

**Untersuchung und Modellierung
des elektrochemischen Porenwachstums in InP
mit In-situ-FFT-Impedanzspektroskopie
und Monte-Carlo-Simulation**



Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Technische Fakultät
Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft

Dissertation

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

der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Malte Leisner

Kiel

2011

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Föll
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Adelung
Datum der mündlichen Prüfung: 24. 06. 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Halbleiter	3
2.1.1	Klassifizierung von Festkörpern / Bändermodell	3
2.1.2	Fermi-Energie	5
2.1.3	Dotierung	5
2.2	Halbleiter-Kontakte	6
2.2.1	Bandverbiegung und Raumladungszone	6
2.2.2	Halbleiter-Metall-Kontakt	9
2.2.3	Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt	14
2.3	Impedanzspektroskopie	17
2.3.1	Impedanz	17
2.3.2	Impedanzspektroskopie (IS)	22
2.3.3	FFT-Impedanzspektroskopie (FFT-IS)	23
2.4	InP	24
2.4.1	Kristallstruktur	24
2.4.2	Elektrochemisches Ätzen von InP	26
2.4.3	Currentline-Poren	28
2.4.4	Cryo-Poren	29
3	Experimenteller Aufbau	33
3.1	Proben und Elektrolyt	33
3.2	Elektrochemische Experimente	33
3.3	Elektrochemische Ätzzelle	35
3.4	Ätzanlage	36
4	Currentline-Poren	39
4.1	Allgemeiner Versuchsablauf	39
4.2	Ätzstrom	39
4.3	Porenmorphologie und Parameterabhängigkeit	41
4.3.1	Allgemeine Porenmorphologie	41
4.3.2	Abhängigkeit der Porenmorphologie von der Dotierung N_D	44
4.3.3	Porentiefe als Funktion der Ätzzeit	44
4.4	Ergebnisse der FFT-Impedanzspektroskopie	45
4.4.1	Meßdaten und Fitmodell	45
4.4.2	Zeitlicher Verlauf der Fitparameter	47

4.5	Auswertung der FFT-IS-Ergebnisse	51
4.5.1	Halbkreis 1: \mathbf{R}_1 , \mathbf{C}_1 und τ_1	51
4.5.2	Halbkreis 2: \mathbf{R}_2 , σ und τ_2	56
4.5.3	Halbkreis 3: \mathbf{R}_3 , \mathbf{C}_3 und τ_3	57
5	Crysto-Poren	59
5.1	Allgemeiner Versuchsablauf	59
5.2	Ergebnisse der Ätzexperimente	59
5.2.1	Abhängigkeit von der Dotierung \mathbf{N}_D	59
5.2.2	Abhängigkeit von der Stromdichte	61
5.2.3	Abhängigkeit von der Ätzzeit	67
5.2.4	Porendichte	68
5.3	Ergebnisse der FFT-Impedanzspektroskopie	70
5.3.1	Meßdaten und Fitmodell	71
5.3.2	Zeitlicher Verlauf der Fitparameter / Variation der Stromdichte	71
5.3.3	Zeitlicher Verlauf der Fitparameter / Langzeitexperimente	75
5.4	Modell	77
5.5	Monte-Carlo-Simulation	78
5.5.1	Genereller Aufbau der Simulation	79
5.5.2	Nukleationsroutine	81
5.5.3	Checkfree-Routine	82
5.5.4	Branch-Routine	82
5.5.5	Ohmsche Verluste	83
5.5.6	Hauptroutine	84
5.5.7	Übersicht der Simulationsparameter	87
5.5.8	Generierte Daten	88
5.6	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation	89
5.6.1	Crysto-Poren in InP ($\mathbf{N}_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	89
5.6.2	Crysto-Poren in InP ($\mathbf{N}_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	94
5.6.3	Crysto-Poren-Domänen	95
6	Diskussion	97
6.1	Wachstumsmodus der Currentline-Poren	97
6.2	Wachstumsmodus der Crysto-Poren	99
6.3	Umschlag zwischen den Wachstumsmodi	104
7	Zusammenfassung	107
7.1	Currentline-Poren	107
7.2	Crysto-Poren	108
7.3	Umschlag zwischen den Wachstumsmodi	108
7.4	Ausblick	109
A	Geometrie der Currentline-Poren	111
B	Weitere REM-Aufnahmen	113
B.1	Crysto-Poren	113

C Quellcode der Monte-Carlo-Simulation	125
C.1 Nukleationsroutine	125
C.2 Checkfree-Routine	127
C.3 Branch-Routine	127
C.4 Hauptroutine	127
Literaturverzeichnis	131
Danksagung	141
Eidesstattliche Erklärung	143
Lebenslauf	147

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieniveaus von Atom, Molekül und Kristall	3
2.2	Banddiagramm von Isolatoren, Halbleitern und Metallen	4
2.3	Banddiagramm eines intrinsischen, p- und n-Halbleiters	6
2.4	Banddiagramm des Volumen-Oberfläche-Kontakts eines Halbleiters	7
2.5	Raumladungszone für planare und halbkugelförmige Geometrie	8
2.6	Halbleiter-Metall-Kontakt	10
2.7	Verarmung, Inversion und Akkumulation	11
2.8	Elektrischer Durchbruch	13
2.9	Aufbau der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche	15
2.10	Elektronische Struktur eines Elektrolyts und eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts	17
2.11	Nyquist-Plot und Bode-Plots für ein RC-Glied	19
2.12	Spezielle Ersatzschaltkreise	20
2.13	Impedanz des Avalanche-Effekts	22
2.14	Perturbations- und Antwortsignal einer FFT-IS-Messung im Zeit- und Frequenzraum	24
2.15	Zinkblendestruktur	25
2.16	Currentline-Poren in InP	29
2.17	Schematische Darstellung des kristallographischen Porenwachstums	30
2.18	Crypto-Poren-Domänen	32
3.1	4-Elektroden-Aufbau	34
3.2	Elektrochemische Ätzzelle	36
3.3	Aufbau der Ätzanlage	37
4.1	Zeitlicher Verlauf des Ätzstroms	40
4.2	Faktoren j_0 und α	41
4.3	Generelle Morphologie der Currentline-Poren	42
4.4	Abhängigkeit der Porenmorphologie von der InP-Dotierung N_D	43
4.5	Porendurchmesser der Currentline-Poren	44
4.6	Porentiefe und Ätzgeschwindigkeit der Currentline-Poren als Funktion der Zeit	45
4.7	Nyquist-Plots der FFT-IS-Messungen (Currentline-Poren)	46
4.8	Serienwiderstand R_S als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	48
4.9	Transferwiderstand R_1 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	49
4.10	Kapazität C_1 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	49
4.11	Zeitkonstante τ_1 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	49

4.12	Transferwiderstand R_2 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	50
4.13	Warburg-Parameter σ als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	50
4.14	Zeitkonstante τ_2 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	50
4.15	Transferwiderstand R_3 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	52
4.16	Kapazität C_3 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	52
4.17	Zeitkonstante τ_3 als Funktion der Ätzzeit (Currentline-Poren)	52
4.18	Spannungsabfall über der Raumladungszone	53
4.19	Kapazität der Raumladungszone, Vergleich Messung und Theorie	55
4.20	REM-Aufnahmen der Porenspitzen für verschiedene Dotierungen	55
4.21	Kapazität C_3^*	58
5.1	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Dotierungen	60
5.2	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	62
5.3	Zeitlicher Verlauf der Ätzspannung für verschiedene galvanostatische Experimente	63
5.4	Abhängigkeit des ersten Peaks in der Spannungskurve von der Stromdichte	64
5.5	Porentiefe und Porendurchmesser in Abhängigkeit der Stromdichte nach 30 Minuten	65
5.6	Zeitliche Entwicklung der Crysto-Poren-Morphologie	66
5.7	Zeitlicher Verlauf der Ätzspannung für Langzeitexperimente	68
5.8	Porentiefe und Porendurchmesser der Crysto-Poren in Abhängigkeit der Ätzzeit	69
5.9	Porendichte der Crysto-Poren als Funktion der Tiefe	70
5.10	Nyquist-Plots der FFT-IS-Messungen (Crysto-Poren)	72
5.11	Serienwiderstand R_S als Funktion der Ätzzeit (Crysto-Poren)	73
5.12	Transferwiderstand R_1 als Funktion der Ätzzeit (Crysto-Poren)	73
5.13	Kapazität C_1 als Funktion der Ätzzeit (Crysto-Poren)	73
5.14	Zeitkonstante τ_1 als Funktion der Ätzzeit (Crysto-Poren)	74
5.15	Korrelation im zeitlichen Verlauf der Fitparameter und der Ätzspannung	74
5.16	Zeitlicher Verlauf der Fitparameter des ersten Halbkreises für Langzeitexperimente	76
5.17	Zeitlicher Verlauf der Fitparameter des zweiten Halbkreises für Langzeitexperimente	76
5.18	Veranschaulichung des Simulations-Arrays	80
5.19	Illustration der Nukleationsroutine	81
5.20	Veranschaulichung des Porenwachstums in der Monte-Carlo-Simulation	86
5.21	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Morphologie	90
5.22	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Morphologie	91
5.23	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Porendichten und Porentiefe	92
5.24	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Morphologie	93
5.25	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), Porendichten und Porentiefe	94
5.26	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren-Domänen in GaAs	96

6.1	Schematische Darstellung der physiko-chemischen Prozesse während des Wachstums von Currentline-Poren	98
6.2	Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Anzahl der Porenspitzen mit der Kapazität C_1 (Crysto-Poren)	100
6.3	Schematische Darstellung der physiko-chemischen Prozesse während des Wachstums von Crysto-Poren	101
6.4	I-V-Kennlinie an den Porenspitzen	103
A.1	Relative Porenfläche in der hexagonalen Geometrie	111
B.1	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	114
B.2	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	115
B.3	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	116
B.4	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	117
B.5	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten	118
B.6	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten	119
B.7	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten	120
B.8	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten	121
B.9	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten	122
B.10	Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten	123

Tabellenverzeichnis

2.1	Schottky- / ohmscher Kontakt	9
2.2	Impedanz einfacher elektrischer Bauelemente	18
4.1	Errechnete Werte für die Raumladungszonenweite	54
4.2	Elektrische Feldstärke an den Porenspitzen	56
5.1	Übersicht der Belegung der Array-Elemente	79
5.2	Übersicht der Branch-Prozesse	82
5.3	Übersicht der sekundären Simulationsparameter	87
5.4	Verwendete Simulationsparameter	89
6.1	Spezifische Branchwahrscheinlichkeiten pro Fläche	102

Kapitel 1

Einleitung

Durch die Entdeckung elektrochemisch geätzter Halbleiter zu Beginn der 1990er Jahre – makroporöses Si durch Lehmann und Föll [1] sowie mikroporöses Si durch Lehmann und Gösele [2] und Canham [3] – entstand ein Forschungsgebiet um eine neuartige Materialklasse herum, welcher ein hohes Anwendungspotential zugeschrieben wurde. Der Wissensfortschritt der letzten 20 Jahre in diesem Forschungsgebiet mündete in der Entstehung der Standardwerke von Lehmann [4] und Zhang [5] sowie einer Vielzahl von Reviews und Monographien [6–14]. Es mangelte ebenfalls nicht an Ideen für potentielle Anwendungen, etwa für optische Anwendungen wie photonische Kristalle [15, 16], als DNA-Sensor [17], als Anode in Li-Ionen-Batterien [18], als biologisch abbaubares Trägermaterial für Medikamente [19], als thermoelektrisches Material [20], als Sollbruchstelle im Layertransferprozeß für Hochleistungssolarzellen [21], als Plattform für Biosensoren [22] oder als piezoelektrisches Material in einem neuartigen magnetoelektrischen Kompositsensor zur Detektierung von Magnetfeldern (im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 855 an der CAU Kiel) [23]. Für einen umfassenden Überblick über den Stand der Forschung sei auf Konferenz-Proceedings der letzten Dekade verwiesen [24–28].

Trotz des großen multidisziplinären Forschungsaufwandes sowie der Vielzahl an Anwendungskonzepten gibt es bis dato nur ein käuflich erwerbliches Produkt, welches elektrochemisch hergestellte poröse Halbleiter beinhaltet: einen Airbag-Sensor, in dem poröses Si als Opferschicht fungiert [29]. Es mag angeführt werden, daß einige der vorgeschlagenen Konzepte – wie etwa die Si-Anode oder der Magnetfeldsensor – aufgrund ihrer erst kurzen Entwicklungsgeschichte noch zur Marktreife gelangen werden, es ist nichtsdestoweniger auffällig, daß zwischen Potential und realisierten Anwendungen eine große Diskrepanz besteht. Diese Diskrepanz läßt sich auf zwei wesentliche Probleme zurückführen:

Fehlendes Verständnis der Mechanismen des Porenwachstums: Trotz des großen Forschungsaufwands existieren so gut wie keine ganzheitlichen und aktuellen Modelle des elektrochemischen Porenwachstums in Halbleitern, eine Vielzahl älterer Modelle ist intrinsisch falsch, durch neuere Ergebnisse widerlegt worden oder nur für spezifische Porensorten und/oder experimentelle Bedingungen gültig [30–33]. Wie die Erfahrung der letzten Jahre gezeigt hat, benötigen nahezu alle vorgeschlagenen Anwendungen jedoch Porenstrukturen mit exakt spezifizierten Geometrien; photonische Kristalle benötigen beispielsweise extrem glatte Porenwände sowie exakt definierte Einkoppelflächen für das Licht, für Anwendungen in der Medizin sind homogene Partikelgrößen die Herausforderung. Um in der Lage zu sein, diesen Anforderungen zu genügen, bedarf es des besseren Verständnisses des Porenwachstums. Die Entwicklung geeigneter Modelle des elektrochemischen Poren-

wachstums ist daher unerlässlich. Ein wesentlicher Grund für den Mangel an Modellen ist ein Mangel an adequaten Meßmethoden, wie im nächsten Punkt ausgeführt wird.

Fehlen geeigneter In-situ-Meßmethoden: Elektrochemisches Porenätzen findet per Definition immer an den Porenspitzen statt, daher bedarf es Meßmethoden, welche dazu geeignet sind, die physiko-chemischen Prozesse an den Porenspitzen – im Idealfalle in-situ – zu messen. Der Elektrochemie mangelt es zwar keinesfalls an Analyseverfahren für Standardproben, d.h. elektrochemische Reaktionen, welche auf Proben mit (relativ) glatten Oberflächen ablaufen und den Meßgeräten somit auf direktem Wege zugänglich sind. Die Anwendung im Falle des Porenätzens ist aber fast immer unmöglich, da die Porenspitzen sich schon nach kürzester Zeit weit unterhalb der Probenoberfläche befinden und somit in aller Regel nicht direkt zugänglich für die Analytik sind. Verwendete Analyseverfahren, wie etwa die Infrarotspektroskopie (FTIR) [34, 35], eignen sich daher auch nur zur Analyse von Poren sehr geringer Tiefe und geben somit nur unzureichend Aufschluß über den Porenätzprozeß im ganzen.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Modells des Porenwachstums basierend auf der Untersuchung des Porenwachstums in III-V-Halbleitern, welches darüberhinaus den Anspruch erheben kann, in naher Zukunft eine generelle Beschreibung des elektrochemischen Porenätzens in allen weiteren Halbleitern zu liefern. Zum Erreichen dieses Ziels wird in dieser Arbeit, neben klassischen elektrochemischen Experimenten, das Porenwachstum mit der speziellen In-situ-Impedanzspektroskopiemethode „Fast Fourier Transform Impedance Spectroscopy“ (FFT-IS) [36, 37] untersucht, welche bereits für Makroporen in n-Si erfolgreich angewendet werden konnte [38]. Die verheißungsvollen Ergebnisse dieser Meßmethode – der Einblick auf die Prozesse an den Porenspitzen – gibt es wie alles im Leben allerdings nicht umsonst. Da sich das zu untersuchende System während des Porenätzens nicht im Gleichgewicht befindet, sind Ergebnisse und Fit-Modelle von Ex-situ-Messungen (siehe [39–42]) der klassischen Impedanzspektroskopie nicht direkt übertragbar, und es bedarf der Entwicklung neuer Fit-Modelle sowie deren physiko-chemischer Interpretation.

Wie bereits angedeutet wurde, wird das Porenwachstum in III-V-Halbleitern untersucht werden, da die auftretenden Poren in diesem System in zwei charakteristische Porenarten eingeteilt werden können, welche weitestgehend unabhängig von dem Halbleitermaterial und dem verwendeten Elektrolyten sind: „Stromlinien-Poren“ (Curros, Currentline-Poren) und „kristallographische Poren“ (Crystos, Crysto-Poren), welche Extremformen des Porenwachstums darstellen. Diese paradigmatischen Porenarten treten in III-V-Halbleitern in Reinform auf. In anderen Halbleitern, wie etwa Si [4, 7, 43, 44] und Ge [9] ist diese Klassifizierung teilweise ebenfalls möglich und kann möglicherweise herangezogen werden, um die Gesamtheit aller elektrochemisch geätzten Poren in Halbleitern zu klassifizieren. In n-InP wurde zudem ein charakteristischer Umschlag zwischen beiden Porenarten beobachtet [8], welcher extern oder selbstinduziert auftreten kann, dessen Ursache weitgehend im unklaren liegt. Dieser Umschlag stellt somit eines der großen Mysterien des elektrochemischen Porenätzens dar. Eine genaue Untersuchung des Umschlags verspricht wertvolle Einblicke in die Wachstumsmechanismen beider Porenarten. Die III-V-Halbleiter, und insbesondere n-InP, eignen sich daher bestens zur Untersuchung der dem elektrochemischen Porenätzen zugrundeliegenden Mechanismen.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit beschrieben. Kapitel 3 beschreibt die experimentellen Rahmenbedingungen. Die experimentellen Ergebnisse zu den Currentline-Poren sind in Kapitel 4, jene zu den Crysto-Poren in Kapitel 5 präsentiert. In Kapitel 6 folgt eine Diskussion der Ergebnisse.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Halbleiter

2.1.1 Klassifizierung von Festkörpern / Bändermodell

Festkörper lassen sich nach ihren spezifischen Eigenschaften klassifizieren. Eine übliche Klassifizierung ist die Einteilung in Leiter, Halbleiter und Isolatoren, entsprechend der Leitfähigkeit σ der Materialien. Diese liegt üblicherweise in der folgenden Größenordnung für die Materialklassen:

- Leiter (Metalle): $\sigma \approx 10 \text{ kScm}^{-1} - 1 \text{ MScm}^{-1}$
- Halbleiter: $\sigma \approx 100 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1} - 1 \text{ kScm}^{-1}$
- Isolatoren: $\sigma < 10 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$

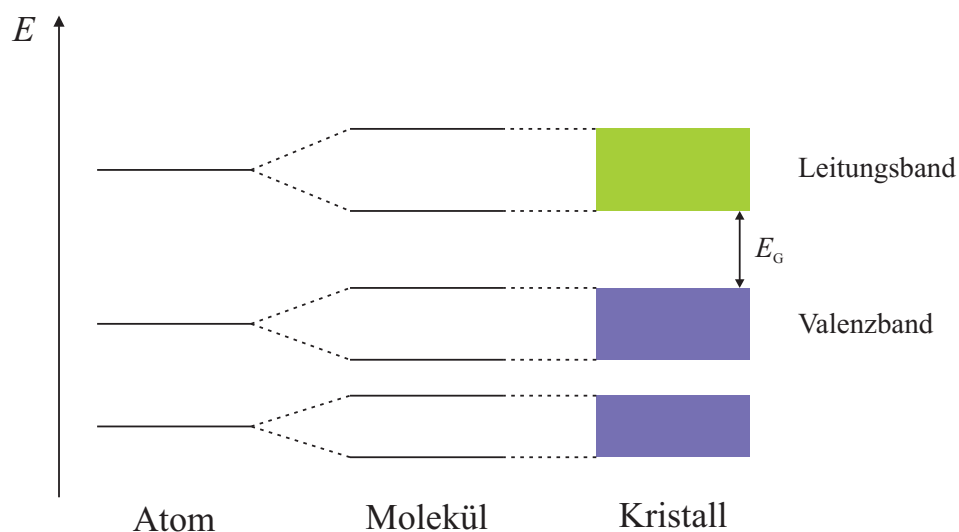


Abbildung 2.1 – Energieniveaus von Atom, Molekül und Kristall. Ein Atom besitzt diskrete Energieniveaus. Gehen Atome untereinander Bindungen ein und formen ein Molekül, so spalten sich die Energieniveaus auf. Bei Kristallen entstehen durch vielfaches Aufspalten der Energieniveaus quasi-kontinuierliche Energiebänder.

Die Leitfähigkeit ist eine Materialkonstante, welche von der Dichte der freien Ladungsträger n im Material sowie deren Mobilität μ abhängt,

$$\sigma = qn\mu, \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung q . Den stärksten Effekt auf die Leitfähigkeit hat dabei üblicherweise die Dichte der freien Ladungsträger, diese variiert erheblich zwischen den verschiedenen Materialklassen. Wie im folgenden dargelegt wird, resultiert die unterschiedliche Ladungsträgerdichte eines Materials aus der elektronischen Struktur des Materials, welche mit dem sogenannten Bändermodell beschrieben werden kann.

Betrachtet man ein einzelnes Atom eines Materials, so besitzt dieses nach dem Bohrschen Atommodell diskrete und charakteristische Energieniveaus für die Elektronen. Abbildung 2.1 zeigt dies schematisch, dabei bezeichnet E per Konvention die Energie der Elektronen. Geht ein Atom mit anderen Atomen eine (oder mehrere) Bindung(en) ein, so kommt es zu einer Veränderung der elektronischen Struktur. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß die Energieniveaus sich aufspalten, man spricht von Degeneration. Folglich besitzt ein Molekül mehr Zustände als die es konstituierenden Atome. In einem idealerweise unendlich ausgedehnten Festkörperkristall ist das Aufspalten der Energieniveaus aufgrund der großen Zahl an Bindungspartnern soweit fortgeschritten, daß die Energieniveaus energetisch sehr dicht angeordnet sind. Somit bestehen keine diskreten Energieniveaus mehr, sondern kontinuierliche Energiebänder. Zwischen den Bändern können energetische Bereiche liegen, in denen sich keine Energieniveaus (und somit auch keine Elektronen) befinden. Entscheidend für die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers sind das letzte zumindest teilweise gefüllte und das erste unbesetzte Band, diese werden als Valenzband und Leitungsband bezeichnet. Zwischen diesen Bändern kann eine Bandlücke der Größe E_G existieren.

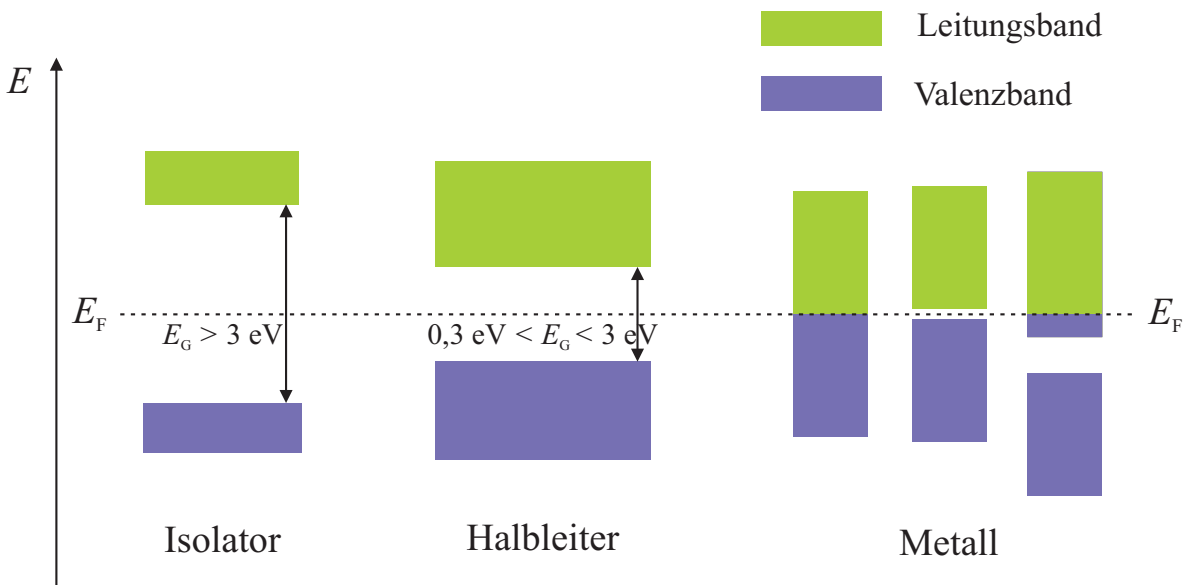


Abbildung 2.2 – Banddiagramm von Isolatoren, Halbleitern und Metallen. Isolatoren besitzen eine große Bandlücke, Halbleiter eine kleinere und Metalle eine sehr kleine oder keine Bandlücke. Daher wird die thermische Generation von freien Ladungsträgern in dieser Reihenfolge wahrscheinlicher und die Leitfähigkeit steigt.

Größe und Position der Bänder und Bandlücke sowie die Besetzung der Bänder mit Elektronen bestimmen die Art des Festkörpers. Abbildung 2.2 verdeutlicht diese Aussage. Isolatoren besitzen eine relativ große Bandlücke ($E_G > 3 \text{ eV}$), daher ist die thermische Generation von Elektron-Loch-Paaren, d.h. der Übergang eines Elektrons aus dem Valenzins Leitungsband unter zurücklassen eines elektronischen Lochs, sehr unwahrscheinlich, und die Anzahl freier Ladungsträger n im Leitungsband ist sehr gering. In einem Halbleiter ist die Bandlücke kleiner ($0,3 \text{ eV} > E_G > 3 \text{ eV}$), somit steigt die Wahrscheinlichkeit, Elektron-Loch-Paare thermisch zu erzeugen, und somit n , an. In Metallen existiert entweder keine oder eine nur sehr kleine Bandlücke, oder Valenz- und Leitungsband überlappen sich energetisch. Somit existieren hohe Dichten freier Ladungsträger.

