränderung der Porenmorphologie anzeigt.

Das muß nicht notwendigerweise heißen, daß Impedanzspektroskopie als Meßmethode von vornherein ungeeignet ist, Porenwachstum zu erfassen. Möglicherweise ist die geätzte Oberfläche zu klein gewesen, so daß Randeffekte und kleine Inhomogenitäten in der Probe sich auf die Messung insgesamt zu stark auswirken konnten. Der Meßaufbau an sich kann nicht völlig fehlerbehaftet gewesen sein, da es nach wenigen Versuchen immer möglich war, zumindest einigermaßen regelmäßige Poren zu ätzen. Auch die Kontakte können nicht bei allen Experimenten die Quelle der Probleme gewesen sein, da in späteren Experimenten ausschließlich Proben aus Wafern mit hoher Rückseitendotierung und teilweise auch mit zusätzlicher Metallisierung verwendet wurden. Aber auch bei den Messungen davor, bei denen die Kontaktierung durch Indium-Gallium vorgenommen wurde, wurde der ohmsche Charakter der Kontakte durch Kennlinienmessungen der Kontaktierung allein, also ohne den Elektrolyten, vor der eigentlichen Messung verifiziert. Wenn keine lineare Kurve über den Kontakt gemessen werden konnte wurde auch keine Impedanzmessung versucht.

Insbesondere die Porenätzung in p-Silizium in DMSO war sehr einfach¹¹⁸ möglich. Die Impedanzmessungen dagegen nicht.

¹¹⁸ Wenn der Strom zu hoch war konnten überhaupt keine Poren geätzt werden. Sonst jedoch gab es stets gleichmäßige und glatte Poren.

Kapitel 7 : „Fraktale“ Strukturen

Während potentiostatischer Experimente mit organischem Elektrolyten (DMSO) kam es etwa zwischen 7 und 9 V zu unvorhergesehenen Ätzformationen auf der Siliziumoberfläche, die so groß waren, daß sie zum Teil mit bloßem Auge erkennbar waren (etwa bis zu 3 mm Durchmesser) (s. Abbildung 7-1). Durch die verzweigte Form sind sie den Fraktalen, die man aus der Mathematik oder, um ein Beispiel aus dem täglichen Leben zu nennen, von Schneeflocken her kennt, sehr ähnlich. Ob tatsächlich eine Selbstähnlichkeit und eine gebrochene Dimension vorliegt, ist noch nicht weiter untersucht worden. Beides ist eine Voraussetzung dafür, daß man von einem echten Fraktal sprechen kann [62]. Daher ist das Wort „Fraktal“ hier auch stets in Anführungszeichen geschrieben. Ähnliche Strukturen sind auch zuvor schon in DMF unter galvanostatischen Bedingungen beobachtet worden [63].

Unabhängig hiervon ist Ähnliches auf 111-Silizium beobachtet worden [64]. Auf die jeweiligen Unterschiede wird in der Diskussion eingegangen werden.

Es handelt sich bei dem hier diskutierten Phänomen definitiv nicht um Verunreinigungen der Oberfläche. Auch nach einer Reinigung der Probe in Wasser und Aceton im Ultraschallbad waren die Ätzfiguren vorhanden. (Darauf sei hier vor allem deswegen hingewiesen, da nach einer Ätzung in organischen Elektrolyten manchmal Strukturen beobachtet werden, die sich durch eine Reinigung der Oberfläche beseitigen lassen.)

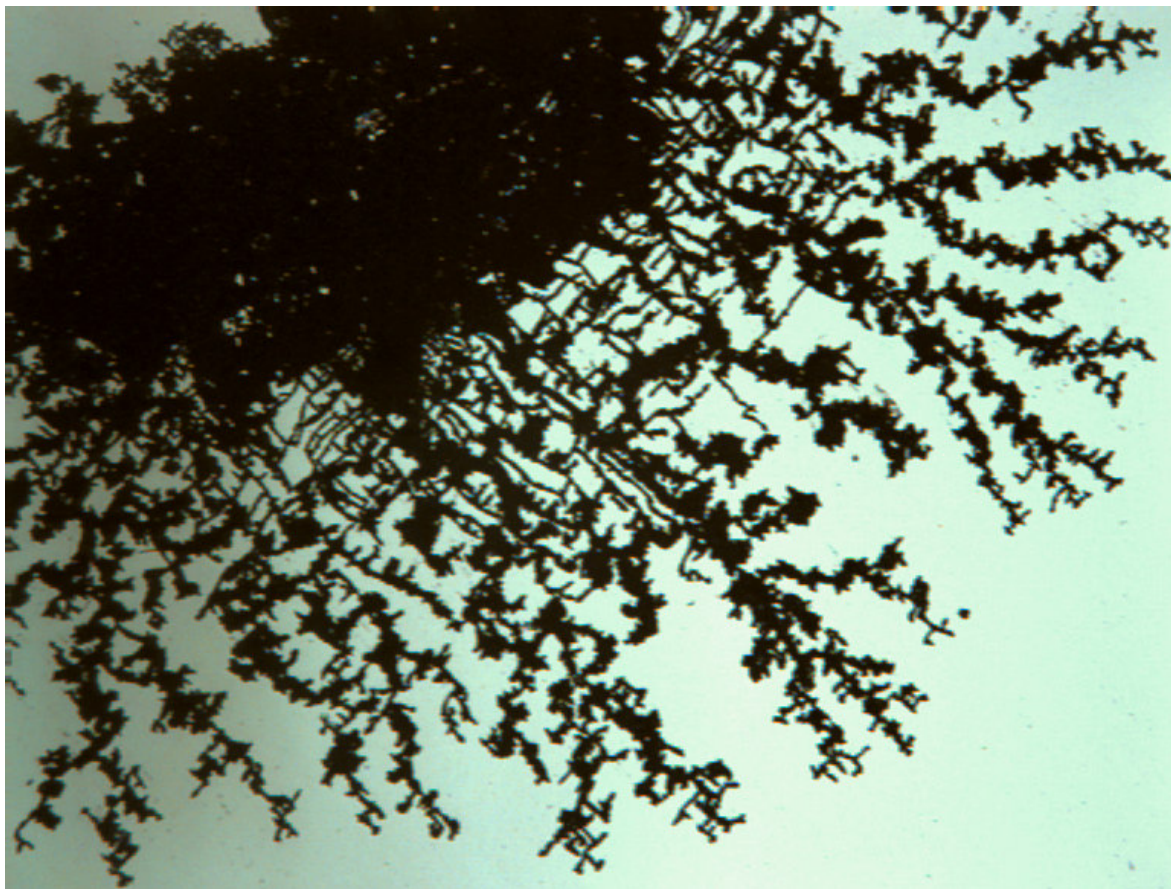


Abbildung 7-1: „Fraktal“ als Ergebnis eines Ätzexperimentes auf p-Silizium im Lichtmikroskop bei 50-facher Vergrößerung. Die gesamte Struktur hat einen Durchmesser von etwa 3 mm und ist schon mit bloßem Auge zu erkennen.

Das optische Mikroskop läßt die Verästelungen etwas besser erkennen. Eine bessere Übersicht gibt die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 7-2.