2.1.2 Fermi-Energie

Ist die Verteilung der Energieniveaus, die sogenannte Zustandsdichte, bekannt, so läßt sich die Besetzung der Energieniveaus mit einer geeigneten Verteilungsfunktion beschreiben. Da Elektronen Fermionen¹ sind und dem Pauli-Prinzip unterliegen, ist die Fermi-Verteilung $f(E, E_F, T)$ die geeignete Verteilung zur Beschreibung, im Gegensatz zur Boltzmannverteilung für klassische Teilchen. Die Fermi-Verteilung ist definiert als

$$f(E, E_F, T) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E-E_F}{kT}\right\} + 1}, \quad (2.2)$$

mit der Temperatur T , der Boltzmannkonstante k und der Elektronenenergie E . E_F ist eine wichtige Systemgröße, die sogenannte Fermi-Energie, sie stellt das elektrochemische Potential der Elektronen dar. Sie ist dadurch definiert, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E, E_F, T)$ dort immer $1/2$ ist. In Metallen muß die Fermi-Energie daher an der oberen Valenzbandkante liegen, im undotierten Halbleiter (und Isolator) hingegen liegt sie in der Mitte der Bandlücke. Wichtig ist, daß nur in einem Bereich von etwa $2kT$ um E_F herum, dem sogenannten Aufweichungsbereich, relevante Änderungen der Elektronenverteilung (thermische Generation von Elektron-Loch-Paaren) und somit der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters auftreten. Da bei 20° C gilt $kT \approx 25 \text{ meV}$, ist ein undotierter Halbleiter praktisch unbrauchbar für elektrische Anwendungen, da die Dichte freier Ladungsträger sehr gering ist. Um die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters brauchbar zu machen, bedarf es daher der Dotierung des Halbleiters.

2.1.3 Dotierung

Unter Dotierung von Halbleitern versteht man das gezielte Einbringen von Fremdatomen zur Veränderung der elektronischen Struktur und elektrischen Eigenschaften des Materials. Gegeben sei ein elementarer Halbleiter (Si, Ge) der Hauptgruppe IV des Periodensystems. Werden in diesen Halbleiter Elemente der Hauptgruppe V gezielt eingebracht, so geht das sogenannte Donatoratom kovalente Bindungen zu 4 benachbarten Si-Atomen ein. Da es sich aber um ein Element der Gruppe V handelt, besitzt dieses 5 Valenzelektronen, von denen eines keine Bindung eingeht und daher als freier Ladungsträger bestehen bleibt und zu einer erhöhten Leitfähigkeit führt. Ein derartig dotierter Halbleiter wird

¹Teilchen mit halbzahligen Spin

als n-dotiert bezeichnet. Analog kann man den Halbleiter mit einem Element der Hauptgruppe III (Akzeptor) dotieren, entsprechend kann eine Bindung zu den 4 Nachbaratomen nicht ausgebildet werden und es bleibt ein Loch als freier Ladungsträger zurück.

In III-V-Halbleitern wie InP funktioniert das Dotieren prinzipiell ähnlich. III-V-Halbleiter können amphoterisch mit Elementen der Gruppe IV dotiert werden, dies bedeutet, daß der Halbleiter je nach Art des Halbleiters und des Dotierelements n- oder p-leitend werden kann. Ferner besteht die Möglichkeit des isoelektronischen Dotierens, wobei z.B. ein Gruppe-V-Element durch ein Gruppe-V-Element mit leicht verschiedenen elektronischen Eigenschaften ersetzt wird. Darüberhinaus kann natürlich auch mit Elementen der Gruppen II und VI nach bekanntem Prinzip dotiert werden.

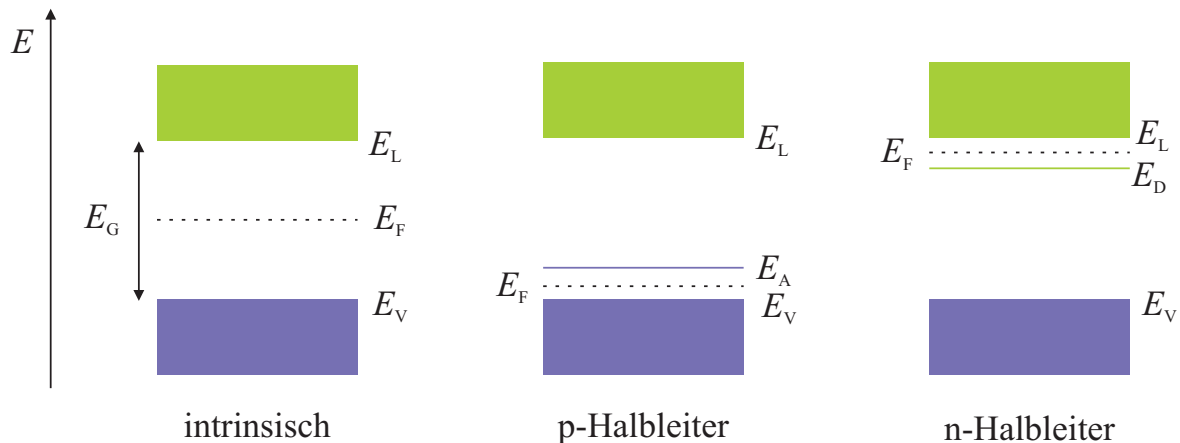


Abbildung 2.3 – Banddiagramm eines intrinsischen, p- und n-Halbleiters. Durch Einbringen der Dotieratome verschiebt sich die Fermi-Energie zu den entsprechenden Bandkanten damit Ladungsneutralität im Halbleiter besteht.

Abbildung 2.3 zeigt das Banddiagramm eines intrinsischen (undotierten), eines p- und eines n-dotierten Halbleiters. Durch das Einbringen von Dotieratomen entstehen im Halbleiter neue Energieniveaus (E_A für die Akzeptoren und E_D für die Donatoren), diese befinden sich idealerweise nahe der Valenzbandkante E_V (p-dotiert) bzw. der Leitungsbandkante E_L (n-dotiert). Aufgrund der Ladungsneutralität befindet sich die Fermi-Energie nun zwischen E_V und E_A , bzw. zwischen E_D und E_L . Da E_F nahe der Leitungsbandkante liegt, sind in einem n-Halbleiter wesentlich mehr Elektronen im Leitungsband als Löcher im Valenzband, daher werden Elektronen dort als Majoritäten und Löcher als Minoritäten bezeichnet. Analog dazu sind Löcher im Valenzband des p-Halbleiters Majoritäten und Elektronen im Leitungsband Minoritäten.

2.2 Halbleiter-Kontakte

2.2.1 Bandverbiegung und Raumladungszone

Der Kontakt eines Halbleiters mit seiner Oberfläche eignet sich gut, um die prinzipiellen Eigenschaften des Banddiagramms von Halbleiterkontakten zu demonstrieren. In Abbildung 2.4 ist das Banddiagramm eines n-Halbleiters und seiner Oberfläche ohne (links)

und im (rechts) Kontakt gezeigt. Die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche unterscheiden sich von denen des n-Halbleiter-Volumens, da an der Oberfläche eine veränderte Bindungsstruktur vorliegt; so haben etwa die Atome der äußersten Atomlage ungesättigte Bindungen. Diese veränderte Bindungsstruktur spiegelt sich in dem veränderten Banddiagramm der Oberfläche wider, welches zusätzliche Energiezustände innerhalb der Bänder – sogenannte Oberflächenzustände – aufweist. Aufgrund der Oberflächenzustände verschiebt sich die Lage der Fermi-Energie E_F , diese muß energetisch innerhalb der Oberflächenzustände liegen, damit Ladungsneutralität gewahrt bleibt. Dieser Effekt ist als „Fermi-Level-Pinning“ bekannt. Folglich besteht eine Differenz in der Fermi-Energie zwischen Volumen und der Oberfläche. Im Kontakt (rechts) muß E_F im Gleichgewichtsfall überall gleich groß sein, daher wird die Differenz in E_F durch eine charakteristische Ladungsverteilung über dem Kontakt kompensiert. Im Halbleiter befindet sich somit ein Bereich, in welchem die Majoritätsladungsträger abgeflossen sind, diese Verarmungszone wird als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet, da hier nun aufgrund der fehlenden Elektronen nur noch die ortsfesten ionisierten Donatoratome (N_D^+) vorliegen. Die Oberfläche ist durch den Überschuß an Elektronen negativ geladen. Folglich existiert ein elektrisches Feld E_{RLZ} und somit auch eine elektrische Spannung U_{RLZ} in der Raumladungszone. Im Banddiagramm resultiert diese Spannung in einer Bandverbiegung im Bereich der Raumladungszone.

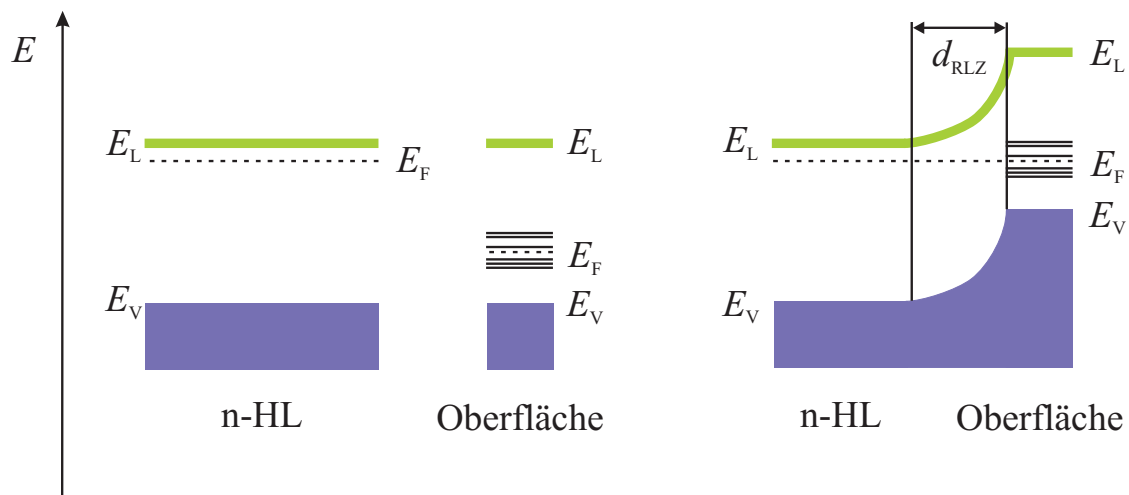


Abbildung 2.4 – Banddiagramm des Volumens und der Oberfläche eines Halbleiters (a) ohne Kontakt und (b) im Kontakt. (a) Die Oberfläche hat weitere Energiezustände in der Bandlücke, sogenannte Oberflächenzustände, welche aus der veränderten Bindungsstruktur an der Oberfläche resultieren. (b) Im Kontakt gleichen sich die Fermi-Energien an und es bildet sich eine Raumladungszone der Weite d_{RLZ} im Halbleiter aus.

Die Eigenschaften der Raumladungszone und der resultierenden Bandverbiegung lassen sich mit der Poisson-Gleichung berechnen, diese verknüpft die elektrische Ladung $\rho = qN_D$ in der Raumladungszone mit dem elektrischen Feld E_{RLZ} bzw. der elektrischen Spannung U_{RLZ} . Für eine planare eindimensionale Geometrie des Kontakts, wie sie in Abbildung 2.5 (a) gezeigt ist, hat die Poisson-Gleichung die Form

$$\frac{\partial^2 U_{RLZ}}{\partial x^2} = -\frac{\partial E_{RLZ}}{\partial x} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.3)$$

mit der dielektrischen Konstanten ϵ_0 und der Dielektrizitätszahl ϵ des Halbleiters. Durch einmaliges Integrieren der Poisson-Gleichung und Einsetzen der Randbedingungen ergibt sich das elektrische Feld E_{RLZ} :

$$E_{\text{RLZ}} = -\frac{qN_{\text{D}}d_{\text{RLZ}}}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.4)$$

dabei ist d_{RLZ} die Weite der Raumladungszone. Nach erneutem Integrieren ergibt sich die Spannung in der Raumladungszone U_{RLZ}

$$U_{\text{RLZ}} = \frac{1}{2}E_{\text{RLZ}}d_{\text{RLZ}}. \quad (2.5)$$

Die Weite der Raumladungszone ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen 2.4 und 2.5

$$d_{\text{RLZ}} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 U_{\text{RLZ}}}{qN_{\text{D}}} \right)^{1/2}. \quad (2.6)$$

Die Ladung der Raumladungszone sowie die entsprechende Gegenladung stellen einen Kondensator dar. Für die Kapazität C_{RLZ} des Kondensators in planarer Geometrie folgt

$$C_{\text{RLZ}} = \frac{dQ}{dU_{\text{RLZ}}} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 qN_{\text{D}}}{U_{\text{RLZ}}} \right)^{1/2}. \quad (2.7)$$

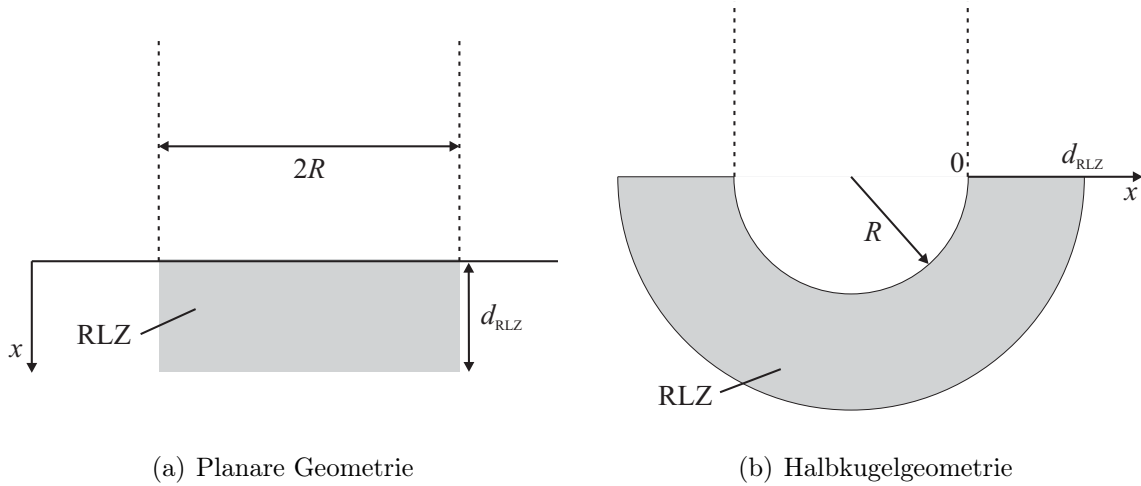


Abbildung 2.5 – Raumladungszone für (a) planare und (b) halbkugelförmige Geometrie der Grenzfläche.

In Abbildung 2.5 (b) ist eine halbkugelförmige Geometrie der Grenzfläche gezeigt. Für diese Geometrie hat die Poisson-Gleichung die Form

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} [R^2 E_{\text{RLZ}}(R)] = \frac{qN_{\text{D}}}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.8)$$

Analog zur planaren Geometrie ergeben sich die Lösungen (siehe [45]) für die Spannung U_{RLZ}

$$U_{\text{RLZ}} = \frac{qN_{\text{D}}}{6\epsilon\epsilon_0} \left[R^2 + \frac{2(d_{\text{RLZ}} + R)^3}{R} - 3(d_{\text{RLZ}} + R)^2 \right], \quad (2.9)$$

das elektrische Feld E_{RLZ}

$$E_{\text{RLZ}} = \frac{qN_{\text{D}}}{3\epsilon\epsilon_0} \left[-R + \frac{(d_{\text{RLZ}} + R)^3}{R^2} \right] \quad (2.10)$$

sowie die Kapazität C_{RLZ} der Raumladungszone

$$C_{\text{RLZ}} = \frac{dQ}{dU_{\text{RLZ}}} = \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{dx}{dU_{\text{RLZ}}} = \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{1}{E_{\text{RLZ}}} = \frac{qN_{\text{D}} 4\pi \cdot d_{\text{RLZ}}^2}{E_{\text{RLZ}}}. \quad (2.11)$$

Aus Gleichung 2.9 läßt sich die Weite der Raumladungszone d_{RLZ} numerisch ermitteln.

2.2.2 Halbleiter-Metall-Kontakt

Beim Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall unterscheidet man prinzipiell zwei Arten, den Schottky-Kontakt und den ohmschen Kontakt. Der Schottky-Kontakt weist ein diodenartiges Verhalten auf, wohingegen der ohmsche Kontakt sich wie ein ohmscher Widerstand verhält. Ob ein Schottky-Kontakt oder ein ohmscher Kontakt entstehen, hängt von der Art der Dotierung des Halbleiters und den Austrittsarbeiten des Halbleiters W_{HL} sowie des Metalls W_{Me} ab. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die resultierende Art des Kontakts.

Halbleiter	Austrittsarbeit W	Typ
n-dotiert	$W_{\text{HL}} < W_{\text{Me}}$	Schottky
	$W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$	ohmsch
p-dotiert	$W_{\text{HL}} < W_{\text{Me}}$	ohmsch
	$W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$	Schottky

Tabelle 2.1 – Schottky- / ohmscher Kontakt nach [46].

Im folgenden Abschnitt wird das Banddiagramm beider Kontaktarten anhand des Kontakts eines Metalls zu einem n-Halbleiter konstruiert und diskutiert. Abbildung 2.6 (a) zeigt das Banddiagramm eines n-Halbleiters und eines Metalls vor und nach dem Kontakt für den Fall $W_{\text{HL}} < W_{\text{Me}}$. Im Kontakt fließen Elektronen aufgrund des Gradienten in der Fermi-Energie vom Leitungsband des n-Halbleiters in das Metall, bis sich die Fermi-Energien auf beiden Seiten im Gleichgewicht befinden. Analog zum Volumen-Oberfläche-Kontakt (Kapitel 2.2.1) bildet sich dadurch eine Verarmungsschicht an Majoritäten, die Raumladungszone, aus. Die dazugehörige Bandverbiegung stellt eine asymmetrische Barriere für die Ladungsträger dar, welche für die diodenartige Form der Strom-Spannungskennlinie des Kontakts sorgt. Die Potentialdifferenz zwischen der Fermi-Energie und der maximalen Bandverbiegung auf Halbleiterseite wird als Φ_{B} bezeichnet.

In Abbildung 2.6 (b) ist das Banddiagramm eines n-Halbleiter und eines Metalls ohne und im Kontakt für den Fall $W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$ gezeigt. Aufgrund der Differenz in der

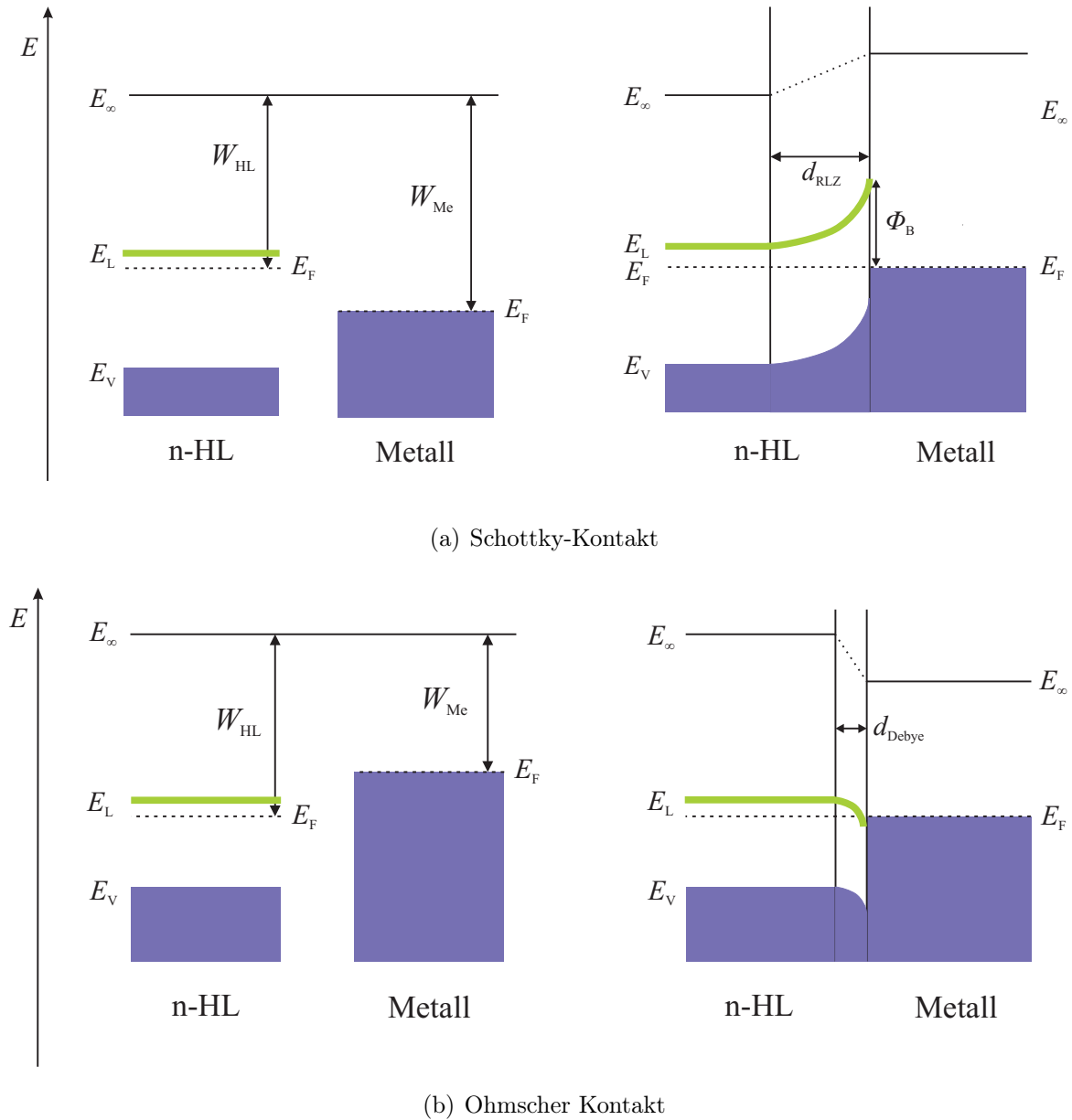


Abbildung 2.6 – n-Halbleiter-Metall-Kontakt. (a) Schottky-Kontakt, entsteht wenn die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als jene des n-Halbleiters. Im Kontakt gleichen sich die Fermi-Energien durch den Fluß von Elektronen an, es entsteht eine Raumladungszone im Halbleiter. (b) Ohmscher Kontakt, entsteht wenn die Austrittsarbeit des n-Halbleiters größer ist als jene des Metalls. Im Kontakt gleichen sich die Fermi-Energien durch den Fluß von Elektronen an, es entsteht eine Akkumulationsschicht im Halbleiter.

Fermi-Energie befindet sich ein Überschuss an Elektronen auf der Halbleiterseite, welcher die durch den Abfluß freier Elektronen entstandene positive Ladung auf der Metallseite kompensiert. Dieser Ladungsträgerüberschuß führt zu einer Bandverbiegung auf der Halbleiterseite. Da es sich bei Elektronen um freie Ladungsträger handelt, können sich diese, im Gegensatz zu den ortsfesten Dotierionen einer Raumladungszone, räumlich dicht anordnen und das elektrische Feld schon auf Distanzen im Ångströmbereich abschirmen, die charakteristische Abschirmlänge wird dabei als Debye-Länge d_{Debye} bezeichnet. Diese Situation ist analog zu der eines Metalls, in dem elektrische Felder aufgrund der hohen Dichte an freien Ladungsträgern ebenfalls innerhalb der Debye-Länge abgeschirmt werden. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Debyeschicht stellt diese für den Fluß von Majoritätsladungsträgern kein signifikantes Hindernis dar, da Ladungsträger leicht durch die Debyeschicht tunneln können. Folglich zeigt der Kontakt eine symmetrische und lineare Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie von ohmschen Widerständen bekannt ist.

Die Art des elektronischen Zustands des Halbleiters hängt davon ab, wie groß der Unterschied in den Fermi-Energien ΔE_F zwischen dem Halbleiter und dem Kontaktmaterial ist, oder in anderen Worten, er hängt von der Kontaktspannung $U = q\Delta E_F$ ab. Daher ist es nicht verwunderlich, daß der elektronische Zustand des Halbleiters durch eine äußere Spannung verändert werden kann. Prinzipiell lassen sich dabei drei Szenarien unterscheiden, diese sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Eine Verarmungsschicht (Raumladungszone) entsteht, wenn Majoritätsladungsträger aus dem Halbleiter abfließen und nur noch die ortsfesten, ionisierten Dotieratome zurückbleiben. Diese Raumladung führt, wie beschrieben, zu einer Bandverbiegung. Die Weite der Raumladungszone d_{RLZ} liegt typischerweise im Bereich von 10 nm – 10 μm .

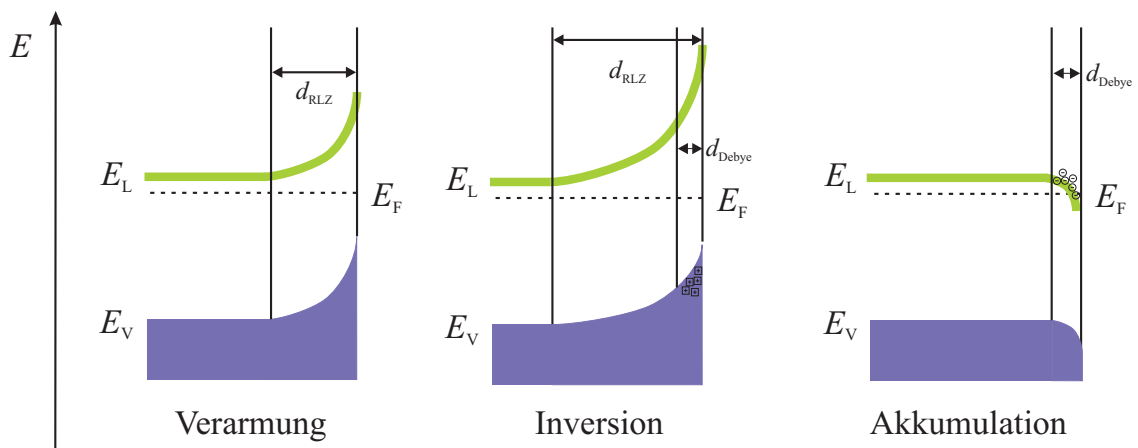


Abbildung 2.7 – Elektronische Zustände eines n-Halbleiters nach Kontaktierung. (Links) Verarmungsschicht, Majoritätsladungsträger fließen ab, es bildet sich eine Raumladungszone. (Mitte) Inversionsschicht aus Löchern (für n-Halbleiter), entsteht, wenn die Bandverbiegung sehr groß ist und somit die Fermi-Energie unterhalb der Mitte der Bandlücke liegt. (Rechts) Akkumulationsschicht aus Elektronen (für n-Halbleiter), entsteht durch Umkehren der Polarität der Gesamtspannung über dem Kontakt.

Ist die Bandverbiegung so groß, daß die Fermi-Energie nahe des Kontakts unterhalb der Mitte der Bandlücke liegt, so sind in diesem Bereich Löcher (für einen n-Halbleiter) die Majoritäten. Diese Inversionsschicht hat die Ausdehnung einer Debyeschicht, welche

typischerweise im Ängströmbereich liegt, da die Löcher freie Ladungsträger sind. Neben der Inversionsschicht ist immer noch eine Verarmungsschicht (RLZ) präsent.

Wird die Polarität der äußeren Spannung umgekehrt, so werden die Majoritätsladungsträger zur Grenzfläche bewegt und lagern sich dort in Form einer Akkumulationsschicht an, wie es bereits für den ohmschen Kontakt beschrieben wurde. Die Ausdehnung dieser Schicht ist ebenfalls d_{Debye} .

Kennlinie

Die Kennlinie (Strom-Spannungs-Charakteristik) eines idealen Schottky-Kontakts kann nach der Thermionic Emission-Diffusion Theory [47] beschrieben werden:

$$I = I_S \left[\exp \left(\frac{qU}{kT} \right) - 1 \right], \quad (2.12)$$

mit der externen Spannung U , der Ladung q , der Boltzmannkonstante k und der Temperatur T . Der Strom ist die Summe zweier Partialströme, des Rückwärtsstroms I_S und des Vorwärtsstroms $I_S \exp \left(\frac{qU}{kT} \right)$. Der Vorwärtsstrom wird dabei von den Majoritäten getragen und steigt mit dem Boltzmannfaktor in Abhängigkeit der externen Spannung. Der Rückwärtsstrom wird von den Minoritäten getragen und kann beschrieben werden durch

$$I_S = AT^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_B}{kT} \right), \quad (2.13)$$

mit der effektiven Richardson-Konstante A und der Barrierenpotentialdifferenz Φ_B (siehe Abbildung 2.6 (a)).

Durchbruch

Als elektrischen Durchbruch eines Kontakts versteht man, daß ein großer Strom nach Anlegen eines großen elektrischen Feldes über den Kontakt fließt [47]. Man unterscheidet drei Arten von Durchbrüchen:

- Thermische Instabilität: Liegt an einem Kontakt eine hohe Sperrspannung an, so kommt es zu hohen Wärmeverlusten, verursacht durch den fließenden Rückwärtsstrom. Somit erhöht sich die Temperatur des Kontakts, was zur Folge hat, daß der Rückwärtsstrom sich ebenfalls erhöht. Diese positive Rückkopplung führt zu einer starken Erhöhung des Stromflusses über den Kontakt.
- Tunnel-Effekt: trifft ein Teilchen der Energie E und Masse m auf eine Energiebarriere der Höhe E_0 und Weite W , so besitzt es die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit T_t die Barriere zu durchtunneln

$$T_t = \left[1 + \frac{E_0^2 \sinh^2 \kappa W}{4E(E_0 - E)} \right]^{-1}, \quad (2.14)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.15)$$

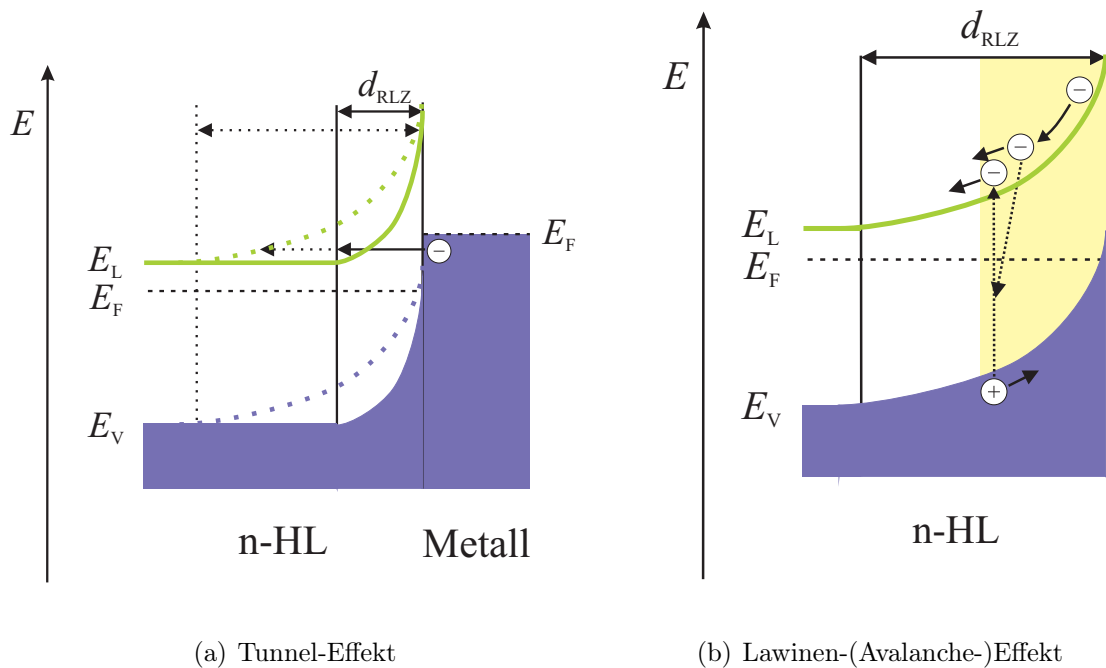


Abbildung 2.8 – Elektrischer Durchbruch eines Halbleiter-Kontakts. (a) Tunnel-Effekt. Liegt eine große Sperrspannung an, so können Ladungsträger aus dem Metall durch die Bandverbiegung in der Raumladungszone ins Leitungsband des Halbleiters tunneln. Die Barriere wird dabei weiter für eine niedrigere Dotierung (gestrichelt) des Halbleiters und führt zu einer verringerten Transmissionswahrscheinlichkeit. (b) Avalanche-Effekt. Große elektrische Felder verursacht durch große Sperrspannungen führen zu starker Beschleunigung von Ladungsträgern in der Raumladungszone. Diese können genug Energie aufnehmen, um Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Die Anzahl der freien Ladungsträger steigt somit lawinenartig und führt zum Lawinen-(Avalanche-)Durchbruch.

Im Falle eines Schottky-Kontakts stellt die durch die Raumladungszone verursachte Bandverbiegung eine Energiebarriere dar, durch die ein Elektron aus dem Metall in das Leitungsband tunneln kann (siehe Abbildung 2.8 (a)). Die energetische Höhe der Bandverbiegung entspricht E_0 . Die Weite der Raumladungszone d_{RLZ} entspricht W . d_{RLZ} ist proportional zu $N_D^{1/2}$ (Gleichung 2.6), in Abbildung 2.8 (a) ist die veränderte Ausprägung der Raumladungszone durch gestrichelte (niedrige Dotierung) und durchgezogene (hohe Dotierung) Linien angedeutet. Durch die geringere laterale Ausdehnung der zu durchtunnelnden Barriere steigt die Transmissionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Dotierung. Daher ist der Tunnel-Effekt nur für hohe Dotierungen signifikant.

- Lawinen-(Avalanche-)Durchbruch: Durch das in der Raumladungszone präsente elektrische Feld werden Ladungsträger in der Raumladungszone beschleunigt. Ist das elektrische Feld groß genug, so reicht die kinetische Energie der Ladungsträger aus, um durch Stoßprozesse mit Valenzelektronen Elektron-Loch-Paare generieren zu können (siehe Abbildung 2.8 (b)). Die nun vorhandenen drei Ladungsträger werden ebenfalls im Feld der Raumladungszone beschleunigt und können weitere Elektron-Loch-Paare generieren, sobald sie durch die Beschleunigung genügend Energie auf-

genommen haben. Dadurch wächst die Anzahl der freien Ladungsträger exponentiell an und ähnelt einer Lawine (engl.: avalanche). Nach [47, 48] läßt sich die minimal benötigte Feldstärke für den Avalanche-Durchbruch E_m für einen planaren, abrupten p-n Kontakt berechnen

$$E_m = \left(\frac{E_G}{1,1 \text{ eV}} \right)^{3/4} \epsilon^{-1/2} \left(\frac{N_D}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right)^{1/8} 1,96 \text{ V/cm}, \quad (2.16)$$

mit der Dielektrizitätszahl ϵ , der Bandlücke E_G und der Dotierelementdichte N_D des Halbleiters. Der Bereich, in dem der Avalanche Durchbruch vorliegt, ist meist wesentlich kleiner als die Raumladungszone und nur nahe der Grenzfläche lokalisiert. Wirken elektrische Feldstärken größer E_m auf das System ein, so kommt es zu einer Verstärkung der Ladungsträgerlawine. Die erhöhte Zahl der generierten Ladungsträger hat zur Folge, daß diese das sie beschleunigende Feld partiell abschirmen. Somit reduziert sich die Feldstärke, bis der Gleichgewichtszustand bei E_m erreicht ist [49].

2.2.3 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt

Aufbau der Grenzfläche

Die Grenzfläche einer Elektrode zu einem Elektrolyten läßt sich auf unterschiedliche Weise modellieren. Dabei haben alle Modelle gemein, daß die Oberflächenladung der Elektrode durch die räumliche Anordnung von Ladungen im Elektrolyten kompensiert werden muß. Das einfachste Modell stellt das Konzept der elektrischen Doppelschicht nach Helmholtz [50] dar. In diesem Modell wird angenommen, daß die Ladung der Oberflächenschicht der Elektrode durch eine Schicht entgegengesetzt geladener Ionen neutralisiert wird. Diese sogenannte innere Helmholtzschicht (IHP²) besteht aus Ionen, welche ihre Solvathülle abgestreift haben und direkt an der Oberfläche gebunden sind. Im Helmholtz-Modell werden thermische Fluktuationen dieser Schicht vernachlässigt, somit wird die IHP als starre Schicht angesehen, welche eine Platte eines Plattenkondensators darstellt mit der Oberflächenladung der Elektrode als zweiter Platte. Die Kapazität dieses Kondensators C_H läßt sich folglich leicht berechnen zu

$$C_H = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d}, \quad (2.17)$$

dabei ist A die Fläche der Grenzfläche, ϵ die Dielektrizitätszahl des Mediums und d entspricht dem Abstand der „Platten“ = Ionenradius.

Die Kapazität der Helmholtzschicht ist somit idealerweise unabhängig von einer äußeren Spannung, was in realen Systemen oftmals nicht der Fall ist. Somit ist das Helmholtz-Modell nicht in der Lage, die Grenzfläche komplett zu beschreiben.

Um dieses Manko zu beheben, wurde die Theorie der diffusen Schicht im Elektrolyten parallel durch Gouy und Chapman entwickelt [51, 52]. Im Gouy-Chapman-Modell wird angenommen, daß die Ladung im Elektrolyten nicht lokal begrenzt an der Oberfläche der Elektrode angelagert ist, sondern daß sich die Ionen in einer räumlichen Gleichgewichtsverteilung befinden. Dies ist besonders immer dann der Fall, wenn geringe Elektrolytkonzentrationen und/oder große äußere Spannungen vorliegen. Die Gleichgewichtsverteilung

²„inner Helmholtz plane“

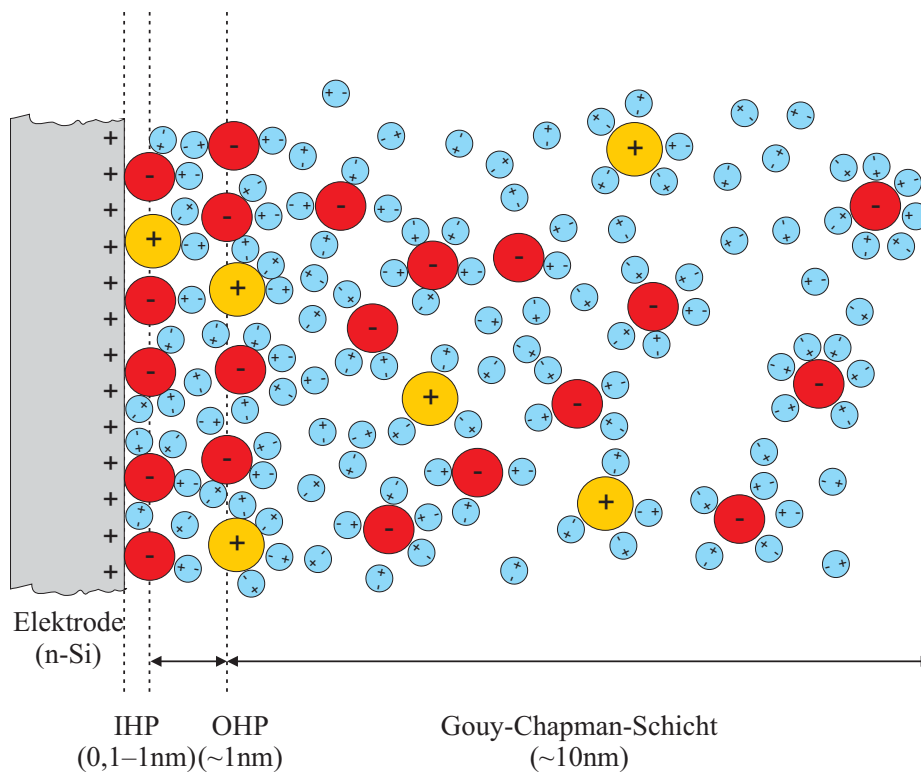


Abbildung 2.9 – Aufbau der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche. Eine n-Si Elektrode besitzt eine positiv geladene Raumladungszone, deren Ladung im Elektrolyten kompensiert wird. Dies geschieht in verschiedenen Bereichen auf verschiedene Weisen. In der inneren Helmholtzschicht lagern sich Ionen entgegengesetzter Ladung ohne Solvathülle an der Oberfläche an, dort kann es zudem spezifisch adsorbierte Ionen positiver Ladung geben. Weitere solvatisierte Ionen können sich maximal bis auf die mit OHP (äußere Helmholtzschicht) bezeichnete Distanz annähern. Für niedrig konzentrierte Elektrolyten und/oder hohe Spannungen schließt sich eine diffuse Schicht an die OHP an, in der die Ionen nach der Boltzmannverteilung verteilt sind.

stellt sich ein, da die Ionen zum einen aus energetischen Gründen bestrebt sind, sich möglichst nah an der Elektrodenoberfläche anzuordnen, andererseits aber immer die Gesamtenthalpie des Systems durch Erhöhung der Unordnung (und somit Entropie) minimiert wird. Die räumliche Verteilung der Ladung kann dabei durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden; in Kombination mit der Poisson-Gleichung (siehe Gleichung 2.3) ergibt sich die sogenannte Poisson-Boltzmann-Gleichung, deren Lösung ein exponentiell abfallenden Potentialverlauf liefert sowie die Kapazität C_{GC} der diffusen Schicht

$$C_{GC} = \left(\frac{2z^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 n^0}{kT} \right) \cosh \left(\frac{zeU_{GC}}{2kT} \right), \quad (2.18)$$

mit der Ladungszahl z und „Bulk“-Konzentration n^0 der Ionen und der im diffusen Layer abfallenden Spannung U_{GC} . Für wässrige Lösungen wird üblicherweise $\epsilon = 81$ angenommen. Somit lässt sich die Gleichung vereinfachen zu

$$C_{GC} = 228 z C^{*1/2} \cosh(19,5 z U_{GC}), \quad (2.19)$$

dabei ist C_{GC} in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, C^* die „Bulk“-Elektrolyt-Konzentration in mol/l und U_{GC} in V .

Die Schwachstelle des Gouy-Chapman-Modells wird dabei aus Gleichung 2.19 unmittelbar klar; für große Spannung steigt die Kapazität stark an, dies entspricht jedoch nicht experimentell gemessenen Werten [53]. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß die Ionenladungen als Punktladungen angenommen werden und sich somit unendlich dicht anordnen können. Dies ist in der Realität jedoch nicht der Fall, da die Ionen neben ihrer eigenen endlichen Größe zusätzlich eine Solvathülle besitzen, deren räumliche Ausdehnung den minimalen Abstand zweier Ionen definiert. Das Gouy-Chapman-Modell wurde daher von Stern um diesen Effekt erweitert [54], das Resultat ist als Gouy-Chapman-Stern-Modell (GCS-Modell) bekannt.

Im GCS-Modell wird eine äußere Helmholtzschicht (OHP³) definiert, welche dem minimalen Abstand der solvatisierten Ionen zur Elektrodenoberfläche entspricht, Abbildung 2.9 zeigt dies schematisch. In der OHP fällt die Spannung linear ab, es schließt sich räumlich die diffuse Schicht mit exponentiellem Spannungsabfall an. Die Kapazität der Elektrolytgrenzfläche C_{Ely} ergibt sich aus einer Reihenschaltung der Helmholtzkapazität C_H (Gleichung 2.17) und der Kapazität der diffusen Schicht C_{GC} (Gleichung 2.18)

$$\frac{1}{C_{Ely}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}. \quad (2.20)$$

Energetische Struktur des Elektrolyten

Um die elektronische Struktur des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts theoretisch bestimmen zu können, muß die elektronische Struktur des Elektrolyten bekannt sein. Da das Bändermodell wie gezeigt für Festkörper erfolgreich verwendet werden kann, wäre eine Anwendung auf den Elektrolyten wünschenswert, ist allerdings nicht komplett möglich. Ein Elektrolyt besteht aus Molekülen bzw. Ionen, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie Elektronen (an einer Elektrode) aufnehmen bzw. abgeben können und folglich reduziert bzw. oxidiert werden. Der reduzierte und oxidierte Zustand des Moleküls besitzen unterschiedliche Energieniveaus für die Elektronen, welche üblicherweise mit E_{red} und E_{ox} bezeichnet werden. Da die Moleküle in Lösung durch eine Solvathülle umgeben sind, kommt es zu thermischen Fluktuationen in der Struktur der Solvathülle, welche die Energieniveaus des Moleküls verändern. Daher sind E_{red} und E_{ox} nur als Mittelwerte für die Energie des reduzierten und oxidierten Zustands anzusehen, um die herum eine zumeist gaußförmige Energieverteilungsfunktion $W(E)$ existiert. Abbildung 2.10 (a) zeigt dies schematisch. Ferner ist das sogenannte Redox-Potential E_{redox} des Elektrolyten eingezeichnet, welches sich unter Anwendung der Nernstschen Gleichung ergibt zu

$$E_{redox} = \frac{1}{2}(E_{red} + E_{ox}) - kT \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right), \quad (2.21)$$

mit den Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Spezies c_{red} und c_{ox} .

Das Redox-Potential ist das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyten, das Äquivalent zur Fermi-Energie im Festkörper. Bringt man einen Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten, so gleichen sich die Fermi-Energie und das Redox-Potential durch Fluß von Ladungsträgern an, analog zu den in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Festkörper-Festkörper-Kontakten. In Abbildung 2.10 (b) ist der Kontakt eines n-Halbleiters mit einem Elektrolyten dargestellt. Wie zu erkennen ist, bildet sich im

³„outer Helmholtz plane“

Halbleiter eine Raumladungszone mit Bandverbiegung aus. Die elektronische Struktur des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts hat somit eine starke Ähnlichkeit mit dem in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Schottky-Kontakt; der Elektrolyt nimmt dabei die Rolle des Metalls ein.

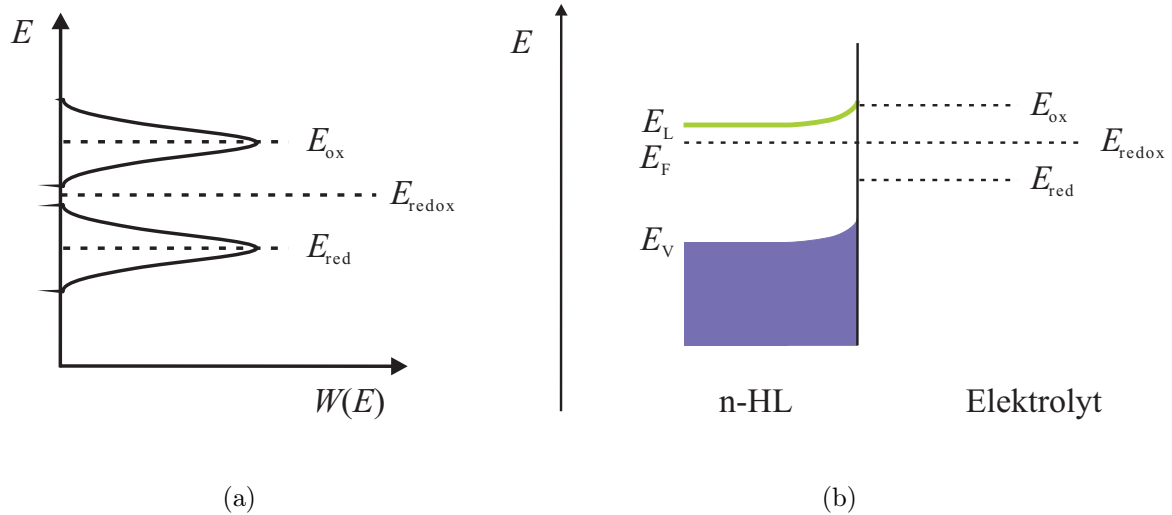


Abbildung 2.10 – Elektronische Struktur eines Elektrolyts und eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts. (a) Schematische Darstellung der elektronischen Energieniveaus eines Elektrolyts, E_{ox} für den oxidierten und E_{red} für den reduzierten Zustand. Für beide Zustände existiert eine Energieverteilungsfunktion $W(E)$, welche aus den thermischen Fluktuationen der Solvathülle resultiert. (b) Kontakt eines n-Halbleiters mit einem Elektrolyt. Es bildet sich eine Raumladungszone im Halbleiter analog zum Schottky-Kontakt.

Butler-Volmer-Gleichung

Für den Fall, daß der Transport von Ladungsträgern nicht limitierend für die elektrochemische Reaktion an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ist und die Reaktion durch ihre Kinetik bestimmt ist, läßt sich die Kennlinie des Kontakts durch die Butler-Volmer-Gleichung [53] beschreiben

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F U}{R T} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F U}{R T} \right) \right]. \quad (2.22)$$

Dabei ist I_0 die Austauschstromdichte, n die Valenz der Reaktion, F die Faraday-Konstante, α ist der Durchtritts- oder Symmetriefaktor, R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und U die Überspannung.

2.3 Impedanzspektroskopie

2.3.1 Impedanz

Als Impedanz Z bezeichnet man den elektrischen Wechselstromwiderstand, dieser ist analog zum Gleichstromwiderstand als Quotient der Wechselspannung U_{ac} und des Wechsel-

stromes I_{ac} definiert:

$$Z = \frac{U_{\text{ac}}}{I_{\text{ac}}}. \quad (2.23)$$

Die Impedanz wird dabei üblicherweise als Funktion der Kreisfrequenz ω als komplexe Größe angegeben. Übliche Darstellungen sind dabei die Darstellung als Amplitude \hat{Z} und Phase φ ,

$$Z(\omega) = \hat{Z} \exp(i\varphi), \quad (2.24)$$

sowie die Darstellung als Real- und Imaginärteil ($\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$),

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z). \quad (2.25)$$

Für einfache elektrische Bauelemente ergeben sich die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Impedanzen, dabei ist C die Kapazität des Kondensators und L die Induktivität der Spule.

Bauelement	Impedanz $Z(\omega)$
Widerstand	R
Kondensator	$(i\omega C)^{-1}$
Spule	$i\omega L$

Tabelle 2.2 – Impedanz einfacher elektrischer Bauelemente.

Für Kombinationen von elektrischen Bauelementen ergibt sich die Impedanz nach den bekannten Rechenregeln für die Serien- und Parallelschaltung von Widerständen. Das paradigmatische Beispiel für diesen Fall ist die Parallelschaltung eines Widerstands R und eines Kondensators C . Die Impedanz dieses RC-Glieds ergibt sich dann zu

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + i\omega C, \quad (2.26)$$

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}. \quad (2.27)$$

Eine anschauliche Darstellung der Impedanz erfolgt in der Regel durch die Auftragung in sogenannten Nyquist- und Bode-Plots. Im Nyquist-Plot wird $-\text{Im}(Z)$ über $\text{Re}(Z)$ aufgetragen, dabei wird das Minuszeichen vor dem $\text{Im}(Z)$ oft per Konvention weggelassen. Abbildung 2.11 (a) zeigt den Nyquist-Plot für das in Gleichung 2.27 beschriebene RC-Glied. Die Funktion beschreibt dabei einen Halbkreis, welcher die Abzisse bei 0 (für $\omega \rightarrow \infty$) und bei R (für $\omega \rightarrow 0$) schneidet. Da die Frequenzabhängigkeit im Nyquist-Plot nicht direkt ersichtlich ist, wird diese üblicherweise durch einen Pfeil angedeutet.

In den Bode-Plots wird der Real- bzw. Imaginärteil der Impedanz über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen, Abbildung 2.11 (b) zeigt dies beispielhaft für das RC-Glied.

Die Multiplikation $RC = \tau$ liefert die Zeitkonstante τ des RC-Glieds; folglich läßt sich Gleichung 2.27 auch schreiben (und interpretieren) als

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.28)$$

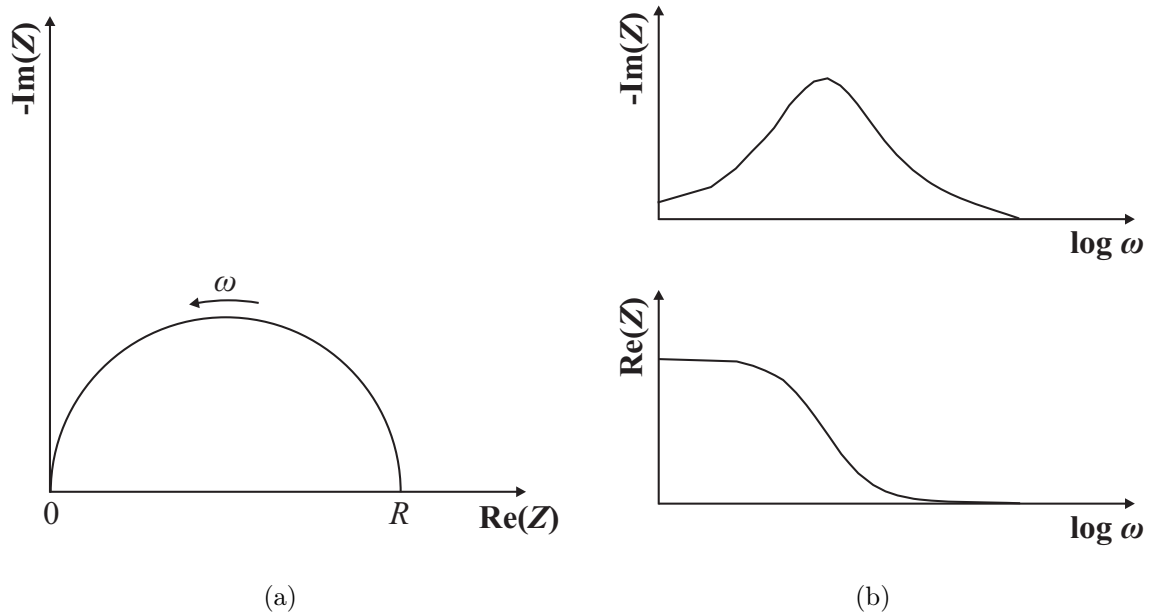


Abbildung 2.11 – (a) Nyquist-Plot und (b) Bode-Plots für ein RC-Glied.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Impedanz elektrochemischer Systeme mittels Impedanzspektroskopie gemessen. Die Auswertung und Interpretation der gemessenen Impedanz eines solchen physikalisch-chemischen Systems kann allgemein auf zwei Weisen erfolgen. Die erste und direkteste Möglichkeit ist die theoretische Berechnung der Kleinsignalimpedanz des Systems; ein Vergleich mit den Meßdaten liefert dann direkt quantitative Ergebnisse für Parameter des Systems. Dieser Zugang ist in aller Regel jedoch nicht möglich, da während des Porenätzens Systeme vorliegen, deren genauen physikalischen und chemischen Eigenschaften und somit auch die Kleinsignalimpedanz nicht bekannt sind. Daher erfolgt die Datenauswertung meist über die zweite, indirekte Methode der Modellierung mittels Ersatzschaltkreisen.