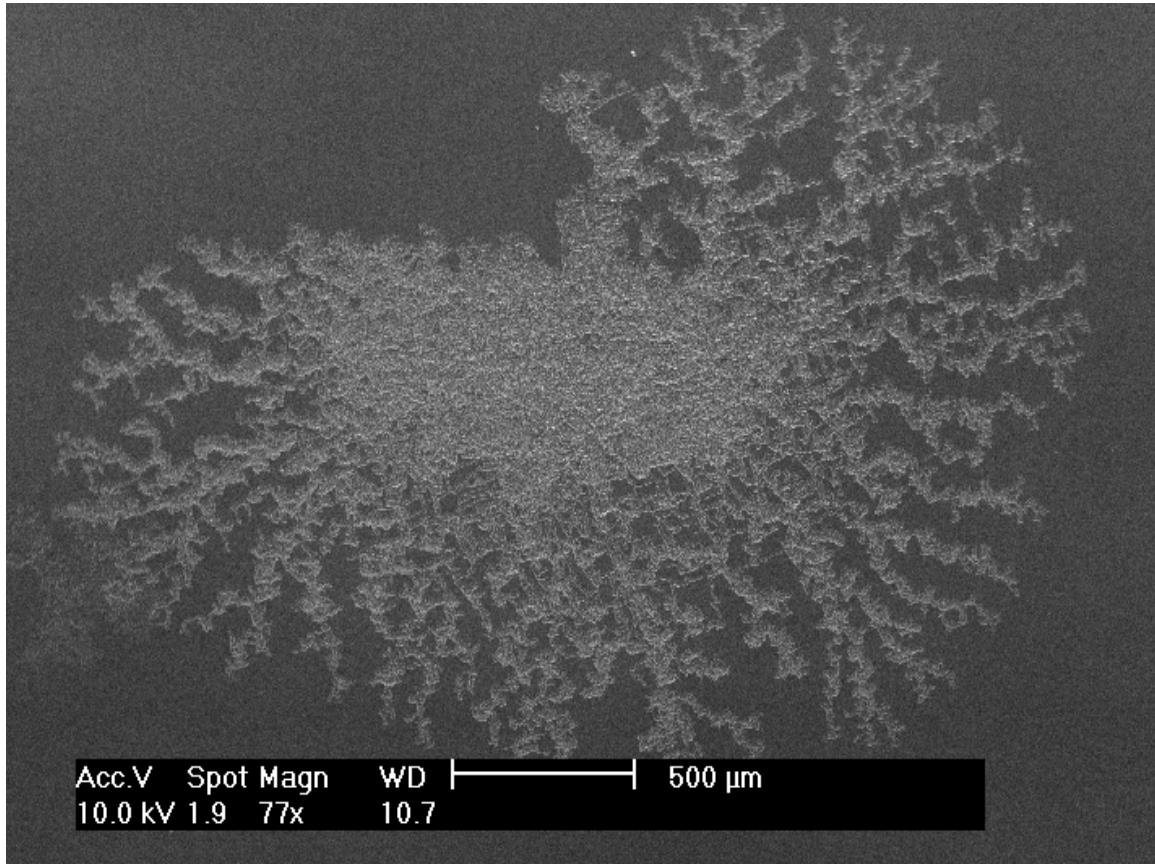


Abbildung 7-2: Eine Aufnahme des gleichen „Fraktals“ von Abbildung 7-1 mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Auch bei galvanostatischen Experimenten, bei denen die Stromstärke in etwa so gewählt wurde, daß sie der durchschnittlichen Stromstärke bei den potentiostatischen Versuchen entsprach, konnten Oberflächenstrukturen erzeugt werden, die allerdings ein anderes Aussehen hatten und eher Kurvenform aufwiesen (s. Abbildung 7-3).

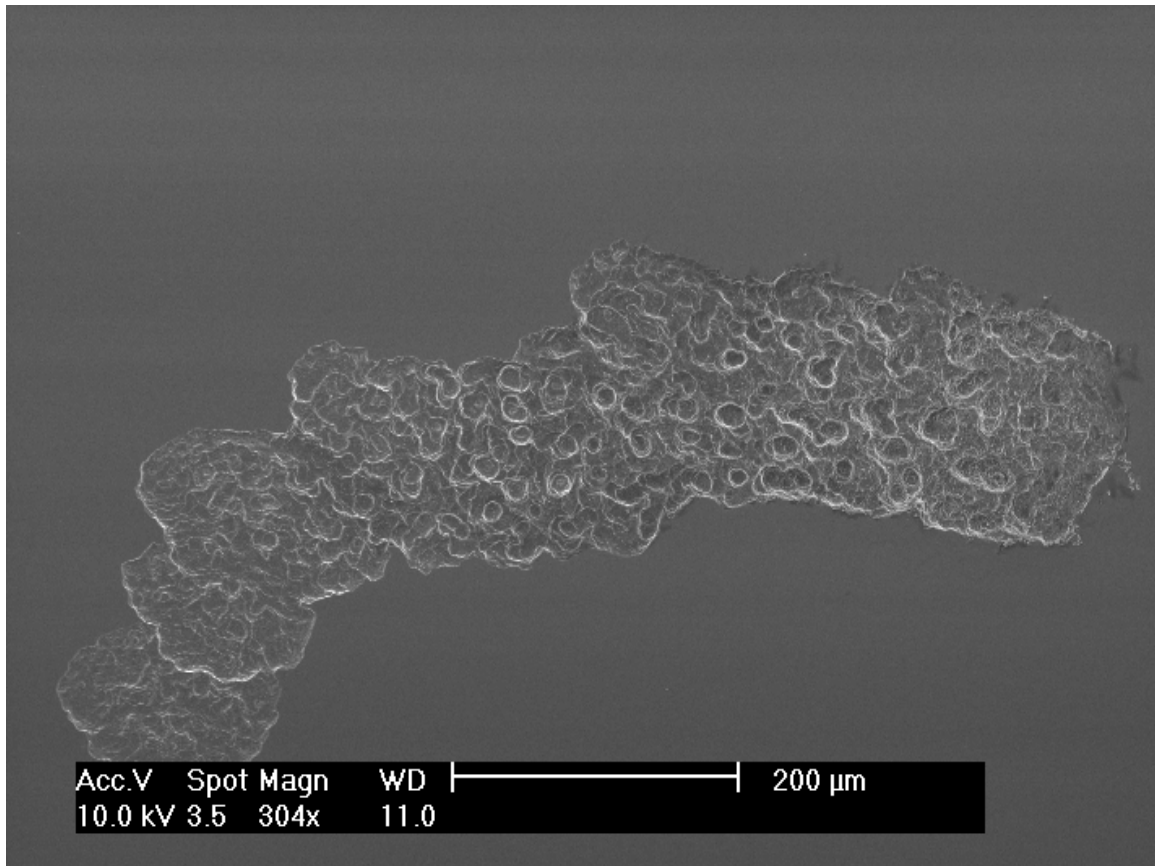


Abbildung 7-3: REM-Aufnahme einer bei 150 µA geätzten Struktur auf der Si-Oberfläche.

Es wurden solche Formen später allerdings auch bei potentiostatischen Experimenten gefunden, so daß man hier keine klare Fallunterscheidung machen kann. Allerdings wurden „Fraktale“ wie sie Abbildung 7-2 zeigt nie unter galvanostatischen Experimenten gefunden.

Als weitere wichtige Strukturklasse traten bei den potentiostatischen Untersuchungen wiederholt auch 6-eckige Ätzprodukte auf wie sie in Abbildung 7-4 gezeigt sind. Es sei an dieser Stelle schon mal angemerkt, daß 6-Eckige Strukturen in Silizium, das einer kubischen Kristallklasse angehört, sehr überraschend sind.

Sehr ähnliche Oberflächenätzformen konnten auf Germanium gefunden werden, das wie Silizium eine 4-zählige Symmetrie auf der 100-Oberfläche aufweist. Bei der Porenätzung in Germanium konnte in der Morphologie des Porenquerschnittes überraschenderweise ein Wechsel zwischen 4- und 6-zähliger Symmetrie gefunden werden. Möglicherweise beobachtet man dies bei Silizium deswegen nicht, da das Oxid unter den Bedingungen, unter denen Makroporenwachstum stattfindet, dort eine größere Rolle spielt.