Bei der Modellierung mittels Ersatzschaltkreisen wird die gemessene Impedanz $Z(\omega)$ mit einem Ersatzmodell beschrieben, welches aus einfachen elektrischen Bauelementen wie Widerständen und Kondensatoren besteht. Ist das Modell in der Lage die Daten mathematisch gut zu fitten, so folgt die Interpretation der einzelnen Elemente des Ersatzschaltkreises. Widerstände können etwa die Bedeutung eines ohmschen Widerstandes haben, wie etwa der Serienwiderstand des Elektrolyts, sie können aber auch Transferwiderstände darstellen, also den Widerstand einer chemischen Reaktion oder von Ladungsträgertransfers an Grenzflächen. Kondensatoren können beispielsweise die Kapazität einer Raumladungszone oder Helmholtzschicht widerspiegeln. Zeitkonstanten können einer Vielzahl an Prozessen zugeordnet werden, typischerweise handelt es sich dabei um Zeitkonstanten von Relaxationsprozessen oder von elektrochemischen Reaktionen.

Warburg-Impedanz

Neben den klassischen elektrischen Bauelementen spielt in elektrochemischen Systemen die sogenannte Warburg-Impedanz $Z_W(\omega)$ [55] oftmals eine große Rolle. Die Warburg-Impedanz beschreibt die Impedanz von Diffusionsprozessen und ergibt sich aus der Klein-

signallösung des 2. Fickschen Gesetzes unter Betrachtung als Halbraumproblem mit komplettem Verbrauch der diffundierenden Spezies an der Grenzfläche (siehe z.B. [56]). Die Warburg-Impedanz ergibt sich zu

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{i\omega}}, \quad (2.29)$$

dabei ist σ eine Konstante, welche maßgeblich von der Konzentration und Diffusionskonstante der diffundierenden Spezies abhängt.

Spezielle Fit-Modelle

Im folgenden Abschnitt werden zwei speziellere Ersatzschaltkreise präsentiert, welche im weiteren Verlauf der Arbeit als Fit-Modelle für die Impedanz während des Porenwachstums benutzt werden. Abbildung 2.12 zeigt die beiden Modelle.

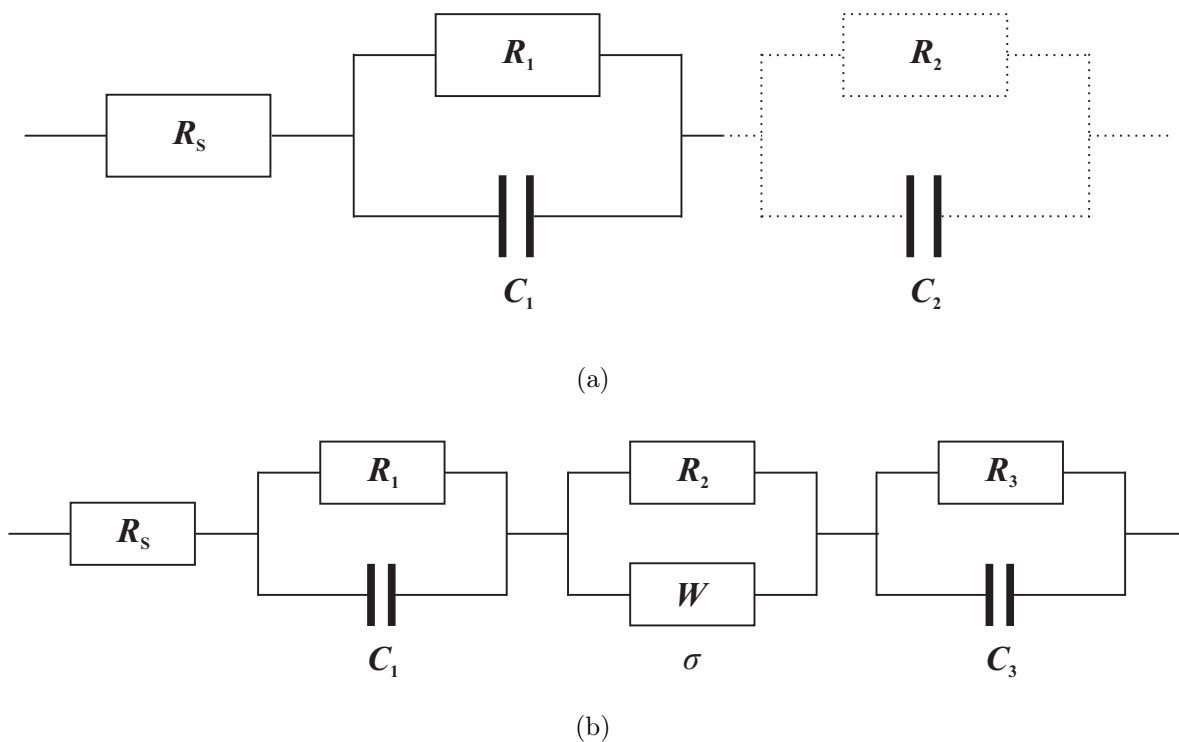


Abbildung 2.12 – Spezielle Ersatzschaltkreise zum Fitten der Impedanz während des Porenätzens. (a) 1-RC-Modell (durchgezogene Linien) und 2-RC-Modell (durchgezogene + gepunktete Linien). (b) 2-RC+Warburg-Element-Modell.

Der in Abbildung 2.12 (a) gezeigte Ersatzschaltkreis zeigt einen Widerstand R_S in Serie mit einem RC-Glied R_1C_1 (durchgezogene Linien), die Impedanz dieses Ersatzschaltkreises ergibt sich zu

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1}. \quad (2.30)$$

Dieses Modell läßt sich einfach durch ein weiteres RC-Glied R_2C_2 in Serie erweitern (gepunktete Linien), für die Impedanz folgt

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C_2}. \quad (2.31)$$

Veranschaulicht dargestellt beschreibt Gleichung 2.30 im Nyquist-Plot einen um R_S verschobenen Halbkreis, Gleichung 2.31 beschreibt zusätzlich einen zweiten Halbkreis.

Das zweite Modell, welches später zur Anwendung kommt, ist in Abbildung 2.12 (b) illustriert. Es stellt eine Erweiterung des 2-RC-Modells aus (a) dar. Zuzüglich zu dem Widerstand R_S und den zwei RC-Gliedern gibt es in diesem Modell ein viertes Glied, welches aus einem Widerstand R_2 parallel zu einer Warburg-Impedanz W besteht und im weiteren Verlauf auch als „Warburg-Element“ bezeichnet wird. Die Impedanz des Ersatzschaltkreises ist gegeben durch

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + (1 + i)\sqrt{\omega\tau_2}} + \frac{R_3}{1 + i\omega R_3 C_3}, \quad (2.32)$$

wobei gilt $\tau_2 = R_2^2/2\sigma^2$.

Impedanz des Avalanche-Effekts

Der Avalanche-Effekt führt zu einer negativen Impedanz eines „avalanchenden“ Kontakts [57, 58], welche auf der „Aufbauzeit“ der Lawine und der Transitzeit der generierten Ladungsträger durch die Raumladungszone beruht. Dieser Effekt wird in sogenannten Laufzeit(„IMPATT“⁴)-Dioden ausgenutzt, um Mikrowellen zu generieren [57, 59]. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, liegt beim Avalanche-Effekt die (dc)-Feldstärke E_m im Gleichgewicht vor. Wird nun zusätzlich eine sinusförmige Wechselspannung auf den avalanchenden Kontakt aufgeprägt, so erzeugt diese eine sinusförmige Modulation der elektrischen Feldstärke um E_m ; dies ist in Abbildung 2.13 (a) dargestellt. So lange die Feldstärke größer als E_m ist, wächst die Anzahl der generierten Ladungsträger und somit die Lawine, dies ist der Fall für den positiven Halbzyklus. Wird die Feldstärke kleiner als E_m , so sinkt die Ladungsträgerzahl und die Lawine schwächt sich ab. Daher ist der aus dem Avalanche-Effekt resultierende Strom dem Perturbationssignal um 90° verschoben. In dieser Betrachtungsweise ist der Abschirmeffekt der erzeugten Ladung auf das elektrische Feld noch nicht berücksichtigt, wird dieser berücksichtigt, so verkleinert sich die Phase.

Zusätzlich ergibt sich ein weiterer Beitrag zur Gesamtphase durch die Transitzeit der Ladungsträger durch die Raumladungszone. Die exakte Größe hängt dabei maßgeblich von der Weite der Raumladungszone und des Avalanchebereichs (und somit der Dotierung) sowie der Geometrie des Kontakts ab. Eine exakte analytische Lösung der Impedanz des Avalanche-Effekts hängt folglich immer von der genauen Gestalt des Kontakts ab. Analytische Lösungen wurden von Read [59], Misawa [58, 60] und Gilden und Hines [61] für verschiedene Kontaktausführungen erörtert. Eine detaillierte Analyse der Unterschiede in den verschiedenen Modellen soll an dieser Stelle nicht ausgeführt werden. Wichtig sind die folgenden Gemeinsamkeiten. Der Avalanche-Effekt ist ein resonanter Prozeß, dessen Resonanzfrequenz im Mikrowellenbereich ($f \approx$ THz) liegt. Er läßt sich üblicherweise durch ein Ersatzschaltbild eines Widerstands R parallel zu einer Spule L und einem Kondensator C beschreiben, wie in Abbildung 2.13 (b) gezeigt ist. Oberhalb der Resonanzfrequenz läßt sich die Impedanz nur durch R und L beschreiben, unterhalb der Resonanzfrequenz durch R und C . Dabei kann der Widerstand R , wie beschrieben, auch negative Werte annehmen. Bowers [62] hat ferner gezeigt, daß ein negativer statischer Widerstand auch

⁴Impact Ionization Avalanche Transit Time Diode

ausschließlich aus der Aufbauzeit der Lawine resultieren kann, sofern der Kontakt ein bestimmtes Dotierprofil besitzt.

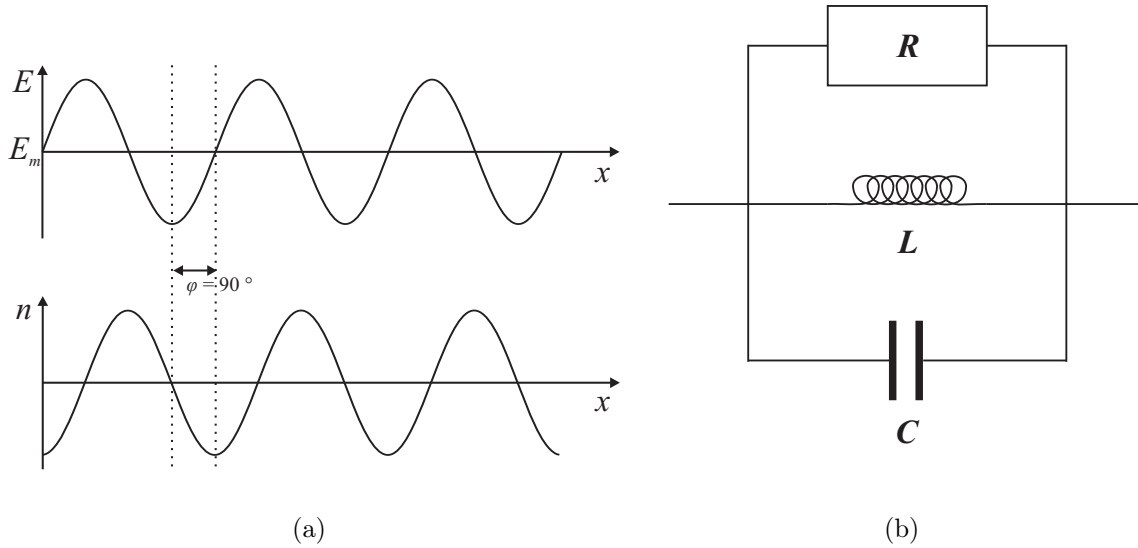


Abbildung 2.13 – Impedanz des Avalanche-Effekts. (a) Wird ein elektrisches Wechselfeld auf den Kontakt aufgeprägt, so folgt die Ladungsträgerdichte n der Lawine dem Feld mit einem Phasenversatz von 90° . (b) Ersatzschaltbild für die Impedanz des Avalanche-Effekts nach Misawa [58].

2.3.2 Impedanzspektroskopie (IS)

In der klassischen Impedanzspektroskopie (IS) wird die Impedanz eines Systems für verschiedene Wechselstromfrequenzen gemessen. Dabei wird einem elektrischen (oder auch elektrochemischen) System zusätzlich zur anliegenden Gleichspannung ein Wechselspannungskleinsignal U_{ac} aufgeprägt. Diese sogenannte Perturbation⁵ wird in Form eines sinusförmigen Spannungssignals auf das System aufgeprägt:

$$U_{ac} = \hat{U} \exp(i\omega t), \quad (2.33)$$

mit der Amplitude \hat{U} und der Zeit t . Gemessen wird die Wechselstromantwort des Systems I_{ac}

$$I_{ac} = \hat{I} \exp(i\omega t + \varphi), \quad (2.34)$$

diese hat eine Amplitude \hat{I} und ist gegenüber dem Perturbationssignal um eine Phase φ verschoben. Somit ergibt sich die Impedanz $Z(\omega)$ des Systems für die aufgeprägte Kreisfrequenz ω zu

$$Z(\omega) = \frac{U_{ac}}{I_{ac}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \frac{i \exp(i\omega t)}{i \exp(i\omega t + \varphi)} = \hat{Z}(\omega) \exp(-i\varphi(\omega)). \quad (2.35)$$

⁵lat. perturbare = stören

In der klassischen Impedanzspektroskopie werden mehrere Kleinsignale verschiedener Frequenz nacheinander auf das System aufgeprägt. Anschließend wird die Impedanz für die jeweilige Frequenz wie beschrieben ermittelt. Dabei müssen mehrere Kriterien erfüllt sein, um eine sinnvolle Messung zu erhalten:

1. Stabilität: Die Messung darf das zu messende System nicht verändern.
2. Zeitinvarianz: Da in der klassischen IS-Messung die Meßfrequenzen nacheinander auf das System aufgeprägt werden, addieren sich die Meßzeiten für die einzelnen Frequenzen zu einer Gesamtmeßzeit. Unter Zeitinvarianz versteht man, daß sich das zu vermessende System während der Gesamtmeßzeit nicht ändert und man nicht für verschiedene Frequenzen verschiedene Systemzustände mißt. Diese Bedingung ist je nach Frequenzbereich und Dynamik des Systems nicht immer gegeben. Die klassische IS wird daher üblicherweise nur auf statische Systeme angewendet.
3. Kausalität: Wenn das Perturbationssignal das Antwortsignal kausal bedingt, liegt Kausalität vor. Diese Bedingung ist verständlicherweise notwendig für eine sinnvolle IS-Messung.
4. Linearität: Linearität bedeutet, daß das Antwortsignal linear vom Perturbationssignal abhängt und keine nichtlinearen Effekte wie etwa Frequenzverdoppelung auftreten. Um Linearität zu gewährleisten, werden üblicherweise Signale mit Amplituden $<kT/q \approx 25 \text{ mV}$ verwendet.

Das beschriebene Meßprinzip der IS basiert auf einer Perturbation in Form eines Spannungssignals und einem Stromsignal als Antwort. Dieses Meßprinzip macht Sinn für potentiostatische oder potentiodynamische Experimente. Für galvanostatische oder galvanodynamische Experimente ist die Perturbation ein Stromsignal und die Antwort ein Spannungssignal. Die Impedanz wird dann in analoger Weise ermittelt.

2.3.3 FFT-Impedanzspektroskopie (FFT-IS)

Wie bereits erwähnt, ist die klassische Impedanzspektroskopie geeignet, um statische Systeme zu vermessen. Im Falle von sehr dynamischen Systemen, wie etwa dem elektrochemischen Porenätzen in Halbleitern, ist sie hingegen nicht praktikabel. Eine Lösung dieses Problems bietet die Fast Fourier Transform Impedance Spectroscopy (FFT-IS) [36, 37]. In der FFT-IS werden die Frequenzen, im Gegensatz zur klassischen IS, nicht nacheinander, sondern zusammen in einem Signal auf das System aufgeprägt. Das Perturbationssignal besteht folglich aus der Summe (hier von typischerweise 30) Sinusschwingungen unterschiedlicher Frequenz, Abbildung 2.14 (a) zeigt ein Beispiel, dort sind oben vier Perioden des Perturbationssignals (U_{ac}) dargestellt. Unten ist das zugehörige Antwortsignal (I_{ac}) zu sehen. Die Amplituden und Frequenzen der Komponenten des Perturbationssignals sind bekannt, die Amplituden und Phasen der korrespondierenden Frequenzen des Antwortsignals hingegen nicht. Um diese zu ermitteln, muß das Antwortsignal aus dem in Abbildung 2.14 (a) gezeigten Zeitraum mittels einer Fourier-Transformation in den Frequenzraum transformiert werden, das Antwortsignal wird somit in seine Frequenzkomponenten zerlegt, wie in Abbildung 2.14 (b) zu sehen ist. Somit sind Amplituden und Phasen für die diskreten Frequenzen bekannt und die Impedanz kann wie beschrieben ermittelt werden.

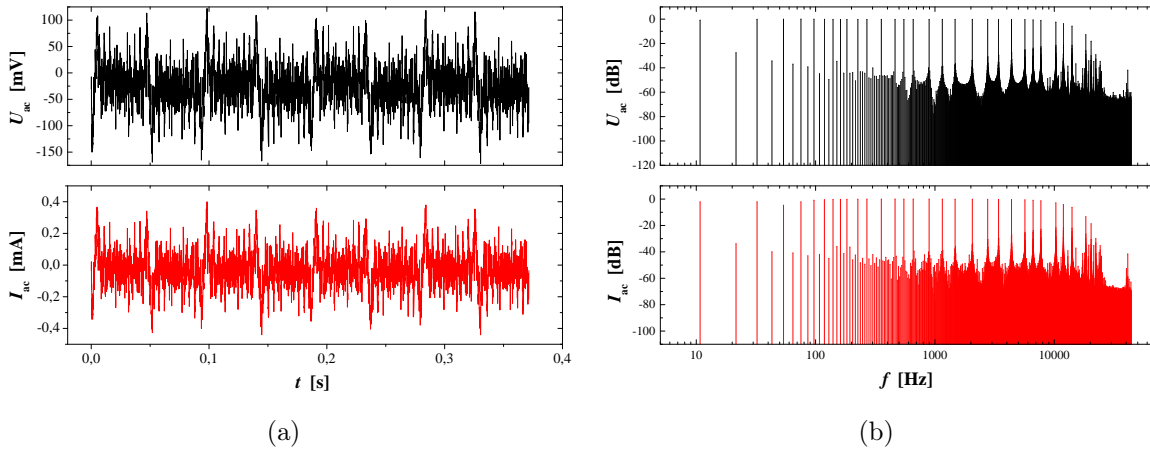


Abbildung 2.14 – (a) Perturbationssignal U_{ac} und Antwortsignal I_{ac} einer FFT-IS-Messung im Zeitraum. Dargestellt sind vier Perioden des Signals. (b) Perturbationssignal U_{ac} und Antwortsignal I_{ac} der selben FFT-IS-Messung im Frequenzraum. Darstellung als Powerspektrum, Meßgröße in dB ergibt sich aus $(\text{Re}^2 + \text{Im}^2)^{1/2}$.

Der Vorteil dieser Meßmethode ist die geringe Meßzeit, welche nun prinzipiell durch die Periode der kleinsten Frequenz gegeben ist, aber aus meßtechnischen Gründen bei zwei Perioden liegt. In der FFT-IS werden zudem üblicherweise höhere Frequenzen als in der klassischen IS verwendet, typischerweise im Hz- bis kHz-Bereich. Nachteilig an dieser Meßmethode ist die relativ große Amplitude der Signale. Das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Prinzip der Linearität muß eingehalten werden um eine sinnvolle Messung durchzuführen, daher werden üblicherweise Amplituden unterhalb von 25 mV verwendet. In der FFT-IS hingegen sind Amplituden im Bereich von (70–100) mV gebräuchlich. Um das Auftreten möglicher nichtlinearer Effekte überprüfen zu können, wird daher in der FFT-IS, wie in Abbildung 2.14 (b) gezeigt, das komplette Frequenzspektrum im Bereich der verwendeten Frequenzen vermessen, im Gegensatz zur klassischen IS, in welcher üblicherweise nur das Signal bei den diskreten Meßfrequenzen vermessen wird. Daher läßt sich unter Betrachtung des Frequenzspektrums von Perturbations- und Antwortsignal leicht erkennen ob die Messung frei von nichtlinearen Effekten und somit sinnvoll ist [63, 64].

2.4 InP

2.4.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von InP ist, ebenso wie für die meisten III-V-Halbleiter (z.B. InSb, GaSb, AlSb, InAs, GaAs, GaP), die Zinkblendestruktur. Eine Ausnahme bilden die Nitride (GaN, InN, AlN). Diese kristallisieren in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die Zinkblendestruktur ist in Abbildung 2.15 (a) gezeigt. Sie besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen (In, P) Basis, welche sich an den Punkten $(0, 0, 0)$ und $(1/4, 1/4, 1/4)$ befindet.

Eine Besonderheit der Zinkblendestruktur ist die Anisotropie der $\{111\}$ -Ebenen. In den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen liegen abwechselnd Ebenen vor, welche komplett aus Elementen der Gruppe III bzw. V des Periodensystems bestehen. Der Abstand dieser Ebenen ist nicht

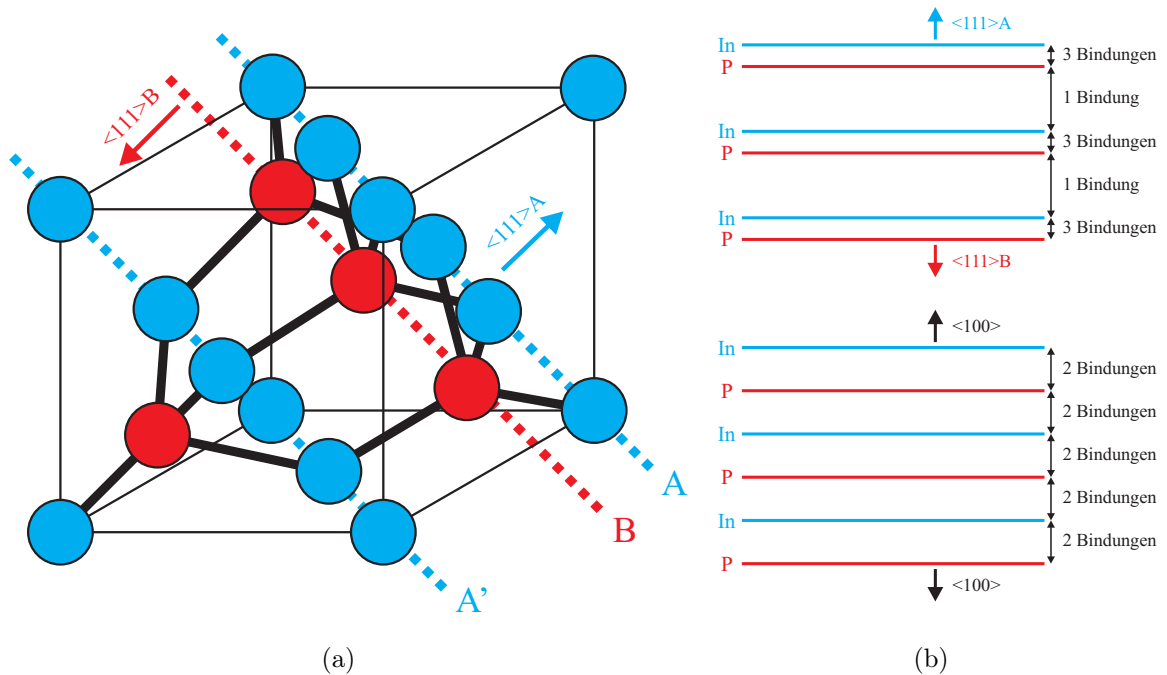


Abbildung 2.15 – Schematische Darstellung der Zinkblendestruktur. (a) Darstellung der Kristallstruktur bestehend aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit zweiatomiger Basis. In der Basis befindet sich ein Element der Gruppe III des Periodensystems (blau) und ein Element der Gruppe V (rot). Die Anisotropie der $\{111\}$ -Ebenen ist angedeutet. (b) Schematische Illustration der Anisotropie der $\{111\}$ -Ebenen im Gegensatz zu den $\{100\}$ -Ebenen. Die Anisotropie resultiert aus der unterschiedlichen Bindungsstruktur zwischen einzelnen $\{111\}$ -Ebenen.

konstant, sondern kurz (zwischen A und B) und lang (zwischen B und A'), da zwischen Atomen der entsprechenden Ebenen je drei bzw. eine Bindung existieren. In Abbildung 2.15 (b) ist dies schematisch dargestellt, zum Vergleich ist die $\{100\}$ -Ebenenschar gezeigt. Die $\{100\}$ -Ebenen bestehen zwar ebenso komplett aus Elementen der Gruppe III bzw. V, der Abstand der Ebenen ist jedoch konstant, jeweils zwei Bindungen bestehen zwischen Atomen benachbarter Ebenen. Von den 8 prinzipiellen $\{111\}$ -Ebenenscharen sind 4 Ebenenscharen dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste Atomlage aus Elementen der Gruppe III (In) besteht, die anderen 4 Ebenenscharen sind durch Elemente der Gruppe V (P) terminiert. Die äußerste Atomlage ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß ihre Atome je drei Bindungen zur vorletzten Atomlage besitzen. Ein „Schnitt“ zwischen den Ebenen B und A' in Abbildung 2.15 (a) ergäbe eine existente Oberfläche, ein Schnitt zwischen A und B hingegen nicht, da diese Oberfläche thermodynamisch nicht stabil ist [65]. Die durch Gruppe-III-Elemente terminierten Ebenen werden als $\{111\}$ A-Ebenen bezeichnet [65, 66], üblicherweise beinhaltet diese Untermenge per Definition die Ebenenscharen $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ und $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ [67]. Die zugehörigen Richtungen werden analog als $\langle 111 \rangle A$ -Richtungen bezeichnet. Die durch Gruppe-V-Elemente abgeschlossenen Ebenen sind dann die $\{111\}$ B-Ebenen, sie enthalten entsprechenderweise die Ebenenscharen $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{1\bar{1}1\}$ und $\{11\bar{1}\}$. Die zugehörigen Richtungen sind die $\langle 111 \rangle B$ -Richtungen.

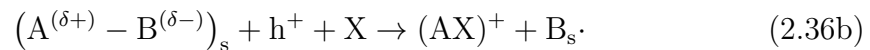
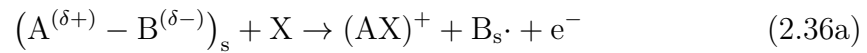
Die Unterscheidung von $\{111\}$ B- und $\{111\}$ A-Ebenen ist in vielen Fällen notwendig, da beide Ebenen verschiedene Eigenschaften aufweisen. Besonders prominent ist die un-

terschiedliche chemische Reaktivität beider Ebenen. So zeigen sich beim chemischen Ätzen von III-V-Halbleitern und InP im besonderen stark unterschiedliche Ätzraten für die verschiedenen kristallographischen Oberflächen [65, 67–69]. Für die meisten Ätzlösungen, wie etwa HCl, gilt für die Ätzrate: $\{111\}B > \{100\} > \{110\} > \{111\}A$.

2.4.2 Elektrochemisches Ätzen von InP

Das von Gerischer und Mindt entwickelte und weithin akzeptierte theoretische Konzept der elektrochemischen Auflösung von Halbleitern beschreibt die anodische und kathodische Auflösung von elementaren Halbleitern und Verbindungshalbleitern auf Basis chemischer Reaktionsgleichungen [70]. Für diese Arbeit ist die anodische Auflösung von Verbindungshalbleitern wichtig, welche durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden kann. Bei den Reaktionsgleichungen für die Verbindungshalbleiter spielt dabei die partiell ionische Natur der Bindungen eine Rolle, welche sich von der rein kovalenten Bindung in den elementaren Halbleitern unterscheidet. Die elektrochemische Reaktion läßt sich normalerweise in zwei Teilschritte unterteilen:

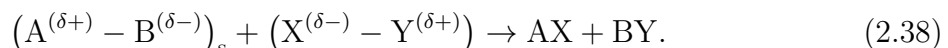
1. Schwächung und Bruch der Bindung zwischen zwei Atomen (A-B) durch die Präsenz freier Ladungsträger (e^- oder h^+) und Edukten (X, Y) im Elektrolyt (siehe Gleichungen 2.36a und 2.36b). Es entsteht eine neue Bindung zwischen einem Oberflächenatom und dem Edukt $(AX)^+$. Gleichzeitig wird das zweite Atom in einen elektronisch angeregten Zustand ($B_s\cdot$) gebracht, welcher dem Atom einen radikalischen Charakter verleiht. Dabei wird das Atom mit der geringeren Elektronegativität von dem Edukt mit der höheren Elektronegativität präferentiell angegriffen. Der Bruch der Bindung kann entweder durch die Bereitstellung eines Lochs an der Oberfläche erfolgen, so daß der kovalenten Bindung ein Bindungspartner entzogen wird (Gleichung 2.36b), alternativ kann nach Gleichung 2.36a auch ein Elektron injiziert werden, welches die Bindungen schwächt und zum Bruch der Bindung führen kann.



2. Im zweiten Schritt reagiert das angeregte Atom $B_s\cdot$, formt eine kovalente Bindung und geht in den elementaren Zustand über. Durch Bereitstellung eines Lochs oder durch Elektroneninjektion kann das angeregte Atom mit dem Edukt Y reagieren und somit die Auflösung einer AB-Einheit komplettieren (Gleichungen 2.37b und 2.37a). Darüberhinaus besteht die Möglichkeit der Reaktion mit weiteren angeregten oder elementaren Atomen (Gleichungen 2.37c und 2.37d).



Neben diesen elektrochemischen Auflösungsreaktionen besteht stets die Möglichkeit einer chemischen Auflösung entsprechend der Reaktionsgleichung



Da es sich um eine rein chemische Reaktion handelt, fließen keine freien Ladungsträger im externen Stromkreis.

Die (a)- und (b)-Reaktionen sind aus Sicht des Endprodukts gleichwertig, unterscheiden sich jedoch in ihrer Aktivierungsenergie. Gerischer und Mindt konnten zeigen, daß die Lochreaktionen mit zunehmender Größe der Bandlücke des Halbleiters sowie mit zunehmender äußerer, anodischer Spannung präferentiell abläuft. Ferner ist für die erste Teilreaktion ein Loch notwendig, so daß die in Gleichung 2.36a gegebene Reaktion praktisch nicht abläuft.

Weitere (photo)elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß die Auflösungsreaktion 6 Ladungsträger benötigt, und daß mindestens die Hälfte der Ladungsträger Löcher sind, unabhängig von der Dotierung und Orientierung des InP sowie der Elektrolytzusammensetzung und Beleuchtungsintensität [71–74]. Da diese Experimente nur für kleine anodische Spannungen und unter Beleuchtung durchgeführt wurden, ist es fraglich, ob diese Ergebnisse direkt auf die Auflösung unter hohen Spannungen ohne Beleuchtung während des Porenätzens übertragbar sind.

Neben den im Gerischer Modell beschriebenen Reaktionen der anodischen Auflösung können in einem elektrochemischen Experiment stets weitere Prozesse auftreten, welche einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf des Experiments haben können. Einerseits besteht die Möglichkeit der Gasentwicklung an der Halbleiteroberfläche (z.B. O_2), andererseits spielt das Phänomen der Oberflächenpassivierung in elektrochemischen Experimenten oft eine große Rolle. Unter Passivierung versteht man die kinetische Hemmung der thermodynamisch möglichen Auflösungsreaktion(en) an der Elektrode. Die Passivierung ist dabei meist durch zwei prinzipielle Phänomene bedingt. Zum einen kann sich eine stabile Oxidschicht bilden, in InP wurden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (pH-Wert, externe Spannung) unterschiedliche Oxide beobachtet [75], im anodischen Bereich formiert sich hauptsächlich $InPO_4$. Zum anderen kann eine Halbleiteroberfläche durch die Chemisorption von Ionen aus der Elektrolytlösung passiviert werden. Dabei werden die freien Oberflächenbindungen durch Moleküle abgesättigt, in wässrigen Elektrolyten typischerweise durch Wasserstoff oder OH^- -Ionen [76], für InP in HCl und GaAs ist auch die Passivierung in Cl^- beobachtet worden [77–79].

Elektrochemisch geätzte Poren konnten in III-V-Halbleitern bisher ausschließlich in n-Halbleitern geätzt werden, im Gegensatz zu Si oder Ge, in denen eine Vielzahl an Porentypen beobachtet werden konnten [4, 9]. Nur unter sehr hohen Stromdichten konnte die Oberfläche von p-dotierten III-V-Halbleitern zerstört werden [80], dieses Phänomen ist jedoch eher mit einer Oberflächenrauigkeit vergleichbar als mit regulären Porenstrukturen, welche sich dadurch auszeichnen, daß die Porenlänge deutlich länger ist als der Porendurchmesser. Ferner gehören nahezu alle bisher geätzten Poren in den Bereich der Makroporen, welche nach der IUPAC-Konvention [81] alle Poren mit Porendurchmesser größer 50 nm beinhaltet. Die einzige Ausnahme bildet die Arbeit von Garralaga Rojas et al. [82], in welcher Mesoporen (2 nm–50 nm) in n-GaAs unter Verwendung des für III-V-Halbleiter exotischen Elektrolyten HF und hohen Stromdichten erzeugt werden konnten. Es ist gemeinhin akzeptiert, daß die für die Auflösung nötigen Löcher durch Avalanche-Durchbruch im Halbleiter bereitgestellt werden [8]. Eine Verwendung von Rückseitenbeleuchtung zur Lochgeneration, wie sie beim Ätzen von Makroporen in n-Si gebräuchlich ist [1], ist aufgrund der geringen Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger in InP nicht praktikabel. Vorderseitenbeleuchtung scheidet aus diesem Grunde ebenfalls aus, kann aber vorteilhaft für die Nukleationsphase der Poren sein [8].

Unter Verwendung des üblichsten Elektrolyten für III-V-Halbleiter, HCl, lassen sich zwei unterschiedliche Porentypen elektrochemisch ätzen, kristallographisch orientierte Poren (Crytos, Crysto-Poren) und Stromlinien-orientierte Poren (Curros, Curro-Poren, Currentline-Poren) [8]. In GaAs konnten Letztere allerdings nur vereinzelt und relativ inhomogen beobachtet werden. In InP lassen sich bei niedrigen anodischen Potentialen kristallographisch orientierte Poren ätzen, bei höheren anodischen Potentialen bilden sich Stromlinien-orientierte Poren, welche sich signifikant in ihrer Morphologie unterscheiden.

Zwischen beiden Porenarten läßt sich unter bestimmten Bedingungen ein Umschlag im Wachstumsmodus – von Crysto-Poren zu Curro-Poren oder vice versa – beobachten. Dieser Crysto-Curro-Umschlag läßt sich durch eine externe Modulation der Spannung / des Ätzstromes erzwingen; in diesem Fall lassen sich beeindruckende Multilayerstrukturen erzeugen [8, 83–85], der Umschlag von Crytos zu Curros erfolgt aber auch ohne externe Beeinflussung in galvanostatischen Experimenten. Die Gründe für den Umschlag und die verschiedenen Wachstumsarten sind nicht klar, der Crysto-Curro-Umschlag stellt eines der großen Mysterien der elektrochemischen Porenätzung in Halbleitern dar. Daher wird dieses Phänomen im weiteren Verlauf dieser Arbeit detailliert untersucht werden.

2.4.3 Currentline-Poren

Stromlinien-orientierte Poren (Currentline-Poren, Curro-Poren, Curros) wurden erstmals 1995 von Kikuno et al. geätzt [86]. Curro-Poren haben einen runden Porenquerschnitt und eine runde Porenspitze, Abbildung 2.16 zeigt ein charakteristisches Beispiel für Curro-Poren. Curro-Poren verdanken ihren Namen der Tatsache, daß ihre Wachstumsrichtung in Richtung der Stromlinien, d.h. senkrecht zu den Equipotentialflächen, erfolgt [8]. Daher wachsen die Poren normalerweise senkrecht zur Probenoberfläche, unabhängig von deren kristallographischer Orientierung. Die Poren sind idealerweise hexagonal dicht angeordnet [87], dies ist auch in Abbildung 2.16 (b) zu sehen. Üblicherweise wird HCl als Elektrolyt verwendet, teilweise auch unter Zugabe des Oxidationsmittels HNO₃ [85, 88]. Darüberhinaus können Curros in InP auch in NaCl-Lösung geätzt werden [89] sowie in flüssigem Ammoniak [90]; letztere Poren können allerdings nur bis zu geringen Tiefen und sehr inhomogen geätzt werden.

Die Porenform der Curro-Poren ist unter idealen Bedingungen rund, kann aber unter leicht veränderten Bedingungen davon abweichen; so wurden ovale und länglich gestreckte Porenquerschnitte beobachtet. Im Extremfall werden die Poren rechteckig. Dies ist in zweierlei Hinsicht erstaunlich: zum einen können runde Curro-Poren in InP durch kathodische Auflösung einen quadratischen Querschnitt annehmen [91], zum anderen wurden rechteckige, hexagonal angeordnete Poren in GaP unter Verwendung des „exotischen“ Elektrolyten HBr beobachtet [92]. Daneben können runde Curro-Poren auch mit H₂SO₄ [93, 94], HF [95], HNO₃ [96] und NaBr [97] geätzt werden.

Neben den III-V-Halbleitern konnten auch auf den II-VI-Halbleitern ZnSe [98] und CdSe [99] Curro-Poren geätzt werden. Darüberhinaus konnten auf n-Si Poren geätzt werden, welche den gleichen Wachstumsmodus wie die Curro-Poren in den III-V-Halbleitern aufweisen [44]. Um diese Poren zu ätzen wurden Elektrolyte verwendet die auf organischen Lösungsmitteln anstelle von Wasser basieren, um die Oxidbildung während des Porenwachstums zu unterdrücken.

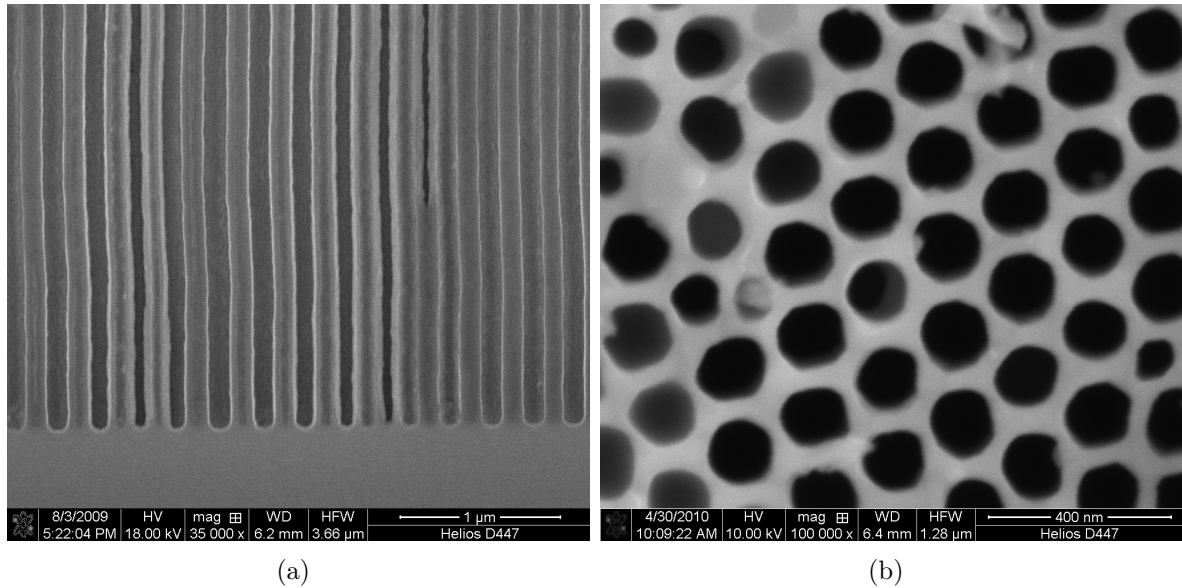
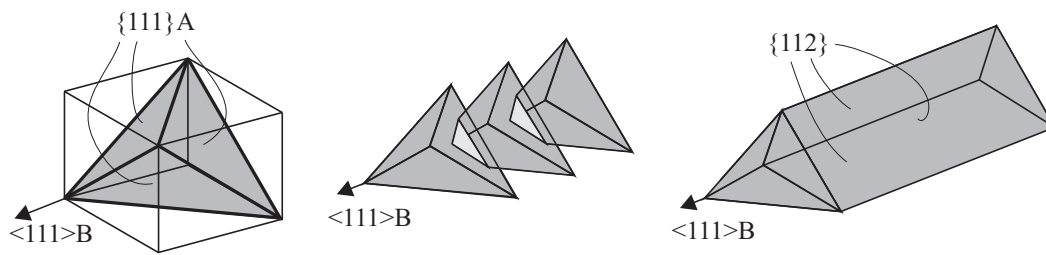


Abbildung 2.16 – Curro-Poren in InP. (a) Querschnittsansicht, runde Poren mit runder Porenspitze. (b) Draufsicht nach mechanischem Polieren; die runden Poren sind hexagonal angeordnet.

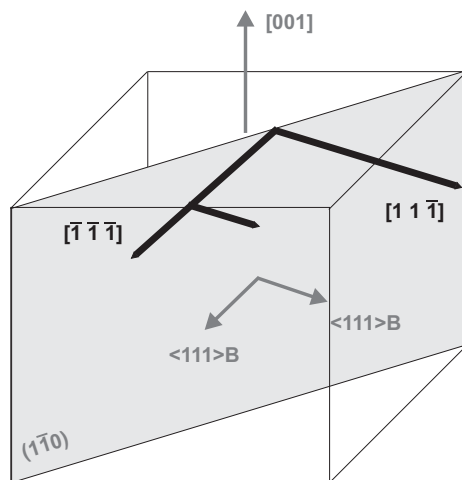
2.4.4 Crysto-Poren

Erste Anzeichen kristallographisch orientierter Poren (Crysto-Poren, Crystos) in III-V-Halbleitern wurden bereits in den 1960er Jahren zufällig beim elektrochemischen Dünnen von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie in GaAs [100] und GaP [101] gefunden. In InP wurden die ersten Crystos 1994 von Takizawa et al. mit HCl geätzt [102] und wurden anschließend auch von anderen Gruppen weiter untersucht [8, 84]. O'Dwyer et al. konnten zeigen, daß Crysto-Poren in InP ebenfalls mit KOH geätzt werden können [103, 104]. Ferner existieren Crysto-Poren in mit NaCl [105] sowie NaF [106] geätztem InP. In n-GaAs konnten Crysto-Poren, neben dem „Standard-Elektrolyten“ HCl [8, 107], ebenfalls mit HF-basierten Elektrolyten [108], in NaCl [109] sowie in H₂SO₄ [8, 110] geätzt werden. In GaP konnten Crysto-Poren mit H₂SO₄ [8, 93, 110], HNO₃ [96, 111], H₃PO₄ [94] sowie Br-enthaltenden Elektrolyten [97] geätzt werden. Das dem Crysto-Poren-Wachstum Mechanismen zugrunde liegen welche unabhängig von der verwendeten Chemie in den untersuchten System sind, zeigt ebenfalls das Ätzen von Crysto-Poren auf InGaP [112].

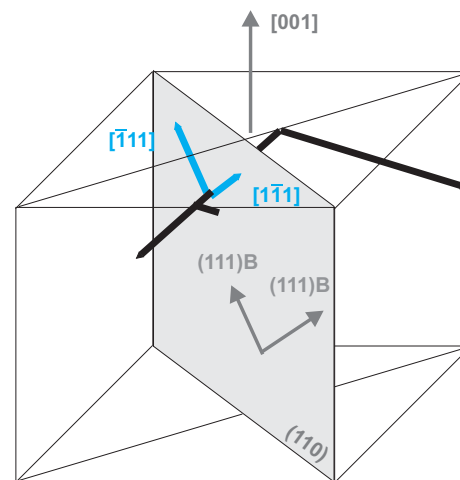
Crysto-Poren zeichnen sich durch eine spezifische Porengeometrie aus, welche in einer TEM-Studie von Spiecker et al. [113] detailliert analysiert wurde. Die Porenspitze ist tetraederförmig und wird durch $\{111\}$ A-Ebenen terminiert, wie in Abbildung 2.17 (a) schematisch dargestellt ist. An die in Wachstumsrichtung der Pore liegende Spitze eines geätzten Tetraeders schließt sich ein weiterer Tetraeder an, so daß schließlich eine längliche Pore entsteht. Im weiteren Verlauf werden die Übergangsbereiche zwischen den Tetraedern chemisch nachgeätzt, so daß schließlich glatte Porenwände entstehen. Die Porenwände bestehen aus $\{112\}$ -Ebenen und führen somit zu einem gleichseitigen dreieckigen Porenquerschnitt. Die Seitenlänge dieses dreieckigen Porenquerschnitts wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Porendurchmesser bezeichnet, auch wenn die eigentliche Wortbedeutung strenggenommen nur für runde Poren gilt. Die prinzipielle Wachstumsrichtung der Poren ist in Richtung der Ecken der tetraederförmigen Porenspitze und somit



(a)



(b)



(c)

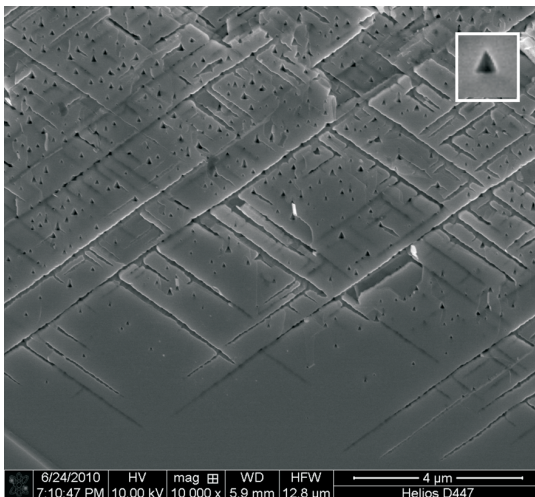
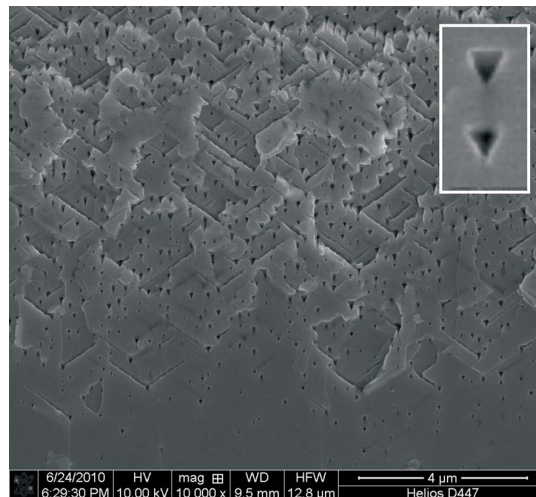
(d) $(1\bar{1}0)$ -Ebene(e) (110) -Ebene

Abbildung 2.17 – Schematische Darstellung des kristallographischen Porenwachstums. (a) Die Porenspitzen sind tetraederförmig und durch $\{111\}A$ -Ebenen terminiert. Poren entstehen durch Aneinanderreihung von Tetraedern. Chemisches Nachätzen erzeugt glatte $\{112\}$ -Porenwände. (b), (c) Crysto-Poren wachsen in $\langle 111 \rangle B$ -Richtung und können branchen. (d), (e) REM-Aufnahmen von Crysto-Poren, (d) $(1\bar{1}0)$ -Ebene, (e) (110) -Ebene. Die Insets zeigen eine vergrößerte Ansicht der Durchstoßpunkte der Poren.

in $\langle 111 \rangle$ B-Richtung.

Die Abbildungen 2.17 (b) und (c) veranschaulichen den prinzipiellen Verlauf des Crysto-Poren-Wachstums auf einer (001)-Oberfläche. In einem Punkt der Oberfläche nukleiert ein Porenpaar. Beide Poren wachsen in die $\langle 111 \rangle$ B-Richtungen welche von der Oberfläche in das Volumen des Materials („nach unten“) zeigen, in die $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ - und $[11\bar{1}]$ -Richtung. Ein besonderes Charakteristikum der Crysto-Poren ist das Entstehen von neuen Poren aus existierenden Poren. Dieses Phänomen wird im Folgenden als Branchen bezeichnet und kann auf verschiedene Weisen vonstatten gehen. Zum einen können Poren an der Spitze branchen, aus einer in $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung wachsenden Pore kann eine in $[11\bar{1}]$ -Richtung wachsende Pore branchen und vice versa. Das Branchen an der Porenspitze ist in Abbildung 2.17 (b) zu sehen, aus dem ursprünglich nukleierten Porenpaar ist eine weitere Pore durch Branchen an der Porenspitze entstanden. Die beiden nach unten zeigenden Poren spannen die $(1\bar{1}0)$ -Ebene auf. Die zweite Art des Branchens ist das Branchen aus den Porenwänden, dies ist schematisch in Abbildung 2.17 (c) dargestellt. Dabei können neue Poren aus nach unten wachsenden Poren in die in Richtung Oberfläche zeigenden $\langle 111 \rangle$ B-Richtungen, die $[1\bar{1}1]$ -Richtung und $[\bar{1}11]$ -Richtung („nach oben“), entstehen. Diese Poren sind in hellblau illustriert und spannen die (110) -Ebene auf. Analog zu den nach unten wachsenden Poren können die nach oben wachsenden Poren ebenfalls an den Spitzen branchen und somit neue nach oben wachsende Poren erzeugen, oder es können nach unten wachsende Poren aus den Porenwänden branchen. Die Crysto-Poren sind somit in der Lage, komplexe dreidimensionale Porenmorphologien aufzuweisen, welche sich durch eine ausgeprägte Anisotropie auszeichnen.

Diese Anisotropie wird besonders ersichtlich, wenn Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht werden. Da die natürlichen Bruchebenen der $\{100\}$ -orientierten Proben die $\{110\}$ -Ebenen sind, macht es einen Unterschied ob die Proben entlang der (110) -Ebene oder $(1\bar{1}0)$ -Ebene gebrochen werden. Wie aus Abbildung 2.17 (b) und (c) ersichtlich, liegen in den $(1\bar{1}0)$ -Ebenen die nach unten wachsenden Poren als Kanäle vor, die nach oben wachsenden Poren durchstoßen die Bruchebene. In den (110) -Ebenen liegen die nach oben wachsenden Poren als Kanäle vor, die nach unten wachsenden Poren durchstoßen die Bruchebene. Eine Zuordnung von REM-Bildern zu den jeweiligen Bruchebenen ist dabei relativ leicht möglich, wenn die genaue Form der Durchstoßprofile der Poren durch die Ebenen betrachtet wird. Wie aus Abbildung 2.17 (d) und (e) zu erkennen ist, hinterlassen nach unten wachsende Poren in der (110) -Ebene dreieckige Durchstoßpunkte, bei denen die Spitze des Dreiecks nach unten zeigt, wo hingegen nach oben wachsende Poren in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene dreieckige Durchstoßpunkte hinterlassen, bei denen die Spitze des Dreiecks nach oben zeigt.

Des weiteren konnte beobachtet werden, daß Porenspitzen, welche auf Porenwände treffen, kurz vor den Porenwänden aufhören zu wachsen, wohingegen sich treffende Porenspitzen durcheinander durch wachsen und folglich sich überkreuzende Poren erzeugen [107, 114].