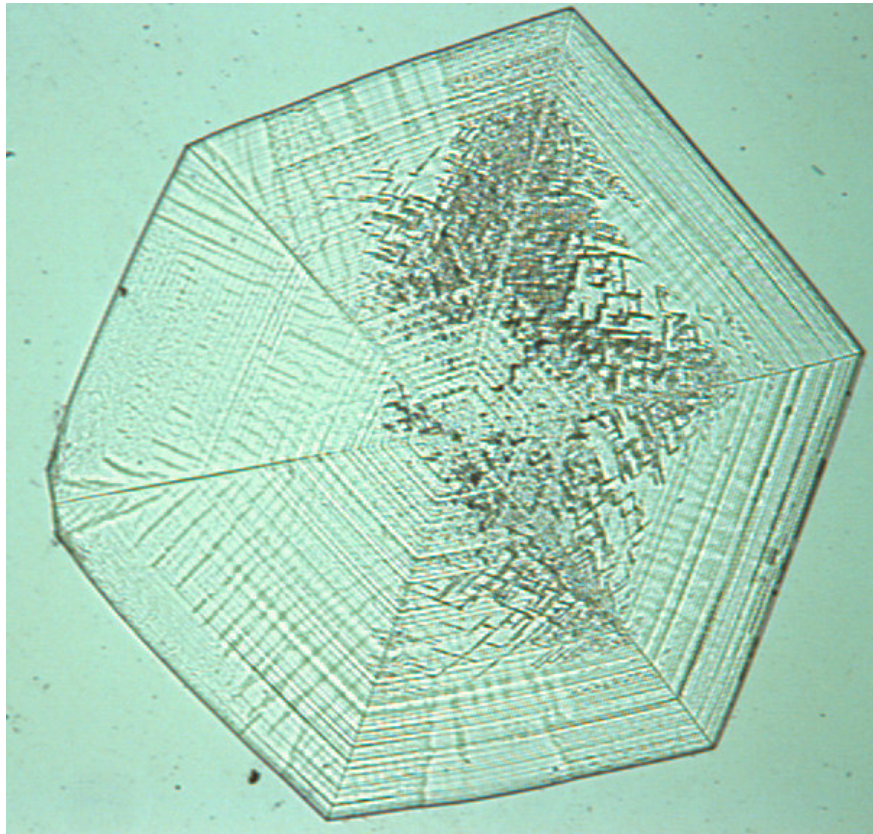


Abbildung 7-4: 6-eckige Ätzstrukturen auf p-Silizium bei 100-facher Vergrößerung.

Interessant sind dabei auch die seitenparallelen Linien im Inneren der Struktur. Außerdem ist zu sehen wie im 6-Eck Verzweigungen entstehen wie sie in dem „Fraktal“ aus Abbildung 7-1 zu sehen sind. Manchmal allerdings sind die verästelten Formen eher an den Ecken statt im Inneren beobachtet worden (s. Abbildung 7-5).

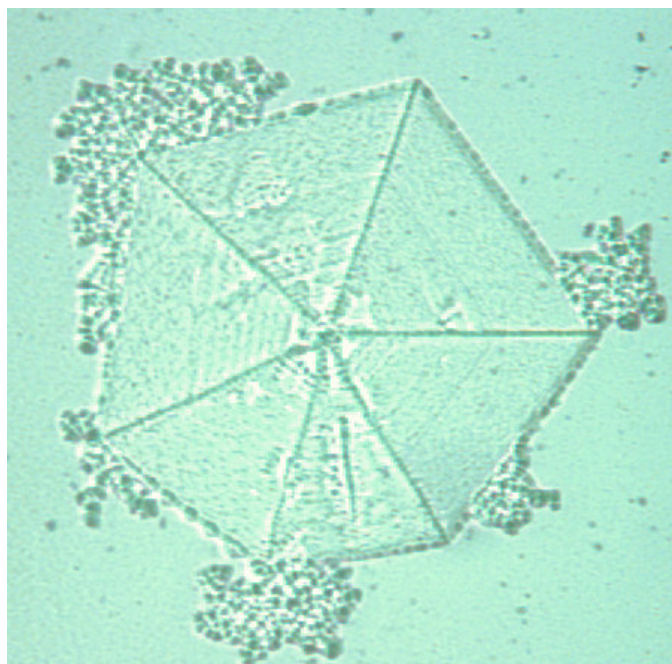


Abbildung 7-5: Eine 6-Eckstruktur bei 200-facher Vergrößerung.

Als zusätzliches Indiz für den Zusammenhang zwischen „Fraktal“ und 6-Eck kann auch Abbildung 7-6 dienen.

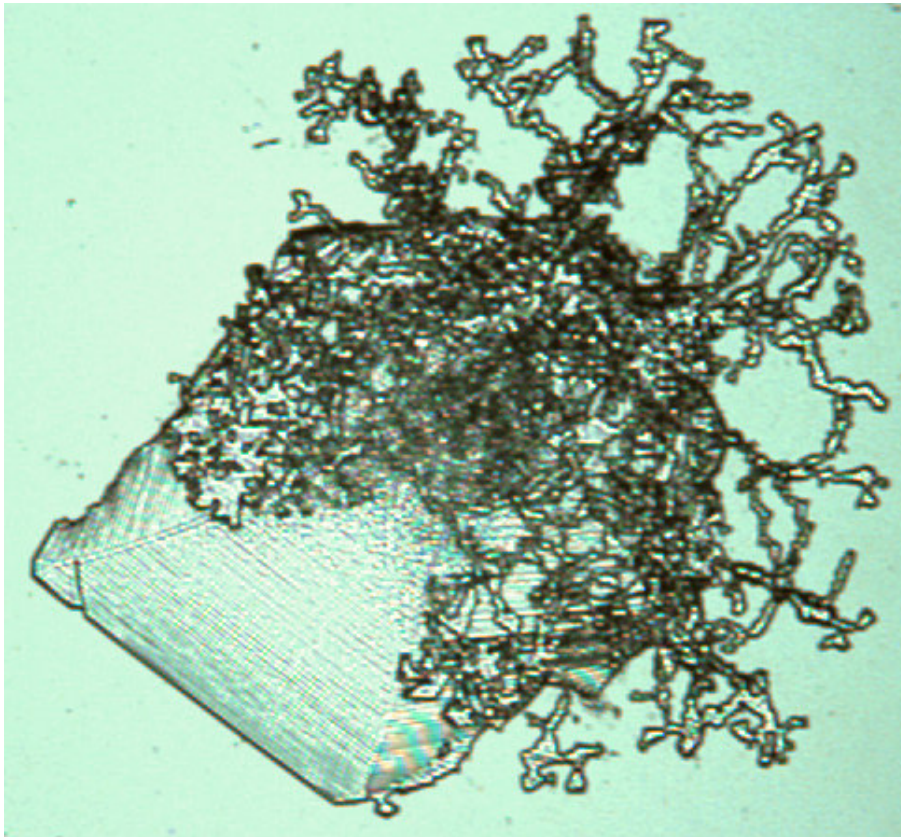


Abbildung 7-6: 6-Eck, aus dem ein „Fraktal“ herauswächst.

In einer speziellen Zelle aus Plexiglas (Abbildung 7-7) wurde unter dem Mikroskop die Bildung dieser „Fraktale“ in Echtzeit beobachtet.

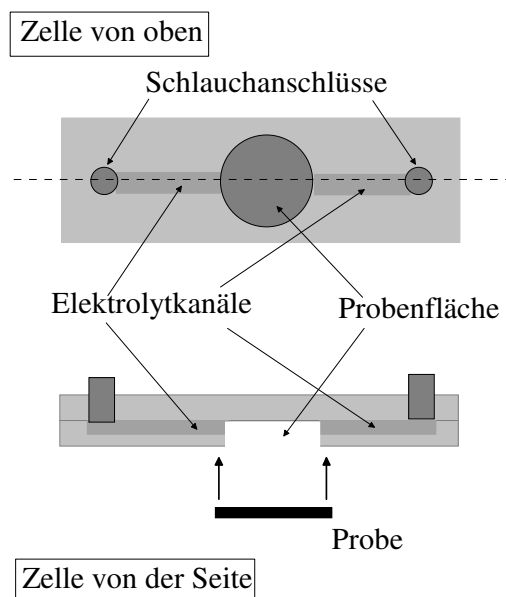


Abbildung 7-7: Plexiglaszelle zur direkten Beobachtung des „Fraktal“-Wachstums. Die Zelle besteht aus zwei aufeinandergeklebten Plexiglasplatten. Ebenfalls sind Platindrähte als Referenz- und Gegenelektrode eingebaut (nicht in der Abbildung dargestellt). Die Zelle ist ein Einweggerät, da

erstens die Probe aufgeklebt werden muß und zweitens das Plexiglas durch den organischen Elektrolyten zerstört wird.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Verhältnisse, insbesondere was die Strömung angeht, der normalen Ätzzelle (s. Abbildung 3-5) entsprechen. Schon kurz nach Anlegen der Spannung kam es zu ersten „Punkten“ auf der Oberfläche, die schnell wuchsen. Es sah in diesem Experiment so aus, daß die regelmäßigen Formen sich schneller bilden und es erst danach zum Wachstum der verzweigten Formen kommt.