Crysto-Poren-Domänen

Ein Besonderheit des Crysto-Poren-Wachstums ist das Auftreten von Crysto-Poren-Domänen unter geeigneten experimentellen Rahmenbedingungen. Die Ergebnisse von Langa et al. [8, 114] sind in Abbildung 2.18 gezeigt. Zu sehen ist die Oberfläche von $\{100\}$ -orientierten GaAs und InP Proben, auf denen Domänen geätzt wurden. Dabei sind galva-

nostatisch vergleichsweise hohe Stromdichten geflossen. Entscheidend für das Entstehen von Domänen ist dabei eine sehr geringe Nukleationsdichte der Crysto-Poren, welche zu extrem starkem Branching aus den wenigen ursprünglichen Crysto-Poren-Paaren führt. Durchstoßen die nach oben wachsenden, gebranchten Poren die Oberfläche, so entstehen die charakteristischen Domänen. Dies ist in Abbildung 2.18 (c) schematisch illustriert. In Abbildung 2.18 (b) ist zu sehen, daß die Domänen quadratisch sind und sich in vier dreieckige Teilbereiche einteilen lassen. In den Bereichen I und II liegt eine höhere Porosität vor und die Porendurchstoßpunkte sind ungeordnet, in den Bereichen III und IV ist neben der niedrigeren Porosität auch eine Anordnung der Poren entlang von Linien zu beobachten.

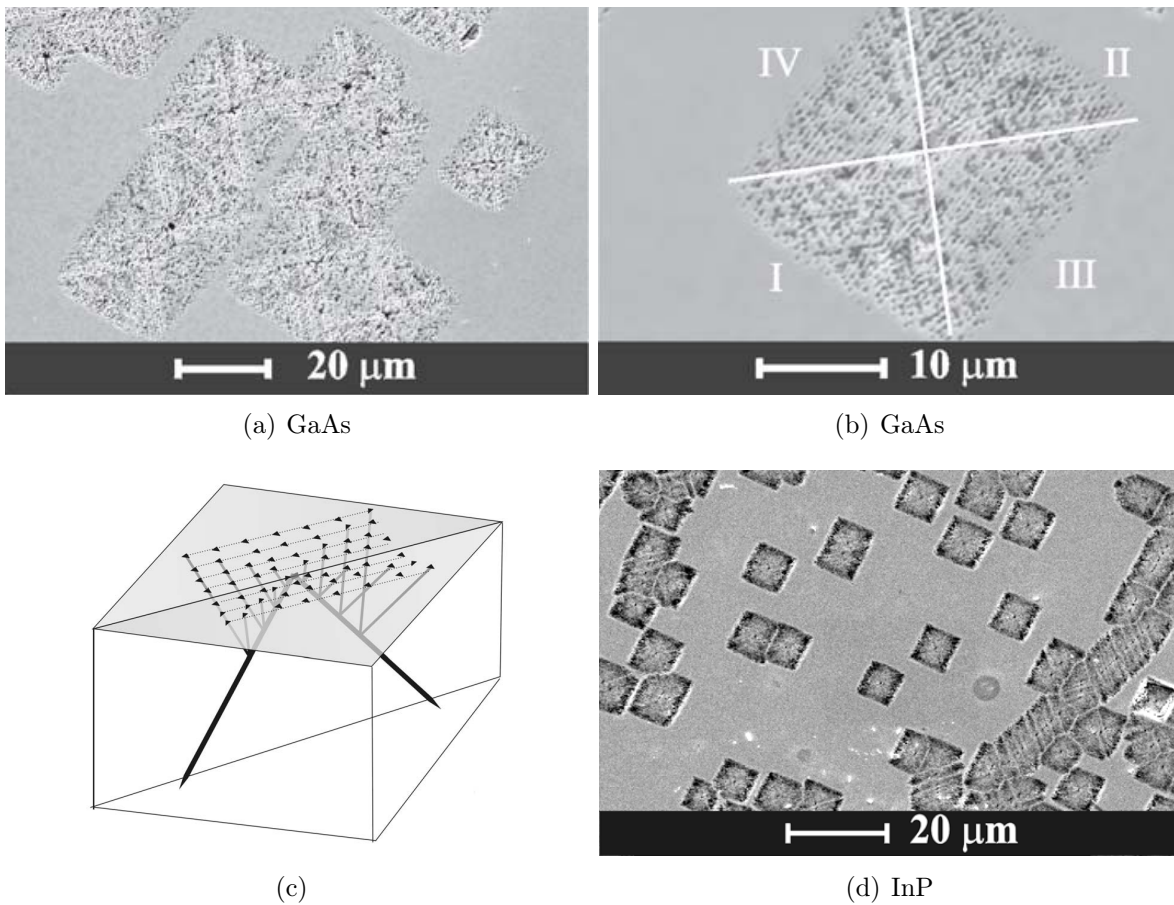


Abbildung 2.18 – Crysto-Poren-Domänen. (a) Crysto-Poren-Domänen in GaAs. (b) Die Domänen lassen sich in vier Bereiche einteilen; I, II: hohe Dichte, Poren ungeordnet; III, IV: geringe Dichte, Poren entlang Linien angeordnet. (c) Schematische Veranschaulichung des Entstehens von Domänen aus nukleiertem Crysto-Poren-Paar. (d) Crysto-Poren-Domänen in InP.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Proben und Elektrolyt

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden auf einkristallinem n-InP mit einer (100)-Oberflächenorientierung durchgeführt. Die Proben stammen von der Firma Crystacom [115] und waren einseitig poliert. Es wurden Proben mit drei verschiedenen Dotierungen verwendet, $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ergebnisse für die drei Dotierungen sind im Folgenden in schwarz, rot und grün dargestellt, sofern Daten in nur drei Farben dargestellt sind. Die Proben wurden mit einem Diamantstift auf eine Größe von etwa $0,5 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$ geschnitten, die aktive Ätzfläche betrug $0,25 \text{ cm}^2$.

Als Elektrolyt wurde wässrige HCl mit einer Konzentration – soweit nicht anders angegeben – von 6 wt.% ($\approx 1,9 \text{ M}$) für die Curro-Poren und 5 wt.% ($\approx 1,6 \text{ M}$) für die Crysto-Poren benutzt. Diese Konzentrationen haben sich in Vorversuchen als optimal für eine breit angelegte Untersuchung des Porenwachstums erwiesen.

3.2 Elektrochemische Experimente

Für die elektrochemischen Ätzexperimente wurde eine elektrochemische Zelle mit einer 4-Elektroden-Konfiguration benutzt, wie sie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Die (InP-)Probe, an der die zu untersuchende elektrochemische Reaktion abläuft, wird dabei als Arbeitselektrode (WE = engl. working electrode) bezeichnet. Die Gegenelektrode (CE = engl. counter electrode) schließt den Stromkreis, wenn die Zelle mit Elektrolyt befüllt ist. Zwischen WE und CE läßt sich eine externe Spannung anlegen, der Strom fließt ebenfalls durch diese Elektroden. Da für die elektrochemische Reaktion die Spannung an der Grenzfläche WE-Elektrolyt entscheidend ist, wird diese über zwei zusätzliche Referenzelektroden gemessen, welche die Spannungsverluste an den weiteren Kontakten, im Elektrolyt und in den Kabeln kompensieren. Eine Referenzelektrode (RE) befindet sich im Elektrolyt nah an der Probenoberfläche. Die zweite Referenzelektrode – hier Sense-Elektrode (SE) – genannt, wird auf der (InP-)Probe kontaktiert. Ein weiterer Vorteil dieser Meßanordnung ist die Entkoppelung von Spannungs- und Strommessung, welche aus meßtechnischen Gründen möglichst hoch- bzw. niederohmig erfolgen sollte, was in einem 3-Elektroden-Aufbau mit nur einer Referenzelektrode nicht möglich ist.

In dieser Arbeit wurde der beschriebene 4-Elektroden-Aufbau zusätzlich noch leicht

modifiziert, wie in Abbildung 3.1 (b) zu sehen ist. Der grundlegende Unterschied zu der in Abbildung 3.1 (a) gezeigten Konfiguration ist der Rückseitenkontakt der WE. In (a) ist dies über einen Festkörperkontakt zur Halbleiterprobe geschehen. Diese Kontaktierung ist in dieser Arbeit allerdings nicht leicht zu realisieren, da die Proben sehr klein und daher mechanisch schwierig kontaktierbar sind. Daher wurde der Rückseitenkontakt in dieser Arbeit über einen Elektrolytkontakt auf der Probenrückseite verwirklicht, welcher eine sehr gute und reproduzierbare Kontaktierung ermöglicht [116].

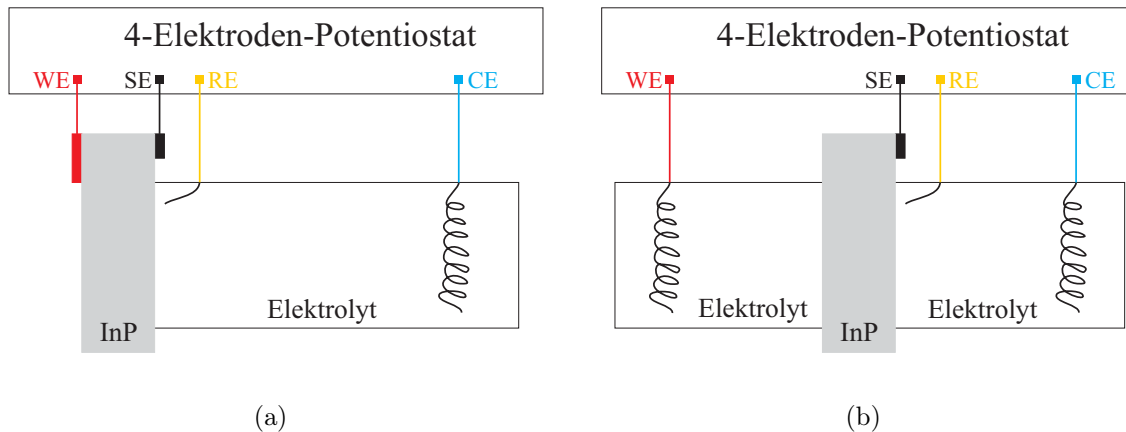


Abbildung 3.1 – 4-Elektroden-Aufbau. Zwischen Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE) wird durch den Potentiostaten eine Spannung angelegt und so reguliert, daß die Vorgabespannung zwischen Referenzelektrode (RE) und Sense-Elektrode (SE) erreicht wird. Dabei ist in (a) der Rückseitenkontakt der (InP-)Arbeitselektrode über einen Festkörperkontakt realisiert. In der in (b) gezeigten Konfiguration ist der Rückseitenkontakt über eine elektrolytische Halbzelle realisiert.

Die Regulierung von Spannung (bzw. Strom) unterliegt einem sogenannten Potentiostaten (Galvanostaten), welcher eine Spannungs- bzw. Stromquelle mit integriertem Volt- und Amperemeter ist. Ein Potentiostat legt eine Spannung zwischen WE und CE an und mißt die resultierende Spannung zwischen SE und RE. Die Spannung zwischen WE und CE wird durch die Vorgabespannung zwischen SE und RE geregelt. Dieser Regelkreislauf garantiert eine stabile Spannung auch unter stark schwankender Stromlast. Analog zum Fall des Potentiostaten kann auch der Strom reguliert werden, man spricht dann von einem Galvanostaten.

Elektrochemische Experimente werden üblicherweise unter konstanter Spannung (potentiostatisch) oder unter konstantem Strom (galvanostatisch) durchgeführt. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, Spannung bzw. Strom mit der Zeit zu ändern, man spricht von potentiodynamischen / galvanodynamischen Experimenten.

Über das Standardfunktionsprinzip als Gleichspannungsregler hinaus kann der verwendete Potentiostat ElyPor-02 der Firma ET&TE [117] auch gleichzeitig als FFT-Impedanzspektrometer verwendet werden. Eine in den Meß-PC eingebaute handelsübliche Soundkarte generiert ein Wechselspannungssignal, welches dem Gleichspannungssignal des elektrochemischen Experiments überlagert wird. Der Potentiostat regelt dabei aktiv die Amplitude des Wechselspannungssignals. Da bei der FFT-Impedanzspektroskopie ein breites Spektrum an Frequenzen gleichzeitig auf das System aufgeprägt wird, muß der

Potentiostat sehr breitbandig ausgelegt sein. Zudem mißt der Potentiostat die Wechselstromantwort phasenkorrekt. Dieses Prinzip funktioniert analog auch für Experimente in denen der Strom reguliert wird.

3.3 Elektrochemische Ätzzelle

Die zur Ätzung der Poren verwendete elektrochemische Doppelzelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt und ist bei ET&TE käuflich zu erwerben [117]. Sie besteht hauptsächlich aus Teflon, damit die Doppelzelle auch unter Verwendung von HF oder organischen Lösungsmitteln verwendet werden kann. Die InP-Probe wird zwischen die beiden Halbzellen platziert, welche auf einem optischen Banksystem montiert sind. Beide Halbzellen werden zusammengepreßt, so daß die Probe in direktem Kontakt mit den runden O-Ringen ist, welche die Öffnungen der beiden Halbzellen zur Probe hin abdichten. Die rechte Halbzelle (Vorderseitenzelle) ist in Kontakt mit der Probenvorderseite und besitzt zwei Eingänge sowie einen größeren Ausgang für den Elektrolytkreislauf. Dieses Design garantiert einen homogenen Elektrolytfluß in der Halbzelle. Auf der probenentgegengewandten Seite der Zelle ist die Gegenelektrode platziert. Diese besteht aus einem Pt-Draht, welcher durch die Zellenwand mit einer Kontaktbuchse kontaktiert ist. Die CE hat relativ zur Probe eine große Fläche, damit der Spannungsabfall an der CE gering gehalten wird und das elektrochemische Experiment möglichst wenig beeinflusst wird. Die (Pseudo-)Referenzelektrode befindet sich ebenfalls in dieser Halbzelle. Sie besteht aus einem Pt-Draht der dicht an der Probe platziert ist und am anderen Ende durch die Zellenwand mit einer Kontaktbuchse kontaktiert ist. Die Verwendung einer Pt-Elektrode ist notwendig, da elektrochemische Standard-Referenzelektroden, wie etwa die Kalomel- oder Ag/AgCl-Elektrode, nicht geeignet sind um Wechselspannungssignale aufzuprägen und daher für die Impedanzspektroskopie unbrauchbar sind. Links befindet sich die kleinere Rückseitenzelle, welche wie in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, der elektrischen Kontaktierung der Probe dient. Die Zelle besitzt je einen Eingang und Ausgang für den Elektrolytkreislauf. In der Zelle befindet sich ein Pt-Draht, welcher die elektrische Kontaktierung der Arbeitselektrode gewährleistet. Zudem besitzt die Zelle ein Fenster, welches eine Beleuchtung der InP-Probe von der Rückseite her ermöglicht. Die Sense-Elektrode (SE) besteht aus einem rechteckigen, mehrlagigen Stück handelsüblicher Aluminiumfolie, welche eine kreisförmige Aussparung hat. Die Aluminiumfolie kann somit auf die Oberfläche der Vorderseitenzelle geklebt werden, wobei die Aussparung über dem O-Ring platziert wird, damit der Elektrolyt ungehindert die Probenvorderseite kontaktieren kann. Die Aluminiumfolie wird mit einer Krokodilklemme kontaktiert, welche mit einer Kontaktbuchse verbunden ist. Die Kontaktbuchse dient als Zugentlastung nur der leichteren Kontaktierbarkeit und verhindert, daß die Krokodilklemme die Folie unter dem Gewicht des sie kontaktierenden Kabels abreißt. Daher ist die genaue Position der Buchse nicht wichtig, in dieser Doppelzelle befindet sie sich an der Wand der Rückseitenzelle. Wird die Doppelzelle zusammengepreßt, so hat die InP-Probe direkten Kontakt zu der Aluminiumfolie, so daß über die SE das Potential der InP-Probe gemessen werden kann. Während des Ätzens befindet sich die Zelle in der in Abbildung 3.2 gezeigten horizontalen Ausrichtung, so daß der Elektrolyt von unten in die Zelle gepumpt wird. Somit wird die Entstehung von größeren Luftbläschen vermieden, welche zu Unterbrechungen der elektrischen Kontaktierung des Elektrolyts zur Probe oder den Elektroden führen kann.

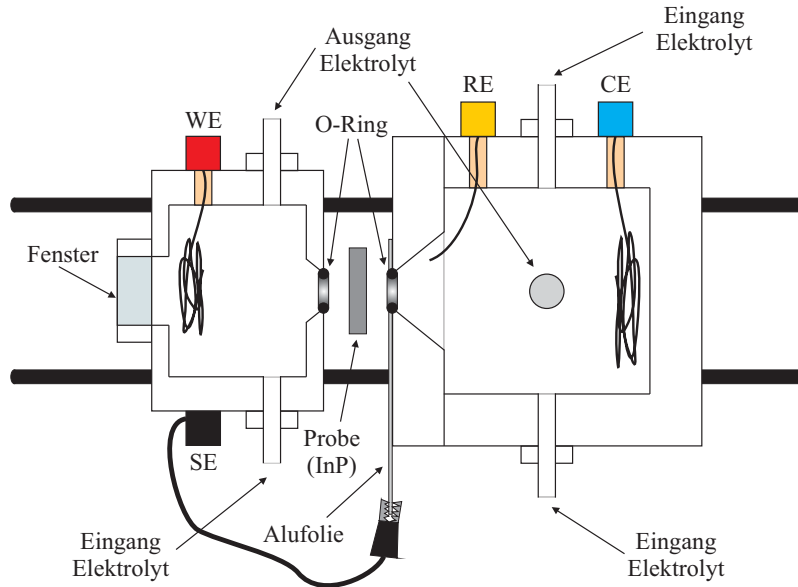


Abbildung 3.2 – Elektrochemische Ätzzelle von ET&TE [117]. Die Doppelzelle besteht aus zwei Halbzellen. Links: Rückseitenzelle, dient der elektrischen Kontaktierung der Arbeitselektrode (WE) = InP-Probe mittels Elektrolyt. Rechts: Vorderseitenzelle mit Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE), sie besitzt zwei Elektrolyteingänge und einen Ausgang. Die Sense-Elektrode (SE) wird über eine Aluminiumfolie mit der Probe kontaktiert um das Potential der Probe zu messen. Die InP-Probe wird zwischen die Halbzellen eingebaut, welche anschließend zusammengepreßt werden.

3.4 Ätzanlage

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau der Ätzanlage. Im Zentrum befindet sich die in Kapitel 3.3 beschriebene elektrochemische Doppelzelle. Die vier Elektroden der Doppelzelle sind über Kabel mit dem Potentiostaten SiPor-02 der Firma ET&TE [117] verbunden. Der Potentiostat wird durch die auf dem Meßrechner installierte Software SiPor kontrolliert.

Beide Halbzellen der Doppelzelle sind über Schläuche mit separaten Elektrolyt-Reservoirs verbunden. Die Elektrolyt-Reservoirs sind doppelwandige Container, im inneren Container befinden sich üblicherweise 300 ml des Elektrolyts, im äußeren Container Kühlflüssigkeit. Eine Ismatec IP 65 Peristaltikpumpe pumpt den Elektrolyt durch die Halbzelle, üblicherweise mit 100 rpm. Beide Elektrolytkreisläufe sind voneinander getrennt, damit die Doppelzelle über den Elektrolyten nicht kurzgeschlossen wird. Die Temperatur des Elektrolyten wird mit dem Thermoelement Pt-100 gemessen, welches an den Potentiostaten angeschlossen ist. Die Software SiPor steuert zudem den Thermostaten Julabo F25, welcher über Kühlschläuche mit den äußeren Elektrolyt-Containern verbunden ist und die Kühlflüssigkeit (Wasser mit geringem Zusatz von Frostschutzmittel) durch den Kühlkreislauf pumpt. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit wird dabei durch den Thermostaten soweit abgekühlt bzw. aufgeheizt, daß sich die gewünschte Temperatur einstellt.

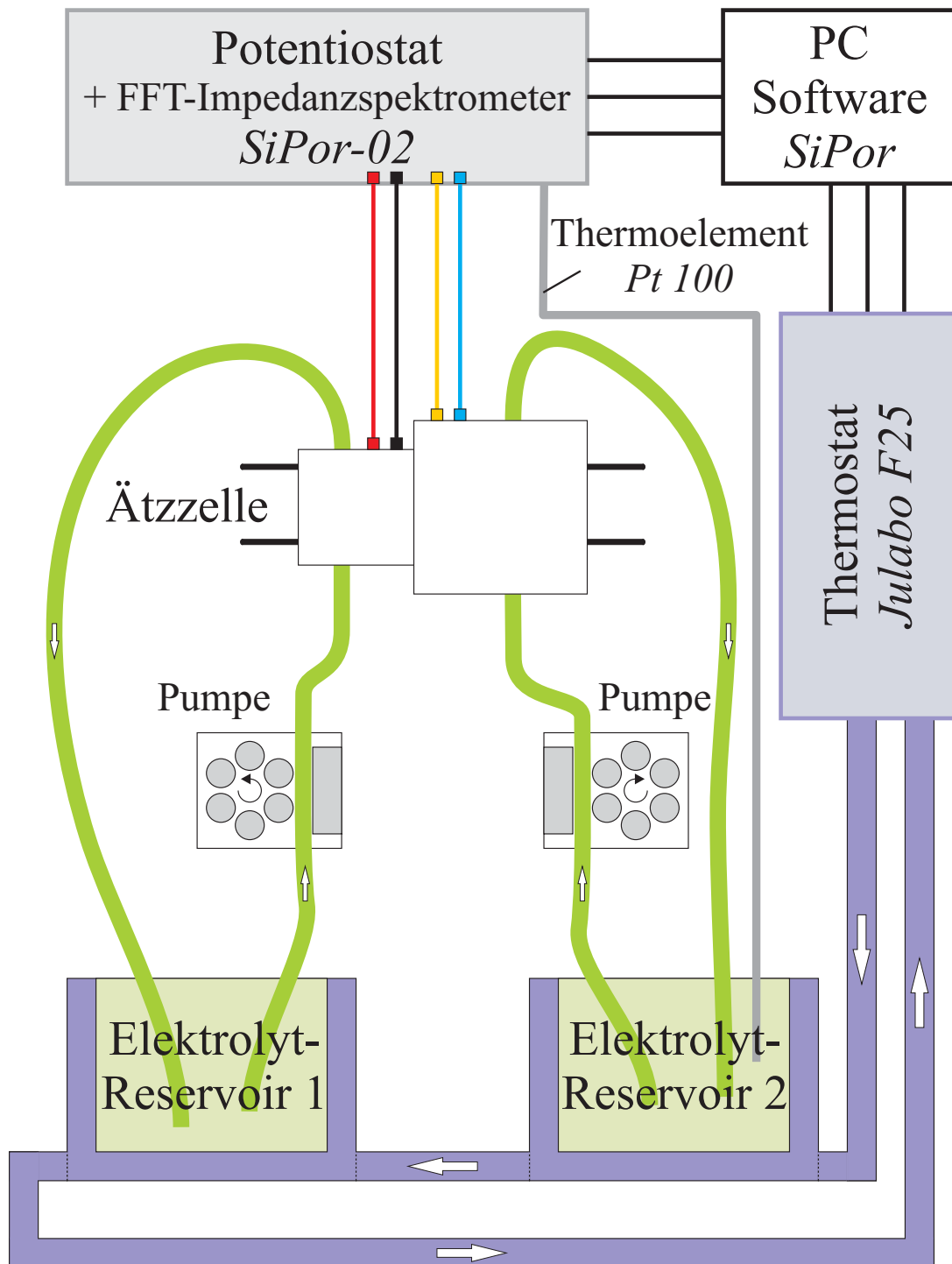


Abbildung 3.3 – Schematische Darstellung des Aufbaus der Ätzanlage. Die Software SiPor steuert den Potentiostaten, der mit den Elektroden der Ätzzelle verbunden ist. Sie steuert ebenfalls die Temperatur des Elektrolyten über den Thermostaten. Beide Halbzellen besitzen einen eigenen Elektrolytkreislauf, der Elektrolyt wird mittels Pumpen durch die Schläuche und die jeweilige Halbzelle gepumpt.

Kapitel 4

Currentline-Poren

4.1 Allgemeiner Versuchsablauf

Alle Experimente wurden bei $T = 20^\circ \text{C}$ durchgeführt. Eine Änderung der Temperatur ist zwar experimentell simpel, führt jedoch zu einer stark veränderten Nukleation, was einen sinnvollen Vergleich der anschließend wachsenden Poren unmöglich macht. Es kann jedoch festgehalten werden, daß mit sinkender Temperatur die Nukleation der Poren inhomogener wird.

Zu Beginn eines jeden Experiments wird ein kurzer ($\approx 1 \text{ s}$) hoher Spannungspuls durchgeführt, welcher die Nukleation der Poren erheblich homogenisiert. Der Puls betrug dabei 15 V für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 10 V für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und 6 V für $N_{\text{D}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Die Ätzung von Currentline-Poren kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen, entweder im potentiostatischen Modus, d.h. mit konstanter Ätzspannung U , oder im galvanostatischen Modus, unter konstanter Stromdichte j . Der galvanostatische Modus weist dabei den Nachteil auf, daß die Porendurchmesser in dieser Versuchsanordnung in aller Regel oszillieren [118], was eine systematische Untersuchung der Wachstumsmechanismen der Currentline-Poren erheblich erschwert. Daher wurden die folgenden Experimente im potentiostatischen Modus durchgeführt. Ideales Porenwachstum, d.h. runde Poren, die senkrecht zur Oberfläche wachsen, mit konstantem Durchmesser und intakten Porenwänden, konnte dabei in den folgenden Spannungsbereichen festgestellt werden: (6–8) V für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (4–7) V für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (2–4) V für $N_{\text{D}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Bei höheren Spannungen werden die Porenwände wellig, bei niedrigeren Spannungen schlägt das Porenwachstum in Richtung kristallographischer Poren um, es bilden sich die sogenannten Currysto-Poren, auf welche später noch eingegangen wird.