Die 6-Ecke werden im Elektronenmikroskop erst dann sichtbar wenn man den Elektronenstrahl weiter auffächert, also die „Spotsize“ erhöht. Dadurch büßt man zwar Auflösung ein, was angesichts der Größe der Struktur keine Rolle spielt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 7-8.

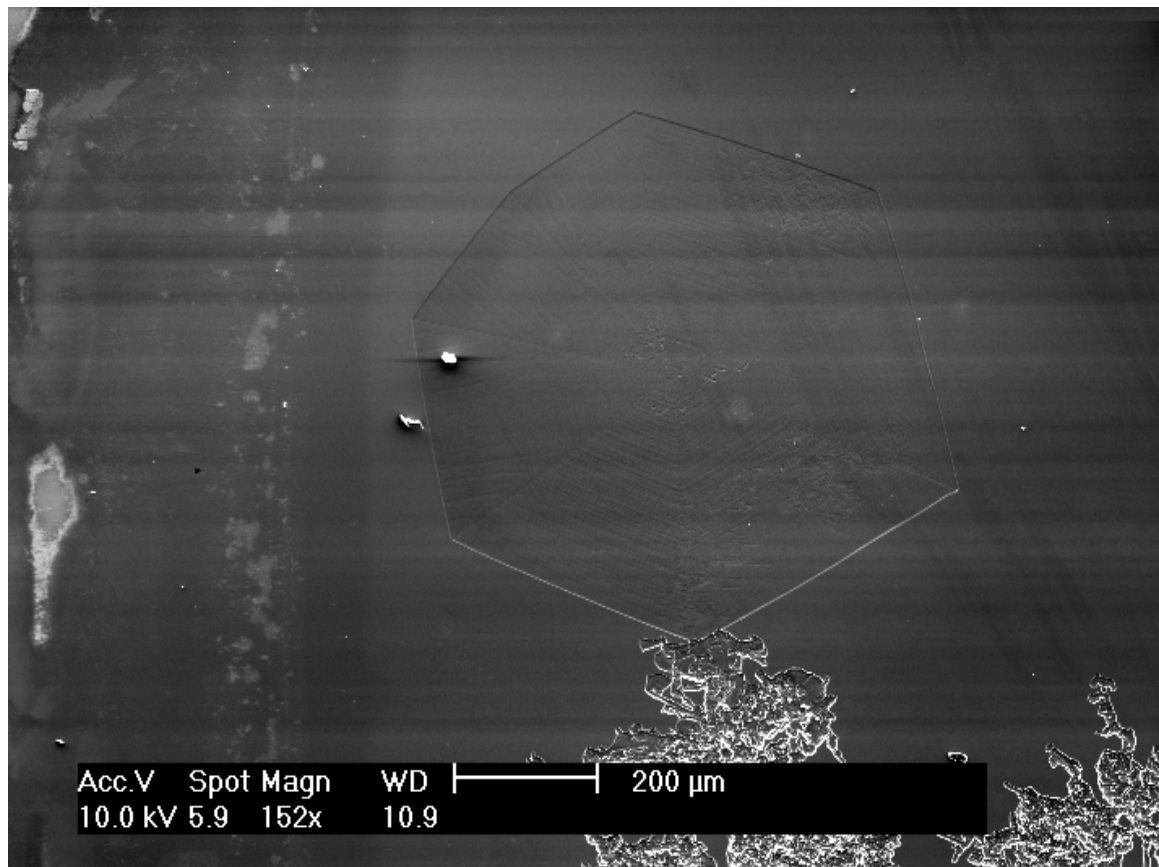


Abbildung 7-8: 6-Eck-Struktur im REM bei vergrößerter Spotsize. Oben links deutet sich sogar die Ausbildung einer weiteren Ecke an.

Das Besondere an Abbildung 7-8 ist auch, daß man daran entscheiden kann, ob es sich bei den Formationen um aufgewachsene oder reingeätzte Strukturen handelt. Man erkennt in der Abbildung, daß der untere Rand des 6-Eckes hell ist, während der obere als dunkle Linie erscheint. Mit hoher Wahrscheinlichkeit trifft der Elektronenstrahl die Probe leicht schräg. Wäre das 6-Eck eine Vertiefung, und der Elektronenstrahl hätte einen schrägen Einfallswinkel, der eine Komponente hat, die in der Bildebene von oben nach unten zeigt, so würde die obere Kante einen Schatten werfen während die untere beleuchtet ist. Wenn es sich um eine Erhebung handeln würde, wäre das umgekehrt und bei einer Vektorkomponente, die von unten nach oben zeigt, drehen sich Verhältnisse erneut um.

Auf der linken Seite des 6-Eckes sind Staubkörner sichtbar, die zwar unbeabsichtigt auf die Probe geraten sind, jetzt aber dazu dienen können, die oben aufgeworfenen Fragen zu klären. Denn natürlich sind Staubkörner Erhebungen, die offensichtlich von „oben“ angestrahlt werden und nach „unten“ einen Schatten werfen. Da die diskutierte Vektorkomponente also von oben nach unten in der Bildebene zeigt und weil die untere Berandung des 6-Eckes hell erscheint, handelt es sich bei dieser Struktur eindeutig um eine Vertiefung. Die zu den Kanten parallelen Linien sind dann wahrscheinlich Terrassen, d.h. zur Mitte des 6-Eckes läuft das Material nicht kontinuierlich, sondern stufenweise in die Tiefe.

Eine später gemachte REM-Aufnahme von Fang zeigt eindeutig, daß es sich bei einer ähnlichen Ätzstruktur in Germanium um eine Vertiefung handelt.

Die in [64] gezeigten Oberflächenformen dagegen sind nach Aussage der Autoren Erhebungen, wie AFM-Messungen belegen. Es handelt sich nach deren Meinung um von H-Terminierung geschützte Plateaus.

Wie schon erwähnt, ist ein 6-Eck eine überraschende Struktur auf Silizium mit (100)-Orientierung. Der Vergleich unterschiedlicher 6-Ecke auf der gleichen Probe zeigt zudem, daß die Kanten nicht alle gleich orientiert sind. Das heißt also, daß die Kristallographie des Substrates keine große Rolle spielen kann. Auch hierin zeigt sich ein Unterschied zu [64], bei dem deutliche Abweichungen von den Kristallrichtungen kaum auftraten. Eine Verdrehung der Probe während Mikroskopie kann als Ursache für die Unterschiedlichen Orientierungen so gut wie ausgeschlossen werden.

Bleibt also die Frage was diese Strukturen denn nun sind. Um das zu klären wurde eine Probe nach Beendigung des Ätzvorganges nach ca. einer Stunde sofort aus der Zelle entfernt und mit Wasser abgespült, um die Flußsäure schnell zu entfernen. Dies ist notwendig, damit Oxid als eventueller Vorläufer der 6-Ecke auf der Probe bleibt. Tatsächlich sahen die Proben unter dem REM etwas anders aus (s. Abbildung 7-9).