4.2 Ätzstrom

Da das Ätzen von Currentline-Poren wie beschrieben potentiostatisch erfolgt, ist die Stromdichte j eine freie Meßgröße. Der zeitliche Verlauf der Stromdichte j zeigt dabei einen charakteristischen Verlauf, welcher in Abbildung 4.1(a) beispielhaft für ein Experiment mit der Ätzspannung $U = 6 \text{ V}$ auf InP der Dotierung $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt ist. In den ersten Sekunden steigt die Stromdichte – bedingt durch den hohen Spannungspuls zu Beginn des Experiments – kurz und heftig an. Nach Einstellung des konstanten Ätzpotentials fällt die Stromdichte monoton mit der Zeit ab. Aus den Abbildungen 4.1 (b)–(d)

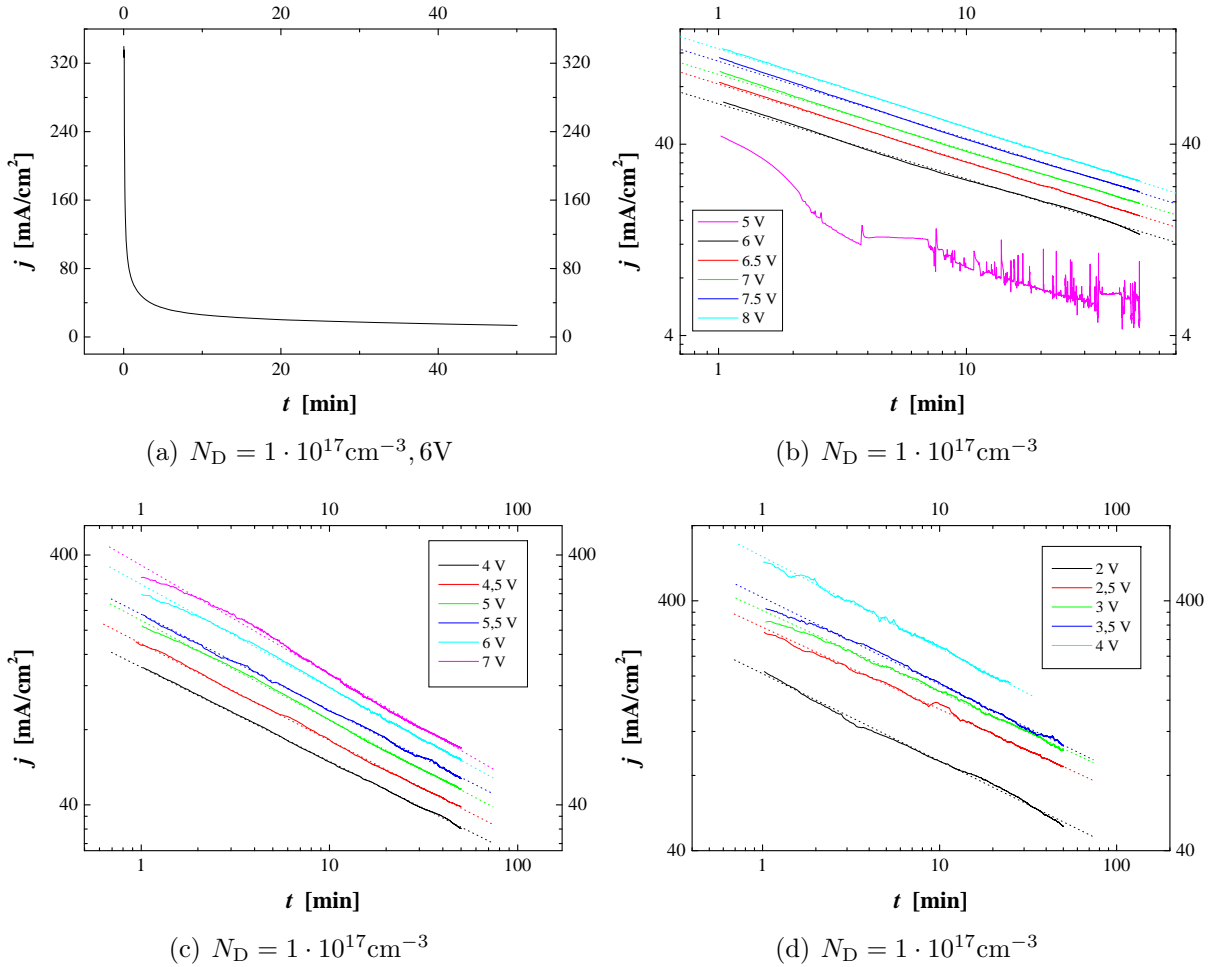


Abbildung 4.1 – Der zeitliche Verlauf des Ätzstroms für Currentline-Poren. (a) Charakteristischer zeitlicher Verlauf der Stromdichte j für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und Ätzspannung 6 V, dargestellt mit normaler Skala. (b)–(d) Darstellung auf doppellogarithmischer Skala für verschiedene Dotierungen des InP und verschiedene Ätzspannungen. Die Nukleationsphase ($t < 1 \text{min}$) ist nicht dargestellt. Der Verlauf läßt sich durch das in Gleichung 4.1 angegebene Potenzgesetz beschreiben.

läßt sich der genaue funktionale Zusammenhang erkennen. Dort sind die Stromdichten für Experimente mit drei verschiedenen Dotierungen und verschiedenen Ätzspannungen in doppellogarithmischer Auftragung gezeigt. Die Kurvenverläufe lassen sich in der gewählten Auftragung sehr gut durch eine lineare Funktion approximieren, dies ist durch die gepunkteten Linien dargestellt. Es ergibt sich somit der folgende Zusammenhang zwischen Stromdichte j und der Zeit t :

$$j = j_0 \cdot t^{-\alpha}, \quad (4.1)$$

dabei ist j_0 ein Vorfaktor mit der Dimension mA/cm^2 und α ein dimensionsloser Exponent. Dieses charakteristische Verhalten tritt für alle Currentline-Poren auf, welche in den zuvor beschriebenen Spannungsbereichen geätzt wurden und folglich als ideale Poren zu betrachten sind. Sind die Poren nicht ideal, so weicht auch der charakteristische Stromverlauf von dem in Gleichung 4.1 beschriebenen idealen Verhalten ab. Dies ist zum Beispiel der Fall für die bei $U = 5 \text{V}$ geätzte Probe, welche in Abbildung 4.1 (b) dargestellt ist.

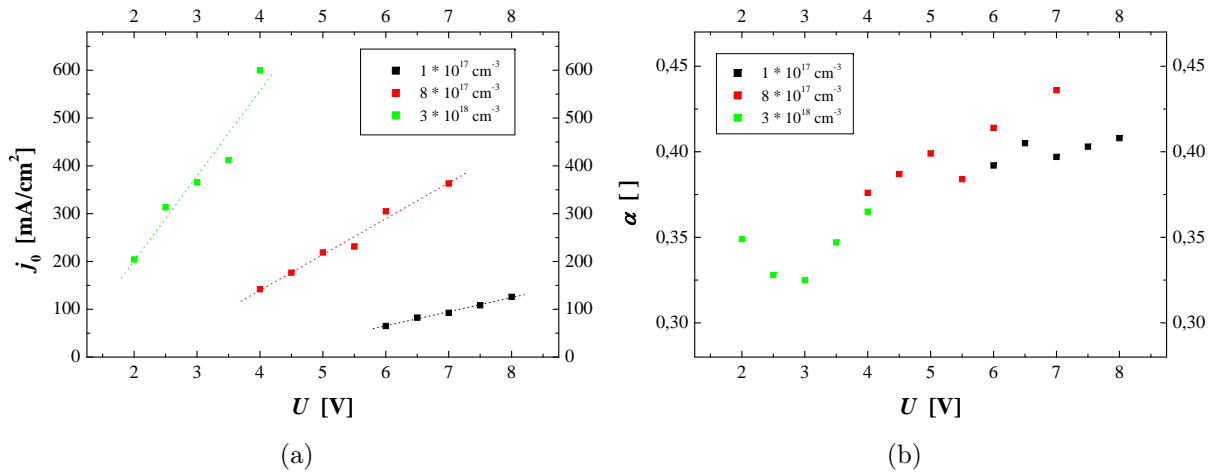


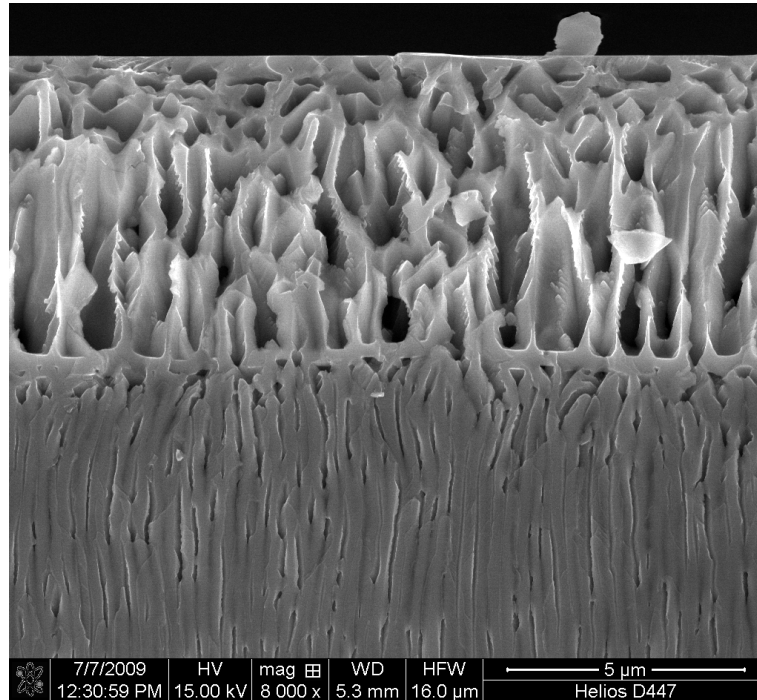
Abbildung 4.2 – Abhängigkeit der Faktoren j_0 und α aus Gleichung 4.1 von der Ätzspannung U für verschiedene Dotierungen N_D .

Der Vorfaktor j_0 und der Exponent α hängen von der gewählten Dotierung N_D des InP sowie von der Ätzspannung U ab. Abbildung 4.2 zeigt j_0 und α als Funktion der Ätzspannung U für die drei verwendeten Dotierungen. Abbildung 4.2 (a) zeigt, daß j_0 für alle drei Dotierungen linear von der Ätzspannung U abhängt. Die Steigung von $j_0(U)$ ist abhängig von der Dotierung N_D , für den Achsenabschnitt läßt sich keine klare Abhängigkeit feststellen. Aus Abbildung 4.2 (b) läßt sich erkennen, daß α nur moderat mit der Ätzspannung U zunimmt, die Werte sind nahezu konstant. Der Absolutwert von α fällt mit zunehmender Dotierung N_D , der relative Unterschied zwischen den verwendeten Dotierungen ist jedoch gering, es ergeben sich immer Werte im Bereich 0,32–0,45.

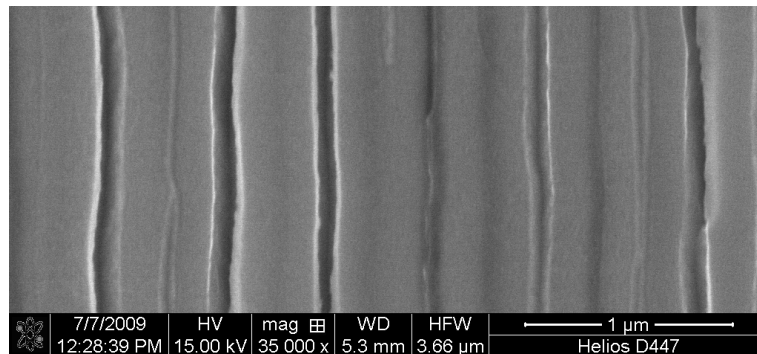
4.3 Porenmorphologie und Parameterabhängigkeit

4.3.1 Allgemeine Porenmorphologie

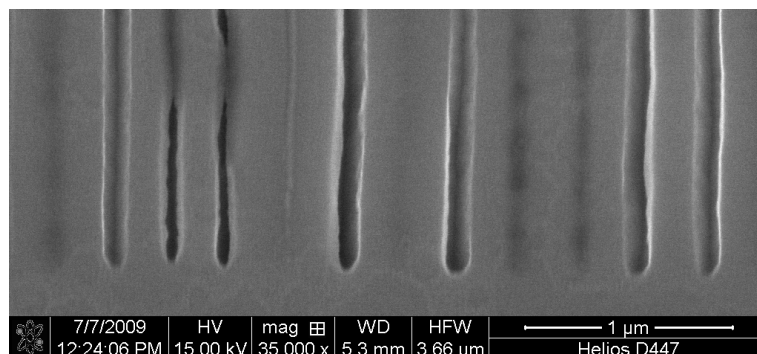
Die allgemeine Morphologie der geätzten Currentline-Poren ist in Abbildung 4.3 für ein Experiment mit der niedrigsten Dotierung ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) illustriert. In Abbildung 4.3 (a) ist die Probe im Querschnitt gezeigt, die (100)-Oberfläche des Wafers ist oben im Bild. Zu oberst befindet sich eine etwa 500 nm dicke Schicht, die in der vorliegenden Auflösung kompakt aussieht, jedoch aus Crysto-Poren besteht, wie an einzelnen dreieckigen Durchstoßpunkten von Crysto-Poren zu erkennen ist. Darunter befindet sich eine etwa 5 μm dicke Schicht, die aus größeren Löchern besteht. Diese beiden Schichten sind das Resultat des Nukleationspulses zu Beginn eines jeden Experiments. Es schließt sich eine bis zu 50 μm dicke Schicht an, in der die Poren relativ ungerade und unter variablem Winkel zur Oberfläche wachsen. In diesem Bereich liegt noch keine hexagonal dichtgepackte Anordnung der Poren vor. In Abbildung 4.3 (b) ist der Bereich unterhalb dieser Schichten gezeigt. Dort wachsen die Poren gerade und senkrecht zur Oberfläche. Wie bereits in [8, 119] demonstriert wurde, wachsen die Poren mit rundem Durchmesser und zudem in einem selbst-angeordneten hexagonalen Gitter. Abbildung 4.3 (c) zeigt das Ende der porösen Schicht, die Front der Porenspitzen, welche für diese Dotierung halbkugelförmig sind.



(a) Oberfläche



(b) Mitte der Poren



(c) Porenspitzen

Abbildung 4.3 – Generelle Morphologie der Currentline-Poren. (a) Zuoberst befindet sich eine etwa 500 nm dicke Schicht aus Crysto-Poren, gefolgt von einer etwa 5 μm dicken Nucleationsschicht. In den anschließenden 50 μm wachsen die Currentline-Poren ungeordnet, gefolgt von dem in (b) gezeigten geordneten Porenwachstum bis zu den in (c) gezeigten Porenspitzen.

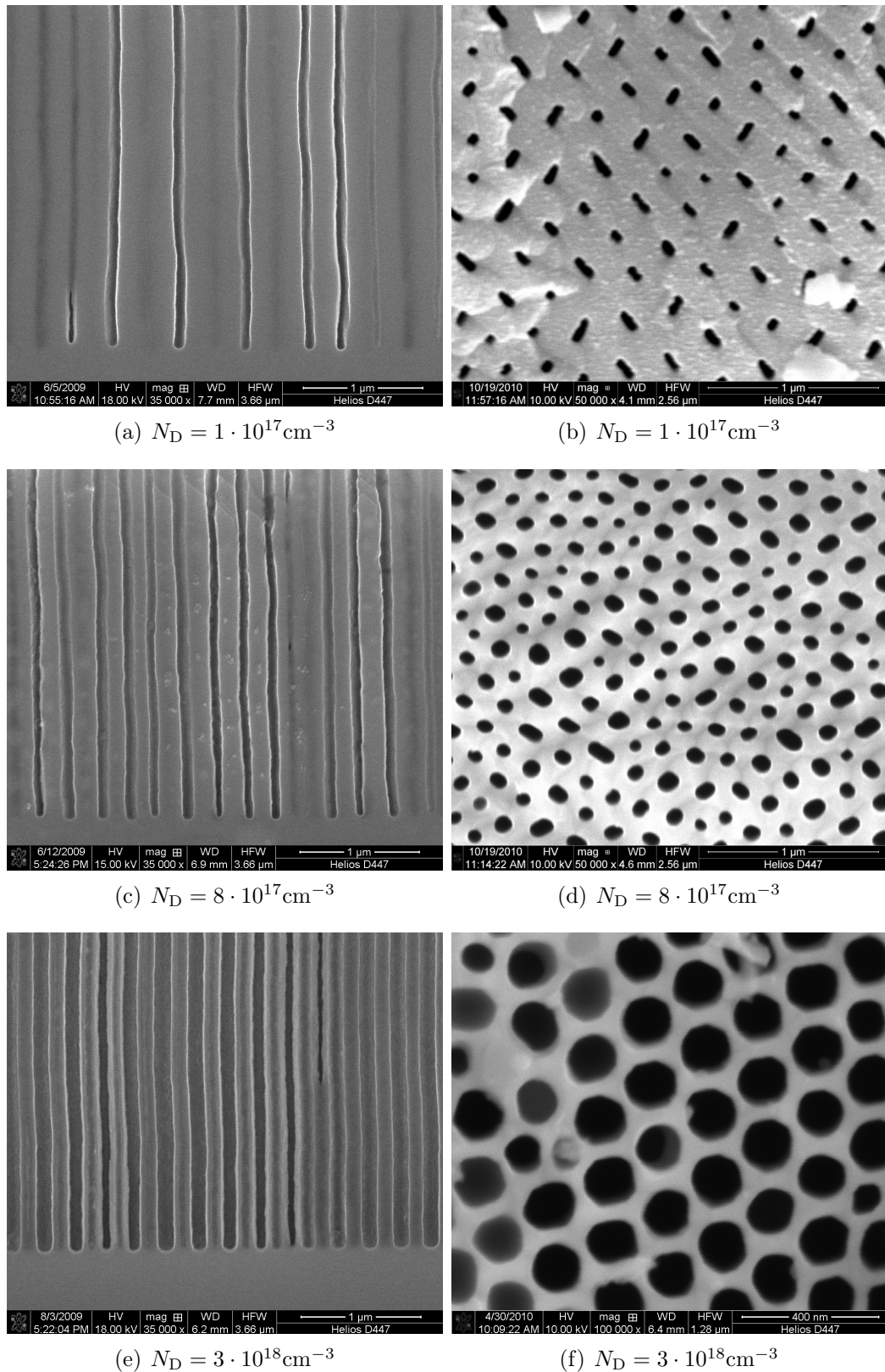


Abbildung 4.4 – Abhängigkeit der Porenmorphologie von der InP-Dotierung N_D . Gezeigt ist jeweils eine REM-Querschnittaufnahme und die dazugehörige Draufsicht (nach Entfernen der ersten (50–100) μm der Probe). (a), (b) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. (c), (d) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. (e), (f) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

4.3.2 Abhängigkeit der Porenmorphologie von der Dotierung N_D

Die Abhängigkeit der Porenmorphologie von der InP-Dotierung N_D ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Optimale Strukturen konnten unter Verwendung von Spannungen $U = 7\text{ V}$ für $N_D = 1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, $U = 5,5\text{ V}$ für $N_D = 8 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ und $U = 3\text{ V}$ für $N_D = 3 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ geätzt werden. Es ist für alle drei Dotierungen jeweils ein REM-Bild des Querschnitts und ein REM-Bild in Draufsicht dargestellt. Für Letzteres wurden die obersten (50–100) μm der Probe durch mechanisches Polieren entfernt.

Für alle drei Proben ist die hexagonale Anordnung der runden Poren gut zu erkennen. Der Abstand zwischen den einzelnen Poren, die Wanddicke d_{Wand} , hängt dabei stark von N_D ab, sie sinkt mit steigender Dotierung N_D von etwa 150 nm auf 30 nm. Der Porendurchmesser hingegen ist relativ unverändert. In Abbildung 4.5 ist der Porendurchmesser für weitere Proben aufgetragen. In den gezeigten Experimenten wurden wieder die drei verschiedenen Dotierungen benutzt, zudem sind Experimente mit verschiedenen Ätzspannungen ausgewertet worden. Der Porendurchmesser w_{pore} ist relativ konstant im Bereich von 130 nm. Wird jedoch der Spannungsbereich des idealen Porenwachstums zu höheren Spannungen überschritten, so steigt auch der gemessene Porendurchmesser an.

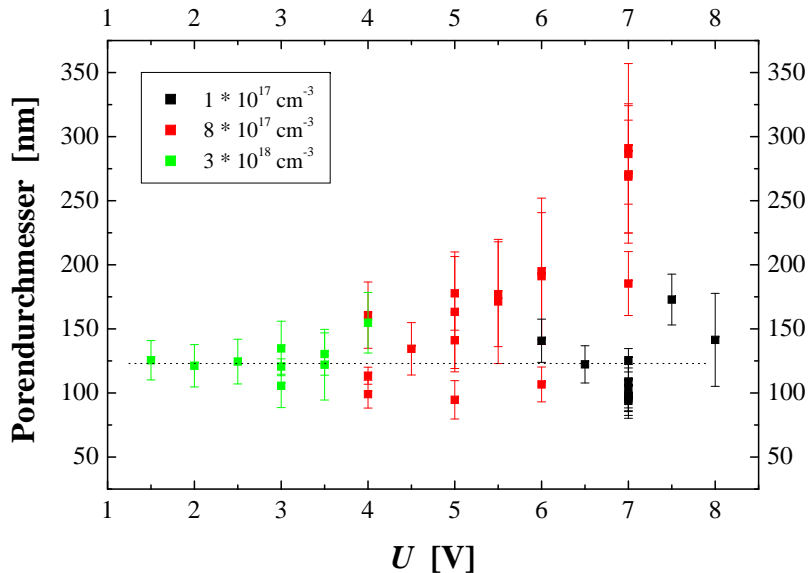


Abbildung 4.5 – Porendurchmesser der Currentline-Poren. Gezeigt sind Experimente für drei verschiedenen Dotierungen und jeweils mehrere Ätzspannungen. Der Porendurchmesser ist relativ konstant im jeweiligen Spannungsbereich des idealen Porenwachstums und wird nur zu höheren Spannungen hin größer.

4.3.3 Porentiefe als Funktion der Ätzzeit

Die Porentiefe d_{pore} als Funktion der Zeit wurde für alle drei verwendeten Dotierungen ermittelt. Hierzu wurden jeweils mehrere Experimente unter identischen Bedingungen mit variabler Ätzzeit durchgeführt. Die Porentiefe wurde anschließend mittels optischer Mikroskopie bestimmt. In Abbildung 4.6 (a) sind die beschriebenen Messreihen dargestellt. Zusätzlich zur Verwendung unterschiedlicher Dotierungen wurden für die niedrige und mittlere Dotierung jeweils zwei Messreihen bei unterschiedlichen Ätzspannungen durchge-

führt. Es ist zu erkennen, daß $d_{\text{pore}}(t)$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der gewählten Dotierung und auch nicht von der Ätzspannung abhängt. Der Verlauf läßt sich beschreiben durch ein Potenzgesetz der Form

$$d_{\text{pore}} = d_0 \cdot t^\gamma, \quad (4.2)$$

welches in Abbildung 4.6 (a) als gestrichelte Linie dargestellt ist, mit dem Vorfaktor d_0 und dem Exponenten γ . Es wurden $d_0 = 40,30 \mu\text{m}$ und $\gamma = 0,57$ gemessen.

Wird Gleichung 4.2 nach der Zeit abgeleitet, so ergibt sich die Ätzgeschwindigkeit v_{pore} der Porenfront:

$$v_{\text{pore}} = \frac{d}{dt} d_{\text{pore}} = \gamma \cdot d_0 \cdot t^{\gamma-1}. \quad (4.3)$$

Der Verlauf von $v_{\text{pore}}(t)$ läßt sich somit auch mit einem Potenzgesetz darstellen und ist in Abbildung 4.6 (b) illustriert.

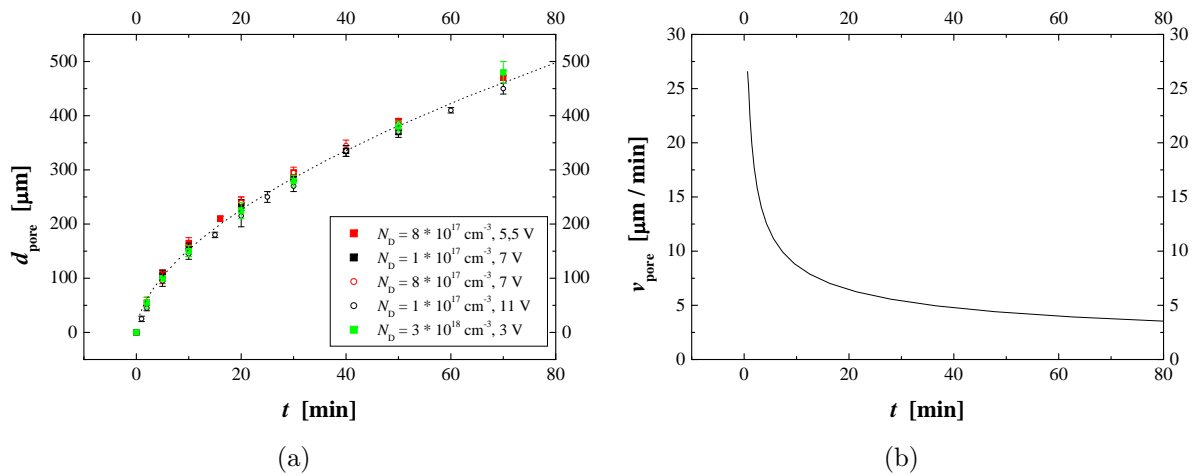


Abbildung 4.6 – (a) Porentiefe d_{pore} und (b) Ätzgeschwindigkeit v_{pore} der Currentline-Poren als Funktion der Zeit für die drei verwendeten Dotierungen. Die Meßdaten (Kästchen) für die Porentiefe lassen sich gut durch das in Gleichung 4.2 angegebene Potenzgesetz (gestrichelte Linie) beschreiben. Die Ätzgeschwindigkeit folgt dann aus der zeitlichen Ableitung von $d_{\text{pore}}(t)$ (Gleichung 4.3).

4.4 Ergebnisse der FFT-Impedanzspektroskopie

Der folgende Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der In-situ-FFT-Impedanzspektroskopie, welche während des Ätzens der Currentline-Poren durchgeführt wurde. Zunächst werden die Meßdaten und deren Modellierung präsentiert, anschließend erfolgt eine erste Interpretation basierend auf dem zeitlichen Verlauf der Modellparameter.