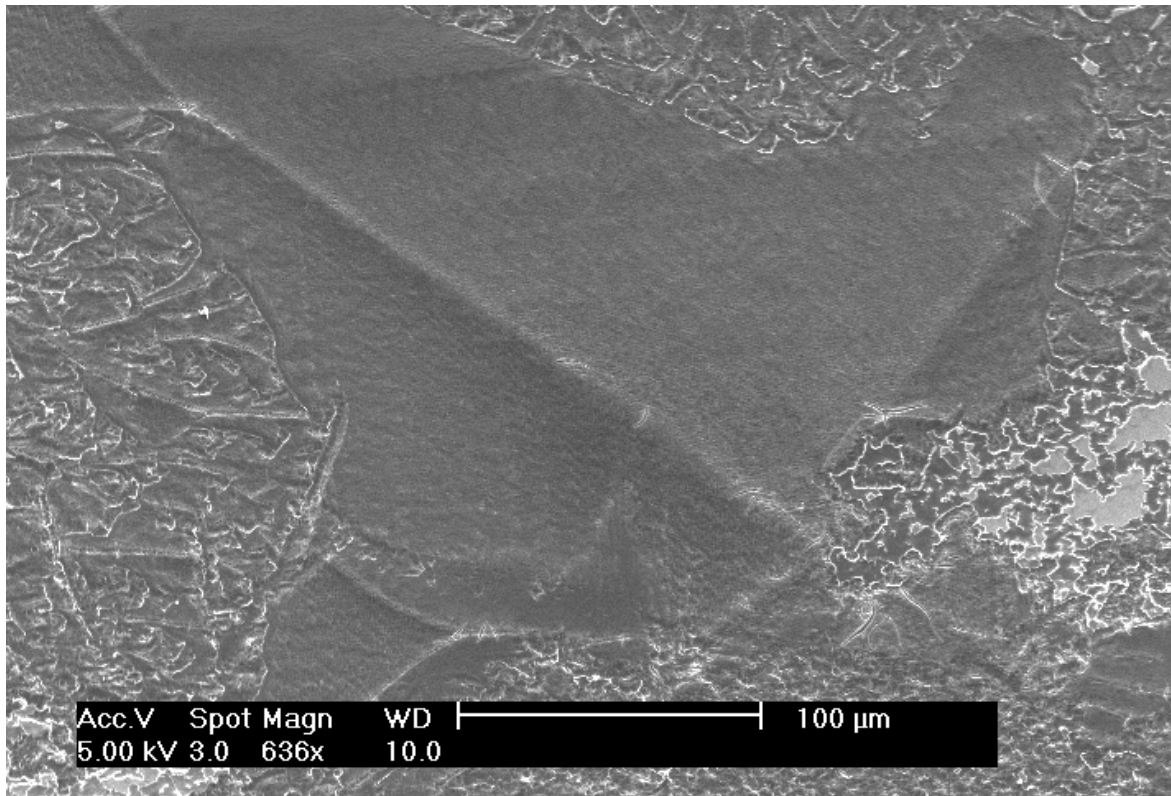


Abbildung 7-9: REM Aufnahme einer Probe, die nach Anlegen der Spannung sofort von Flußsäure befreit wurde.

Möglicherweise handelt es sich bei der glatten Formation in Abbildung 7-9 um den Vorläufer der 6-Ecke. Sicher sagen läßt sich das nicht, lediglich die glatte Morphologie könnte als Hinweis dafür gelten. Allerdings ist die Form nicht vollständig, was möglicherweise durch HF-Residuen nach Ende des Experimentes verursacht wurde, vielleicht hätte sich hier aber ohnehin keines der oben gezeigten 6-Ecke gebildet.

Es ist an dieser Probe eine EDX-Messung vorgenommen worden. Der glatte Bereich zeigt dabei einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt als die Umgebung, was auf die Existenz von SiO_2 hindeuten könnte (s. Abbildung 7-10).

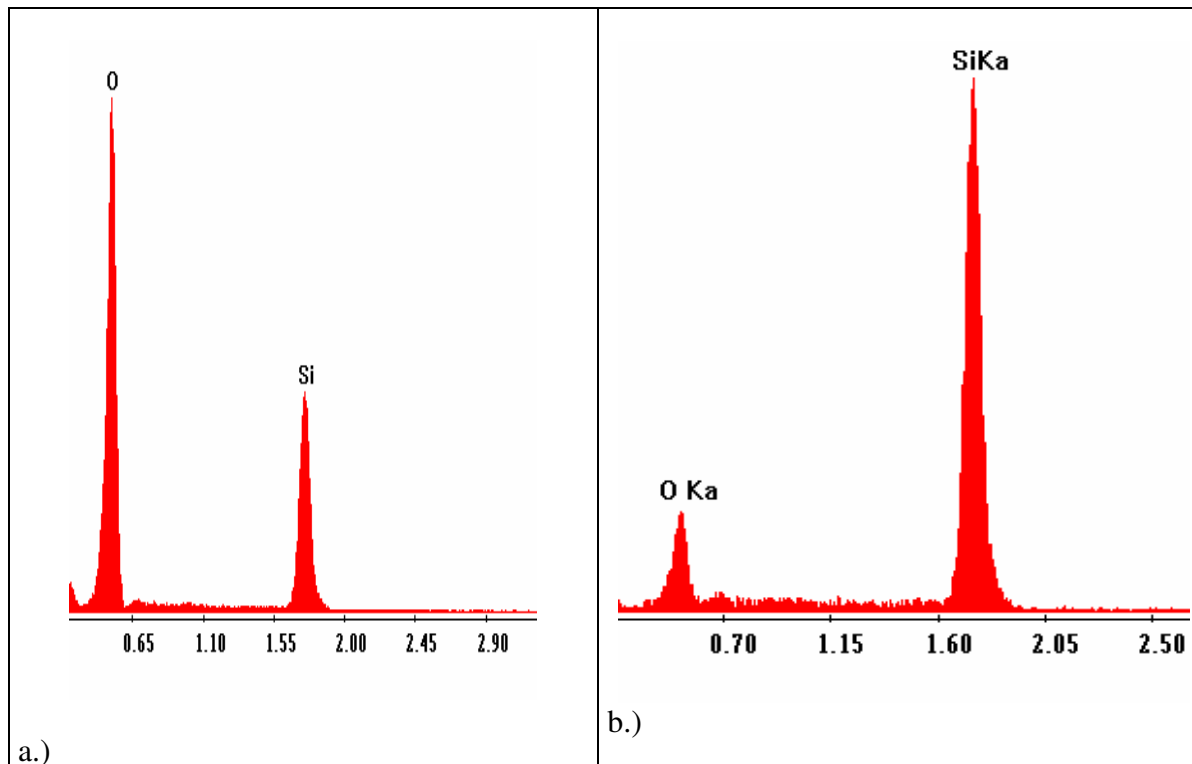


Abbildung 7-10: a.) EDX-Spektrum des glatten Bereiches aus Abbildung 7-9. b.) EDX-Spektrum aus der Umgebung des glatten Bereiches.

Ein so deutlicher Unterschied war allerdings nur bei einer einzigen Probe zu verzeichnen. Ähnliche Bereiche auf anderen Proben zeigten, wenn überhaupt, dann nur ein wenig erhöhtes Sauerstoffsignal.

Möglicherweise stellen die 6-Ecke SiO_2 in kristalliner Form dar, das auf die Siliziumoberfläche aufgewachsen ist. Vor allem die Regelmäßigkeit der Struktur spricht dafür.

Abschließend läßt sich festhalten, daß die „Fraktale“ in organischen Elektrolyten ebenso wie die 6-Ecke interessante Neuentdeckungen sind. Die Reproduzierbarkeit stellt jedoch noch ein Problem dar. Zwar wurden unter geeigneten Bedingungen meistens fraktalähnliche Strukturen erzeugt, deren Form dagegen war gänzlich unvorhersagbar.

Kapitel 8 : Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit läßt sich in zwei Hauptteile gliedern. Der erste Teil beschäftigte sich schwerpunktmäßig mit der Kennlinie und den Gründen für ihre Gestalt (s. Abbildung 4-1). Dabei wurde zunächst der Oszillationsbereich besprochen und gezeigt wie ein Modell, in dessen Fokus der nichtkontinuierliche, lokale Stromfluß steht, die Oszillationen zu erklären vermag. Makroskopisch beobachtbare Oszillationen beruhen demnach auf den synchronisierten Aktionen einzelner Mikrooszillatoren. Simulationen, die auf Grundlage dieses Modells programmiert worden waren, waren im Stande die Oszillationen im Prinzip nachzubilden. Für ungedämpfte Oszillationen ist zusätzlich Perkolation notwendig. Auch dies ist ein Ergebnis der Simulationen.¹¹⁹ Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen indes zeigten lediglich gedämpfte Stromoszillationen. Durch Resonanzexperimente konnte jedoch gezeigt werden, daß die Oszillationen einzelner Domänen auch nach dem Wegdämpfen der makroskopisch meßbaren Oszillationen noch aktiv sind. Außerdem konnten auch für den „hinteren“ Teil des Elektropolierbereiches der Kennlinie Resonanzen gefunden werden. Demnach findet bei den entsprechenden Spannungen der Stromfluß über Mikrooszillatoren statt, auch wenn in diesem Bereich keine makroskopischen Schwingungen existieren (s. Abbildung 4-37).

Die Oszillationen des Stromes sind mit solchen der Oxidschichtdicke verbunden. Dies konnte durch die Messung von transienten Strompeaks sowie durch in-situ FFT-Impedanzspektroskopie nachgewiesen werden. An den ansteigenden Flanken der Stromoszillationen war deutlich weniger Suboxidladung gemessen worden, was als experimenteller Beleg für das vermehrte (synchronisierte) Zünden der „Current Bursts“ gewertet werden muß. Ebenfalls wurden in dieser Arbeit (erstmalig) stabile Spannungsozillationen vorgestellt und durch die gleiche Analytik untersucht und diskutiert.

Als weitere wichtige Aussage läßt sich feststellen, daß das Oxid die Form der Kennlinie bestimmt. Das läßt sich damit belegen, daß sich an drei der vier Wendepunkte auf der Kennlinie Oxidparameter ändern. Das konnte im PSL-Bereich durch den Schnittpunkt zweier Geraden gezeigt werden, die durch die Auftragung des Quotienten von Ätzstrom und Transientenpeakladung über die Spannung entstanden (s. Abbildung 4-44). Eine bisher nicht bestätigte Voraussage des Modells ist, daß dieser erste Wendepunkt die Grenze zwischen Makro- und Nanoporenwachstum darstellt¹²⁰ und sich entsprechend der experimentellen Parameter verschieben läßt. Interessant ist jedenfalls, daß die Kennlinie von Formamid, das unter Zugabe von HF auch in der Lage ist, nanoporöses Silizium zu erzeugen, ebenfalls einen PSL-Peak zeigt (s. Abbildung 4-2).

Am Wendepunkt des ansteigenden Astes des I_{Ox} -Peaks wurde die maximale Ladung der Stromtransienten gemessen und dadurch auf komplette Oxidbedeckung geschlossen (s. Abbildung 4-33). Daß die Ladungskurve danach wieder abfällt, ist dadurch zu erklären, daß bei Durchbrüchen durch das Oxid (und nur so ist weiterer Stromfluß möglich) Suboxidladung abfließt.

¹¹⁹ Sowohl das Oszillationsmodell als auch die Simulationen entstanden schon vor dieser Arbeit. Beide konnten jedoch mit Hilfe der hier gewonnenen Ergebnisse deutlich verbessert werden.

¹²⁰ Einschränkend sei jedoch angemerkt, daß Nanoporen wahrscheinlich auch unterhalb des Wendepunktes wachsen können. Für Makroporen dagegen sollte der Wendepunkt eine echte Grenze darstellen.

Der letzte Wendepunkt schließlich kennzeichnet das Einsetzen makroskopisch sichtbarer Oszillationen. Ab diesem Punkt kommt es zur Synchronisation von „Current-Burst“-Domänen, was durch erhöhte Rauigkeit während des Oxidwachstums einerseits und stärkeren Überlapp der „Current Bursts“ andererseits begründet werden kann.

Das „Current-Burst“-Modell vermag ebenfalls im Bereich der Porenätzung eine große Zahl der vielfältigen Phänomene zu erklären. Es wurde versucht, das Modell durch in-situ-Impedanzmessungen zu vervollständigen. Die Meßergebnisse waren jedoch nicht eindeutig, so daß derzeit noch keine direkte Beobachtung oder gar Regelung des Porenwachstums möglich ist. In manchen Fällen war überhaupt keine Messung möglich obwohl die Porenätzung an sich gelungen war. Als Gemeinsamkeit ist jedoch der Anstieg der Kapazität während des Porenwachstums gemessen worden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß nicht ausschließlich die Reaktionen an der Porenspitze gemessen werden, sondern Effekte der Raumladungzone um die Poren. Zwar lassen Knicks in der Kapazität (s. Abbildung 6-10) die Probleme in der Porenmorphologie (s. Abbildung 6-8) vermuten, aber da diese Knicks erst meßbar sind wenn die Gleichmäßigkeit der Ätzfront bereits gestört ist, ist hierdurch noch keine Möglichkeit zur Regelung der Porenätzung gegeben. Wenn dieses Ziel überhaupt erreichbar ist, so scheint es, daß dafür weitere massive Änderungen an der Zelle notwendig sind. Obwohl die Kontakte bei den Messungen nachweislich ohmscher Natur waren, ist bei der Reproduzierbarkeit der Kontaktierung möglicherweise Verbesserungspotential zu suchen. Ebenso wäre eine bessere Kontrolle über den Elektrolytfluß eventuell von Vorteil.

Als eher zufällige aber interessante Entdeckung sind die „fraktalen“ Strukturen zu sehen. Diese konnten zwar unter den richtigen Bedingungen reproduzierbar geätzt werden, ihre Form dagegen war nicht vorhersehbar und hängt offenbar von Parametern ab, die zumindest in dem verwendeten Versuchsaufbau nicht kontrollierbar waren. Besonders die regelmäßigen Polygone sind interessant. Die Frage, ob es sich dabei tatsächlich um kristallines SiO_2 handelt, bleibt von großem Interesse und ist noch zu klären. Da ähnliche, der kubischen Kristallstruktur eher widersprechende, Strukturen auch bei der Ätzung von Poren in Germanium beobachtet wurden, stellen sie möglicherweise einen Teil des Schlüssels dar, mit Hilfe dessen sich das Porenwachstum besser verstehen läßt.

Insgesamt läßt sich schlußfolgern, daß die Elektrochemie des Siliziums in flußsäurehaltigen Elektrolyten ein äußerst komplexes Gebiet ist, das noch längst nicht in allen Aspekten verstanden ist. Das Current-Burst-Modell jedoch scheint im Prinzip eindeutig der richtige Weg zu sein, einem umfassenden Verständnis dieses Systems näher zu kommen.

Literatur

- [1] A. UHLIR, "Electrolytic shaping of germanium and silicon", *Bell System Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [2] D.R. TURNER, "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions", *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [3] S.M. SZE, *Physics of semiconductor devices*, Wiley & Sons, New York (1981).
- [4] O. STERN, "Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht", *Z. Elektrochemie* **30**, 508 (1924).
- [5] X.G. ZHANG, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic - Plenum Publishers, New York (2001).
- [6] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical methods*, JohnWiley & Sons, New York (1980).
- [7] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie (1948).
- [8] S. OTTOW, "Elektrochemische Untersuchungen am Silizium/Flußsäure-Elektrolytkontakt und Anwendung von nano- und makroporösen Siliziumschichten", Doktorarbeit, Universität Kiel, 1996.
- [9] V.P. PARKHUTIK, "Morphology of porous silicon layers", in *Porous silicon*, eds. Z. FENG und R. TSU, 301, Singapore (1994).
- [10] H. FÖLL, "Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization", *Appl. Phys. A* **53**, 8 (1991).
- [11] R. PRANGE, "Elektrochemische Charakterisierung und Modellierung langsamer Strom- und Spannungszosillationen am Silizium-Flußsäure-System", Dissertation, Universität Kiel, 1998.
- [12] J. CARSTENSEN, R. PRANGE, G.S. POPKIROV und H. FÖLL, "A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients", *Appl. Phys. A* **67**, 459 (1998).
- [13] J. CARSTENSEN, R. PRANGE und H. FÖLL, "A model for current-voltage oscillations at the Silicon electrode and comparison with experimental results", *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1134 (1999).
- [14] S. CATTARIN, J.-N. CHAZALVIEL, C. DA FONSECA, F. OZANAM, L.M. PETER, G. SCHLICHTHÖRL und J. STUMPER, "In situ Characterization of the p-si/NH₄F Interface during Dissolution in the Current Oscillation Regime", *J. Electrochem. Soc.* **145**, 498 (1998).

- [15] F. YAHYAOU, M. DITTRICH, M. AGGOUR, J.N. CHAZALVIEL, F. OZANAM und J. RAPPICH, "Etch rates of anodic silicon oxides in dilute fluoride solutions", *J. Electrochem. Soc.* **150**, B205 (2003).
- [16] J. GRZANNA, H. JUNGBLUT und H.J. LEWERENZ, "A model for electrochemical oscillations at the Si-electrolyte contact, Part I. Theoretical development", *J. Electroanal. Chem.* **486**, 181 (2000).
- [17] J. GRZANNA, H. JUNGBLUT und H.J. LEWERENZ, "A model for electrochemical oscillations at the Si-electrolyte contact, Part II. Simulations and experimental results", *J. Electroanal. Chem.* **486**, 190 (2000).
- [18] J.-N. CHAZALVIEL und F. OZANAM, "A theory for resonant response of an electrochemical system: self-oscillating domains, hidden oscillation and synchronization impedance", *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2501 (1992).
- [19] D. STAUFFER und A. AHARONY, *Introduction to Percolation Theory*, Wiley & Sons, Basingstoke House, United Kingdom (1995).
- [20] F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL, A. RADI und M. ETMAN, "Current oscillations in the anodic dissolution of silicon in fluoride electrolytes", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 98 (1991).
- [21] M. MATSUMURA und S.R. MORRISON, "Anodic properties of n-Si and n-Ge electrodes in HF solution under illumination and in the dark", *J. Electroanal. Chem.* **147**, 157 (1983).
- [22] J. RAPPICH und H.-J. LEWERENZ, "In situ fourier transform infrared investigations on the electrolytic hydrogenation of n-silicon(111)", *J. Electrochem. Soc.* **142(4)**, 1233 (1995).
- [23] J. RAPPICH, V.YU. TIMOSHENKO und TH. DITTRICH, "In situ Monitoring of Electrochemical Processes at the (100) p-Si/Aqueous NH₄F electrolyte interface by photoluminescence", *J. Electrochem. Soc.* **144(2)**, 493 (1997).
- [24] J.R. MACDONALD, *Impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons (1987).
- [25] G.S. POPKIROV, "FFT -Impedanzspektrometer", *GIT Fachz. Lab.* **9**, 913 (1994).
- [26] G.S. POPKIROV und R.N. SCHINDLER, "A new impedance spectrometer for the investigation of electrochemical systems", *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 5366 (1992).
- [27] G.S. POPKIROV und R.N. SCHINDLER, "Optimization of the perturbation signal for electrochemical impedance spectroscopy in the time domain", *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3111 (1993).
- [28] G.S. POPKIROV und R.N. SCHINDLER, "Validation of experimental data in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochem. Acta* **38**, 861 (1993).
- [29] G.S. POPKIROV und R.N. SCHINDLER, "A new approach to the problem of good and bad impedance data in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* **39**, 2025 (1994).

- [30] H.H. HASSAN, B. FOTOUHI, J.-L. SCULFORT, S.S. ABDEL-REHIEM, M. ETMAN, F. OZANAM und J.-N. CHAZALVIEL, "Effect of alkali-metal and some quaternary-ammonium cations on the anodic dissolution of p-Si in fluoride media", *J. Electroanal. Chem.* **407**, 105 (1996).
- [31] D. MESCHEDE, *Gerthsen Physik, 21. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002).
- [32] O. NAST, S. RAUSCHER, H. JUNGBLUT und H.-J. LEWERENZ, "Micromorphology changes of silicon oxide on Si(111) during current oscillations: a comparative in situ AFM and FTIR study", *J. Electroanal. Chem.* **442**, 169 (1998).
- [33] J.-N. CHAZALVIEL, C. DA FONSECA und F. OZANAM, "In situ infrared study of the oscillating anodic dissolution of silicon in fluoride electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* **145**, 964 (1998).
- [34] C. SERRE, S. BARRET und R. HERINO, "Characterization of the Electropolishing Layer during anodic etching of p-type silicon in aqueous HF solution", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 8 (1994).
- [35] V. LEHMANN, "On the origin of electrochemical oscillations at silicon electrodes", *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1313 (1996).
- [36] V.P. PARKHUTIK und E. MATVEEVA, "Observation of new oscillatory phenomena during the electrochemical anodization of silicon", *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, 371 (1999).
- [37] A. BELAIDI, M. SAFI, F. OZANAM, J.N. CHAZALVIEL und O. GOROCHER, "Surface chemistry during porous-silicon formation in dilute fluoride electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2659 (1999).
- [38] H.J. LEWERENZ, M. AGGOUR, C. MURRELL, M. CANIS, H. JUNGBLUT, J. JAKUBOWITZ, P.A. COX, S.A. CAMPBELL, P. HOFFMANN und D. SCHMEISSER, "Initial stages of structure formation on silicon electrodes investigated by photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and in situ atomic force microscopy", *J. Electrochem. Soc.* **150**, E185 (2003).
- [39] E.A. PONOMAREV und C. LÉVY-CLÉMENT, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1(1)**, 42 (1998).
- [40] V. LEHMANN, *Electrochemistry of silicon*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [41] X.G. ZHANG, "Morphology and formation mechanisms of porous silicon", *J. Electrochem. Soc.* **151**, C69 (2004).
- [42] F. MÜLLER, A. BIRNER, J. SCHILLING, U. GÖSELE, C. KETTNER und P. HÄNGGI, "Membranes for micropumps from macroporous silicon", *phys. stat. sol. (a)* **182(1)**, 585 (2000).
- [43] S. RÖNNEBECK, "Anwendung makroporösen Siliziums in der Röntgentechnik", Dissertation, Universität Kiel, 2001.

- [44] A.M. ROSSI, S. BORINI, L. BOARINO und G. AMATO, "Porous Silicon Waveguides", *phys. stat. sol.*, in press (2003).
- [45] R.B. WEHRSPHON, J. SCHILLING, J. CHOI, Y. LUO, S. MATTHIAS, S. SCHWEIZER, F. MÜLLER, U. GÖSELE, S. LÖLKES, S. LANGA, J. CARSTENSEN und H. FOELL, in *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*, Eds. K. Busch and S. Lölkes and R. Wehrspohn and H. Foell, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [46] U. GRÜNING, V. LEHMANN, S. OTTOW und K. BUSCH, "Macroporous silicon with a complete twodimensional band gap centered at 5 μm ", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 747 (1996).
- [47] H. FÖLL, S. LANGA, J. CARSTENSEN, M. CHRISTOPHERSEN und I.M. TIGINYANU, "Review: Pores in III-V Semiconductors", *Adv. Mat.* **15**, 183 (2003).
- [48] J. CARSTENSEN, M. CHRISTOPHERSEN, G. HASSE und H. FÖLL, "Parameter Dependence of Pore Formation in Silicon within the Model of Local Current Bursts", *phys. stat. sol. (a)* **182(1)**, 63 (2000).
- [49] E. YABLONOVITCH, D.L. ALLARA, C.C. CHANG, T. GMITTER und T. BRIGHT, "Unusually low surface recombination velocity on silicon and germanium oxide", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 249 (1986).
- [50] S. RÖNNEBECK, "Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit des Makroporenwachstums auf n-Silizium in Flußsäure", Diplomarbeit, Universität Kiel, 1998.
- [51] S. RÖNNEBECK, J. CARSTENSEN, S. OTTOW und H. FÖLL, "Crystal orientation dependence of macropore growth in n-type silicon", *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 126 (1999).
- [52] S. RÖNNEBECK, S. OTTOW, J. CARSTENSEN und H. FÖLL, "Crystal orientation dependence of macropore formation in n-Si with backside-illumination in HF-electrolyte", *Journal of Porous Materials* **7**, 353 (2000).
- [53] M. CHRISTOPHERSEN, J. CARSTENSEN, A. FEUERHAKE und H. FÖLL, "Crystal orientation and electrolyte dependence for macropore nucleation and stable growth on p-type Si", *Mater. Sci. Eng. B* **69-70**, 194 (2000).
- [54] M. CHRISTOPHERSEN, J. CARSTENSEN und H. FÖLL, "Crystal orientation dependence of macropore formation in p-type Si using organic electrolytes", *phys. stat. sol. (a)* **182**, 103 (2000).
- [55] V. LEHMANN und S. RÖNNEBECK, "The physics of macropore formation in low doped p-type silicon", *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2968 (1999).
- [56] R.B. WEHRSPHON, J.-N. CHAZALVIEL und F. OZANAM, "Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon", *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2958 (1998).
- [57] E.K. PROPST und P.A. KOHL, "The Electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1006 (1994).

-
- [58] F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL, A. RADI und M. ETMAN, "Resonant and nonresonant behavior of the anodic dissolution of silicon in fluoride media: An impedance study", *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2491 (1992).
- [59] M. SAFI, J.N. CHAZALVIEL, M. CHERKAoui, A. BELAIDI und O. GOROCHOV, "Etching of n-type silicon in (HF+oxidant) solutions: in situ characterisation of surface chemistry", *Electrochimica Acta* **47**, 2573 (2002).
- [60] D. VANMAEKELBERGH und P.C. SEARSON, "On the electrical impedance due to the anodic dissolution of silicon in HF solutions", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 697 (1994).
- [61] M. CHRISTOPHERSEN, "Untersuchungen zur Makroporenbildung in Silizium und deren technologischen Nutzung", Doktorarbeit, Universität Kiel, 2002.
- [62] S. GRESCHIK, *Das Chaos und seine Ordnung*, dtv, München (1998).
- [63] J.C. CLAUSSEN, J. CARSTENSEN, M. CHRISTOPHERSEN, S. LANGA und H. FÖLL, "Open-Loop-Control of Pore Formation in Semiconductor Etching", in *Proceedings of Physics and Control, St. Petersburg, Russia* (2003).
- [64] H.J. LEWERENZ, J. JAKUBOWITZ und H. JUNGBLUT, "Metastable stage in porous silicon formation: The role of H-terminated low index faces", *Electrochemistry Communications* **6**, 838 (2004).

Danksagung

*Abschied an den Leser
nach Gotthold Ephraim Lessing*

*Wenn du von alle dem, was diese Blätter füllt,
mein Leser, nichts des Dankes wert gefunden:
So sei mir wenigstens für das verbunden,
was ich zurück für mich behielt.*

Durch all das, was diese Blätter füllt¹²¹, bin ich meinerseits einigen Menschen zu tiefem Dank verpflichtet. Diese Arbeit wäre ohne sie in dieser Form ganz sicher nicht machbar gewesen. Dabei bin ich mir auch der Tatsache bewußt, daß die wenigen Zeilen, die ich zur Verfügung habe wenn dies nicht ausufern soll, keinem gerecht werden können.

Zunächst wäre da Prof. Dr. Helmut Föll zu nennen. Ich glaube wenn ich einmal in irgendeiner Form Chef werde, würde ich vieles so machen wollen wie er. Aber auch menschlich war – und ist – er stets ein Vorbild.

Dr. Jürgen Carstensen danke ich für viele anregende Diskussionen. Ich glaube wir haben uns dabei nichts geschenkt, aber doch stets vertragen. Außerdem stellte er mir für die späteren Experimente seine selbstgeschriebene, leistungsstarke Software für Messungen und Datenauswertung zur Verfügung.

Prof. Dr. George Popkirov will ich nicht nur für das FFT-Impedanzspektrometer danken, das er allein ersonnen und konstruiert hat, sondern nicht zuletzt für die zahlreichen Gespräche, bei denen es neben der Wissenschaft auch um das Leben, das Universum und den ganzen Rest ging.

Dipl. Ing. Jörg Bahr danke ich für seine unschätzbare Hilfe beim Meßaufbau, für den er teilweise gänzlich neue Komponenten entwickelt hat. Ohne ihn könnte ich wahrscheinlich auch immer noch kein Wasserski fahren.

Ich mache sicherlich keinen Fehler wenn ich Katrin Brandenburg als die „gute Fee“ unseres Lehrstuhls bezeichne. Ganz allein hat sie das Sekretariat zu führen und dennoch immer Zeit für alle möglichen Fragen... und deren Beantwortung. Und um den Gedanken von oben fortzuspinnen: Wenn ich einmal Chef sein sollte, könnte ich mir – fachlich wie menschlich – keine bessere Sekretärin wünschen.

Auch den anderen aktuellen wie ehemaligen Mitgliedern unseres Lehrstuhles möchte ich herzlich danken. Natürlich gilt ihnen dieser Dank nicht nur der fachlichen Diskussion, sondern ganz besonders auch der freundschaftlichen Atmosphäre wegen. Namentlich sind dies Dr. Marc Christophersen, Dr. Mohammad Hejjo Al Rifai, Dipl. Phys. Stefan Frey, MSc. Eugen Foca, Dr. Jens Korallus, Dr. Sergiu Langa, Dr. Oliver Riemenschneider,

¹²¹ Im folgenden kurz „Arbeit“ oder „Dissertation“ genannt.

MSc. Emmanuel Ossei Wusu, Dipl. Ing. Kay Steen, Dr. Fang Cheng, Dipl. Min. Andre Feuerhake, Dr. Silke Rönnebeck und Dipl. Ing. Stefan Mathijssen. Eugen Foca stellte zudem Ergebnisse seiner Simulationen zur Verfügung, die in die Abbildungen (2-18) bis (2-23) eingeflossen sind. Sollte ich jemanden vergessen haben, so ändert das nichts an meinem Dank.

Danken möchte ich auch MSc. Rasa Staskunaite und MSc. Le Jiang, die während ihrer Zeit als HiWi an unserem Lehrstuhl auch für mich gearbeitet hatten und dabei eine große Hilfe waren.

Auch möchte ich das gute Verhältnis zu den Mitgliedern unseres angegliederten Lehrstuhls für Mikrostrukturanalytik unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfgang Jäger hervorheben, insbesondere Dr. Christian Jäger, Dipl. Ing. Stefan Hollensteiner, Dr. Dietrich Häußler, Dr. Erdmann Spieker und Dipl. Ing. Christel Dieker. Ihr wart sehr angenehme Nachbarn!

Für die Unterstützung bei der Aufnahme der REM-Bilder und der EDX-Messungen danke ich Dipl. Min. Marlies Schwitzke und Dipl. Ing. Kay Rath.

Die Bibliothek als Hort des Wissens kann ein sehr unübersichtlicher Ort sein. Ich danke ganz herzlich Andrea Frahm, Andrea Polic und Saskia Sukop, die mir bei der Suche nach Büchern oder Artikeln halfen und es mir stets nachsahen, wenn ich die Leihfrist (mal wieder) nicht eingehalten hatte.

Natürlich könnte ich mich jetzt noch bei unzähligen Mitarbeitern der Fakultät bedanken. Da dies jedoch – wenngleich es auch gerechtfertigt wäre – den Rahmen sprengen würde, will ich abschließend nur noch Claudia Martin und Cornelia Wissner danken, die in der Schlußphase den Papierkram zu erledigen hatten, den eine Promotion so mit sich bringt.

Man könnte auf die Idee kommen, daß Promotion und Privatleben unabhängig voneinander sind, da ja keinerlei fachliche Schnittmengen existieren.

Man würde dabei selbstverständlich völlig falsch liegen. Es gibt neben den Ergebnissen im Labor immer Faktoren, die den Fortgang der Arbeit wesentlich begünstigen und andere, die es nicht tun.

Großen Dank schulde ich meinen Eltern Dipl. Ing. Dietrich und Gisela Hasse, die meine Entscheidung zu promovieren anstatt mir nach dem Diplom „einen vernünftigen Job“ zu suchen, niemals in Frage gestellt haben und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte. Aus dem gleichen Grund danke ich meiner Schwester Nicole und ihrem Ehemann Dr. Jürgen Bernhardt ganz herzlich.

Zwar an letzter Stelle, aber nicht zuletzt, danke ich meinen Freundinnen und Freunden vom Karate Dojo der Uni Kiel, die am Abschluß dieser Arbeit vielleicht einen größeren Anteil haben als sie selbst glauben. Euch allen ein großes „Ossss“.