4.4.1 Meßdaten und Fitmodell

Abbildung 4.7 zeigt typische Meßdaten der FFT-IS während des Ätzens von Currentline-Poren. In (a)–(c) sind Messungen für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, in (d)–(f) für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

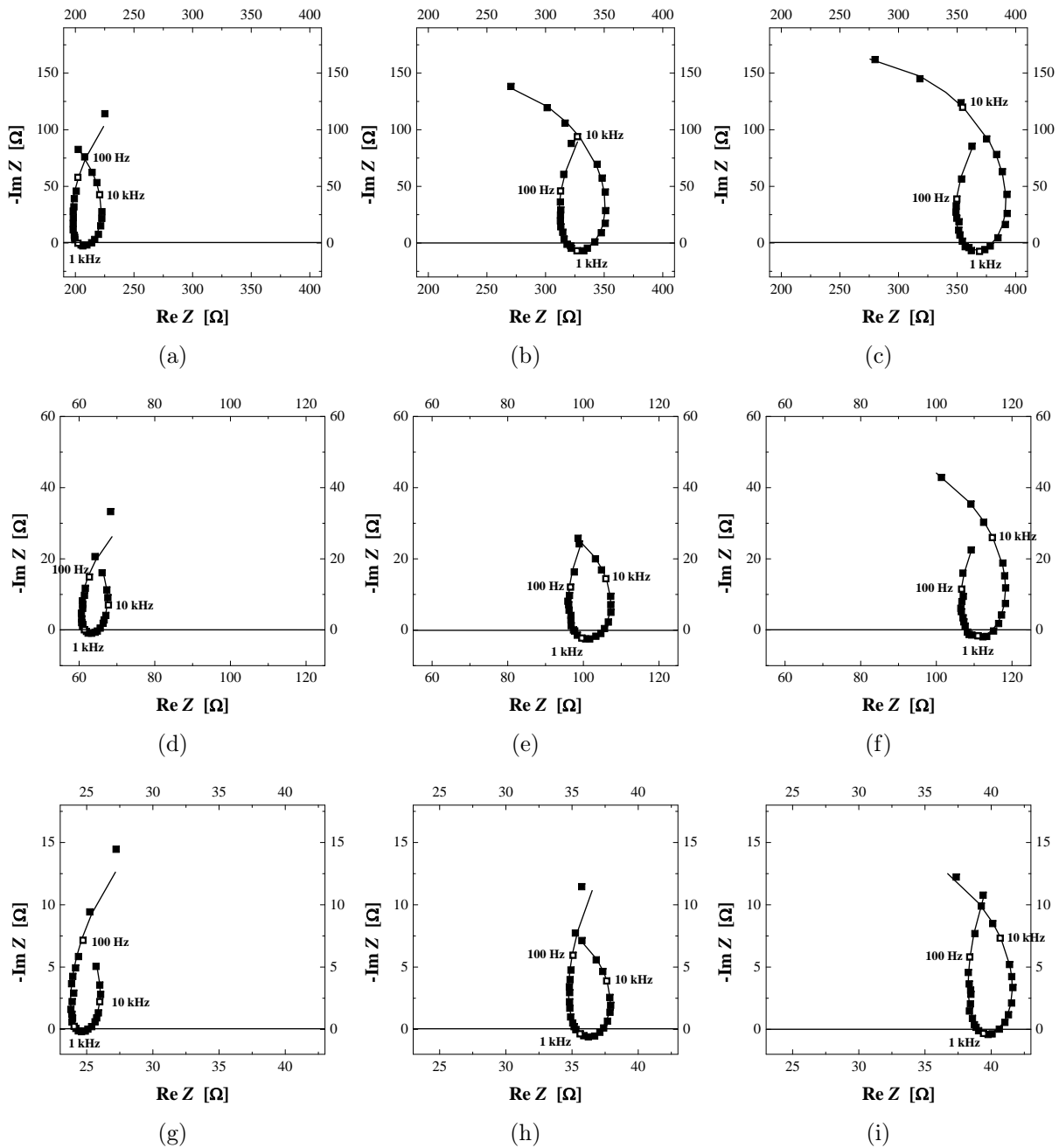


Abbildung 4.7 – Nyquist-Plots der FFT-IS-Messung für die Dotierungen (a)–(c) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (d)–(f) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (g)–(i) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nach jeweils 12, 38 und 50 Minuten der Ätzung. Die Punkte stellen die Meßdaten dar, die Linien das Fitmodell (Gleichung 2.32). Die Meßfrequenzen sind angegeben.

und in (g)–(i) für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dargestellt. Gezeigt sind dabei jeweils Messungen für $t = 12 \text{ min}$, $t = 38 \text{ min}$ und $t = 50 \text{ min}$ in Form von Nyquist-Plots. Die Meßdaten sind als Kästchen dargestellt, die Frequenzabhängigkeit wird aus den angegebenen Frequenzwerten für einzelne Datenpunkte erkenntlich. Es sind für alle Fälle drei Halbkreise zu erkennen, deren exakte Form und Größe stark von der verwendeten Dotierung und der Ätzzeit abhängen. Zwei Halbkreise liegen im positiven Bereich der Ordinate, ein Halbkreis liegt im negativen Bereich. Die Meßdaten lassen sich für alle Fälle durch das in Gleichung 2.32 beschriebene Modell beschreiben. Dieser Fit ist in den Graphen als Linie eingezeichnet. Die Zuordnung ist derart, daß Halbkreis 1 mit den zugehörigen Parametern R_1 , C_1 und τ_1 der positive Halbkreis bei den höchsten Frequenzen ist, Halbkreis 2 der negative Halbkreis mit den Parametern R_2 , σ und τ_2 und Halbkreis 3 der positive Halbkreis bei den niedrigsten Frequenzen mit den zugehörigen Parametern R_3 , C_3 und τ_3 . Es läßt sich klar erkennen, daß das Modell die Meßdaten in allen Fällen sehr gut fitten kann. Modelle mit weniger Fitparametern waren nicht in der Lage, die Daten gut zu fitten. Ebenso ist die Verwendung des Warburg-Elements wichtig, ein „normales“ RC-Glied anstelle dessen führte ebenfalls nicht zu guten Ergebnissen.

Das verwendete Modell ist in der Lage, die Daten fast über den gesamten Bereich der Ätzung sehr gut zu fitten, eine Ausnahme bildet die Nukleationsphase. In dieser kann die Form der Nyquist-Plots variieren und läßt zeitweilig keinen guten Fit zu. Dies betrifft jedoch nur einige wenige von typischerweise 2000–3000 Messungen in den ersten Sekunden eines jeden Experiments. Diese Vielzahl an Messungen macht eine Auftragung der Fitparameter als Funktion der Ätzzeit sinnvoll, dies ist im nächsten Abschnitt ausgeführt.

4.4.2 Zeitlicher Verlauf der Fitparameter

In diesem Abschnitt ist der zeitliche Verlauf der Fitparameter des Modells für die Currentline-Poren (Gleichung 2.32) dargestellt. Gezeigt wird ein Fitparameter pro Abbildung in jeweils drei Graphen, je einer für die drei verwendeten Dotierungen. In den einzelnen Graphen sind jeweils mehrere Experimente mit verschiedenen Ätzspannungen gezeigt, diese entsprechen den Spannungsbereichen des idealen Porenwachstums, wie in Kapitel 4.1 definiert.

Serienwiderstand R_S

In Abbildung 4.8 ist der zeitliche Verlauf des Serienwiderstands R_S dargestellt. Der Verlauf der Kurven nach der Nukleationsphase ist monoton steigend mit kleiner werdender Steigung mit zunehmender Zeit. Es tritt dabei keine große Abhängigkeit von der Ätzspannung auf. Die Absolutwerte von R_S sinken mit zunehmender Dotierung N_D . An den Rändern des idealen Spannungsbereichs weicht der Verlauf teilweise ab, z.B. für 4 V oder 2 V bei der hohen Dotierung. Dies ist ein allgemeineres Phänomen, was sich teilweise auch im zeitlichen Verlauf der weiteren Fitparameter wiederfindet. Die Abweichungen sind leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß eine sinnvolle Auswertung natürlich nur für gute Poren möglich ist, an den Rändern des Spannungsbereichs beginnt dieses langsam nicht mehr der Fall zu sein. Trotzdem lassen sich aus den Abweichungen – zusammen mit Kenntnis der Porenmorphologie – zum einen physikalische Interpretationen der Fitparameter überprüfen, zum anderen werden Aussagen darüber möglich, warum Porenwachstum außerhalb der Bereiche nicht (gut) abläuft.

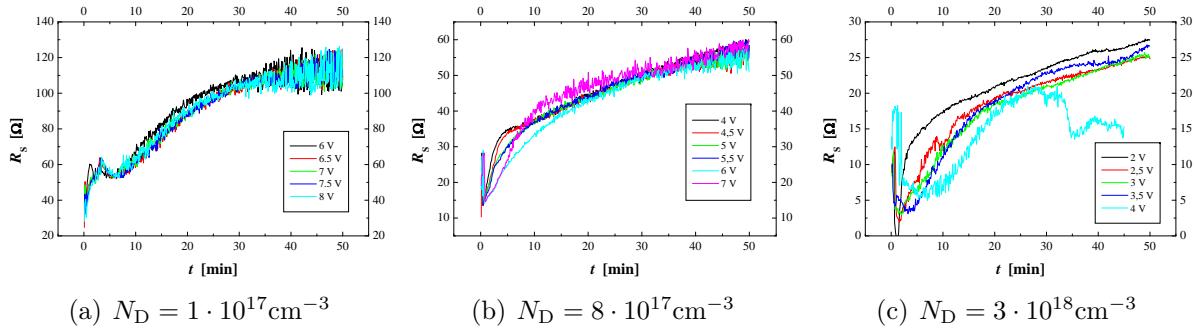


Abbildung 4.8 – Serienwiderstand R_S als Funktion der Ätzzeit für verschiedene Ätzspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Transferwiderstand R_1

In Abbildung 4.9 ist der zeitliche Verlauf des Transferwiderstands R_1 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist monoton steigend mit kleiner werdender Steigung mit zunehmender Zeit. Mit steigender Ätzspannung sinkt R_1 . Die Absolutwerte des Widerstands sinken mit zunehmender Dotierung N_D .

Kapazität C_1

In Abbildung 4.10 ist der zeitliche Verlauf der Kapazität C_1 dargestellt. Die Kurven beginnen zunächst nahe des Ursprungs und steigen dann an. Nach etwa 15 – 20 Minuten ist C_1 konstant und nahezu unabhängig von der Ätzspannung. Der Absolutwert der Kapazität nimmt mit steigender Dotierung N_D zu.

Zeitkonstante τ_1

In Abbildung 4.11 ist der zeitliche Verlauf der Zeitkonstante τ_1 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist monoton steigend und kann näherungsweise mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. τ_1 nimmt mit steigender Ätzspannung ab. Die Absolutwerte liegen für alle drei Dotierungen in der gleichen Größenordnung.

Transferwiderstand R_2

In Abbildung 4.12 ist der zeitliche Verlauf des Transferwiderstands R_2 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist monoton fallend und kann näherungsweise mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. Mit steigender Ätzspannung steigt R_2 . Die Absolutwerte des Widerstands steigen mit zunehmender Dotierung N_D .

Warburg-Parameter σ

In Abbildung 4.13 ist der zeitliche Verlauf des Warburg-Parameters σ dargestellt. Die Kurven steigen zunächst in der Nukleationsphase stark an, es folgt ein Abfall und ein erneuter Anstieg, bis ein nahezu konstantes Niveau erreicht ist. Gegen Ende der Experimente sind die Messung stärker verrauscht als zu Beginn. Mit zunehmender Ätzspannung nimmt σ ab. Der Absolutwert von σ sinkt mit zunehmender Dotierung N_D .

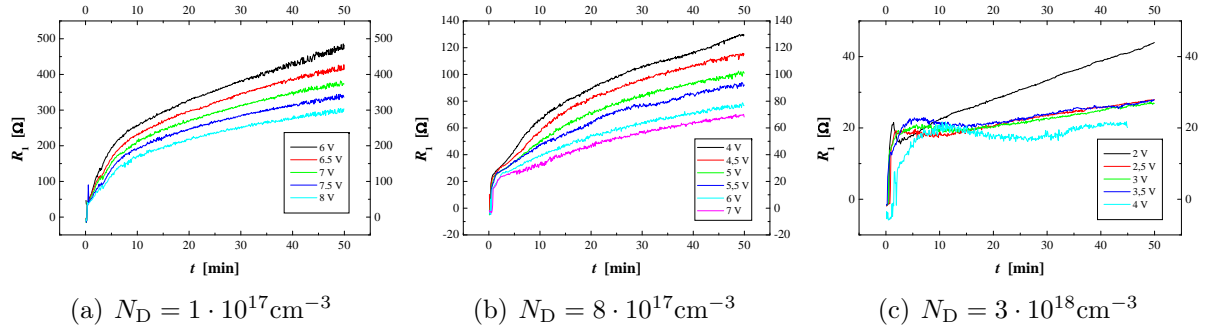


Abbildung 4.9 – Transferwiderstand R_1 als Funktion der Ätzzeit für verschiedene Ätzspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

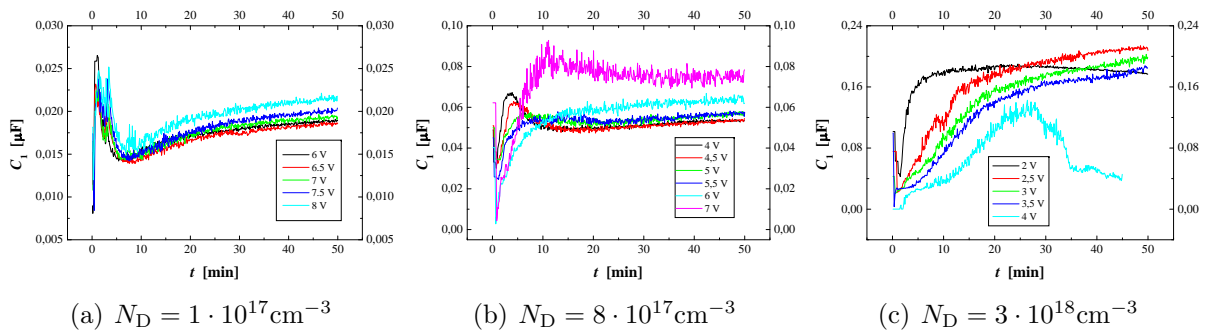


Abbildung 4.10 – Kapazität C_1 als Funktion der Ätzzeit für verschiedene Ätzspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

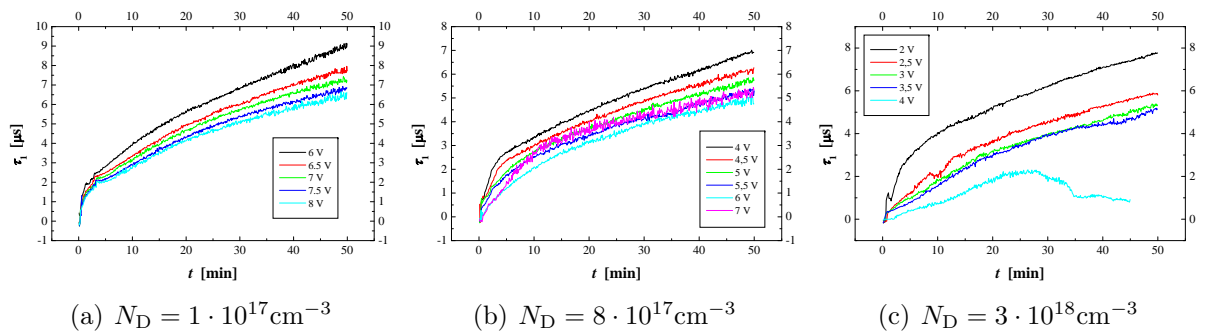


Abbildung 4.11 – Zeitkonstante τ_1 als Funktion der Ätzzeit für verschiedene Ätzspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

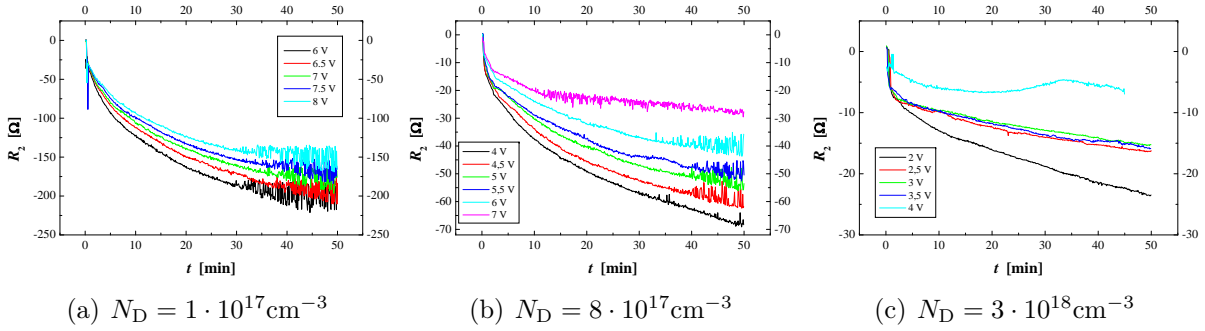


Abbildung 4.12 – Transferwiderstand R_2 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätztenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

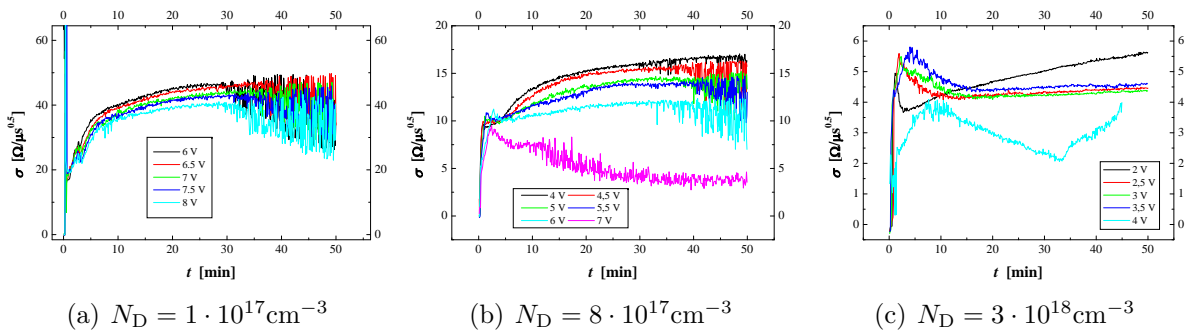


Abbildung 4.13 – Warburg-Parameter σ als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätztenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

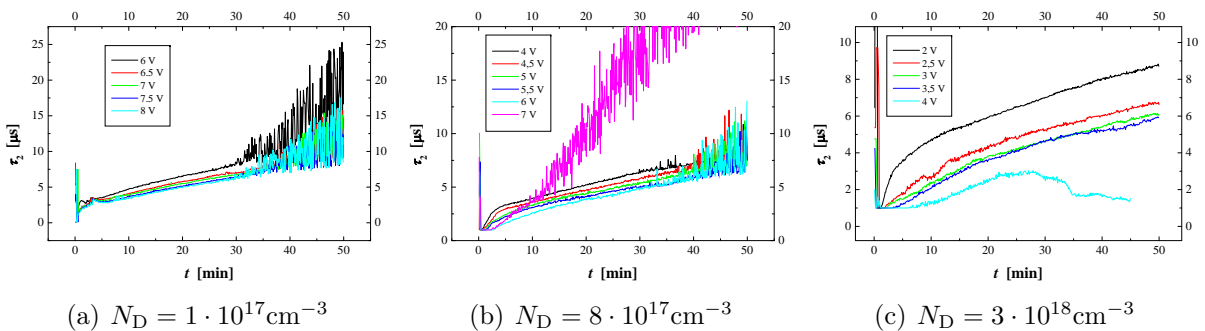


Abbildung 4.14 – Zeitkonstante τ_2 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätztenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Zeitkonstante τ_2

In Abbildung 4.14 ist der zeitliche Verlauf der Zeitkonstante τ_2 dargestellt. Der Verlauf der Kurven nach der Nukleationsphase ist monoton steigend und kann nach etwa 5 Minuten mit einer linearen Funktion beschrieben werden. Gegen Ende der Experimente sind die Meßdaten stärker verrauscht als zu Beginn. Der Absolutwert von τ_2 nimmt mit steigender Ätzspannung ab. Die Absolutwerte liegen für alle drei Dotierungen in der gleichen Größenordnung, sie nehmen nur leicht mit steigender Dotierung ab.

Transferwiderstand R_3

In Abbildung 4.15 ist der zeitliche Verlauf des Transferwiderstands R_3 dargestellt. Der Verlauf der Kurven beginnt im Ursprung und steigt die ersten 5 Minuten an, danach verlaufen die Kurven nahezu konstant. Mit steigender Ätzspannung sinkt R_3 leicht ab. Die Absolutwerte des Widerstands sinken mit zunehmender Dotierung N_D .

Kapazität C_3

In Abbildung 4.16 ist der zeitliche Verlauf der Kapazität C_3 dargestellt. In der Nukleationsphase fallen die Kurven steil ab, anschließend steigen die Kurven nur noch leicht an. Mit steigender Ätzspannung steigt der Absolutwert von C_3 . Der Absolutwert der Kapazität nimmt mit steigender Dotierung N_D ebenfalls zu.

Zeitkonstante τ_3

In Abbildung 4.17 ist der zeitliche Verlauf der Zeitkonstante τ_3 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich wie für R_3 , zunächst steigen die Kurven die ersten 5 Minuten an, anschließend sind sie nahezu konstant. Der Absolutwert von τ_3 nimmt mit steigender Ätzspannung leicht zu. Die Absolutwerte liegen für alle drei Dotierungen in der gleichen Größenordnung.

4.5 Auswertung der FFT-IS-Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Fitparameter und deren Abhängigkeiten näher analysiert, um die physiko-chemische Bedeutung der Ersatzschaltelemente des Fitmodells zu bestimmen.

4.5.1 Halbkreis 1: R_1 , C_1 und τ_1

In Abbildung 4.18 ist der zeitliche Verlauf der Summe der Widerstände R_1 und R_2 multipliziert mit dem globalen Strom I gezeigt. Die resultierende Größe hat die Einheit einer Spannung und wird im folgenden mit U_{RLZ} bezeichnet. Zu sehen sind drei Gruppen von Meßdaten, dargestellt in verschiedenen Farben, welche wieder die verschiedenen verwendeten Dotierungen angeben. Für alle drei Dotierungen sind mehrere Kurven zu sehen, diese entsprechen Experimenten bei verschiedenen Ätzspannungen, jeweils im Spannungsbereich des idealen Porenwachstums. Zu sehen ist, daß die Kurven sich für verschiedene Ätzspannungen nur marginal in den ersten Minuten der Experimente unterscheiden, anschließend verlaufen die Kurven nahezu konstant und sind nahezu unabhängig von der

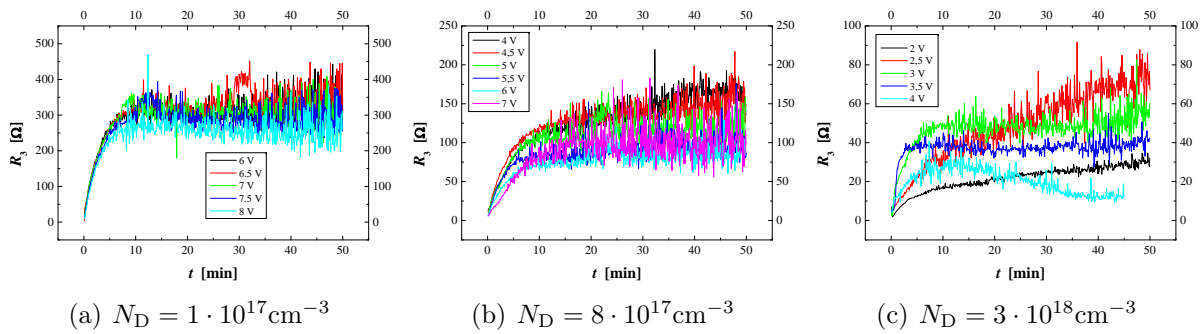


Abbildung 4.15 – Transferwiderstand R_3 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätzenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

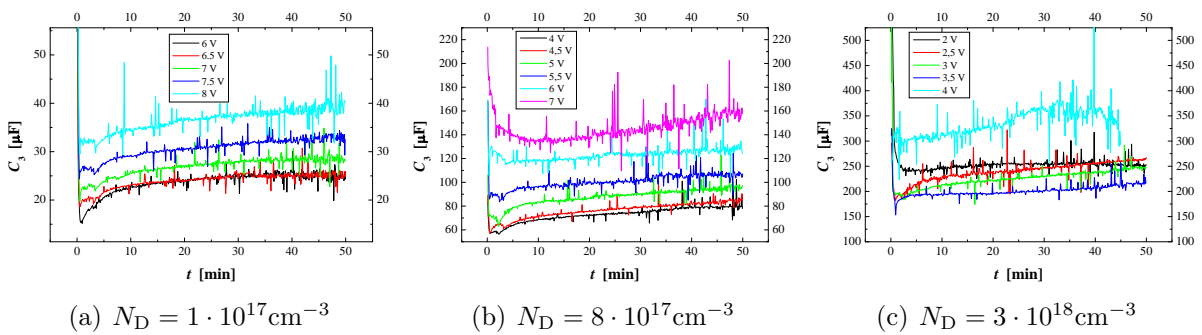


Abbildung 4.16 – Kapazität C_3 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätzenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

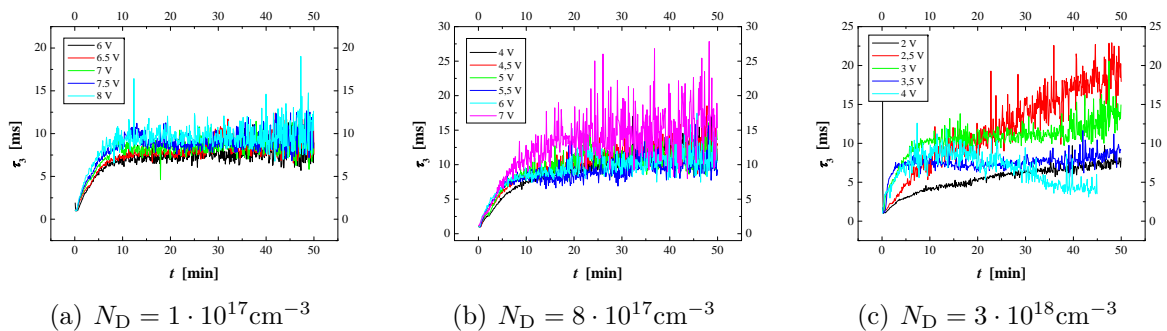


Abbildung 4.17 – Zeitkonstante τ_3 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Ätzenspannungen. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Ätzspannung. Der Absolutwert unterscheidet sich stark und sinkt mit zunehmender Dotierung N_D . Die beschriebene Dotierungsabhängigkeit und der Wert von U_{RLZ} im Bereich von einigen Hundert mV legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um den Spannungsabfall in der Raumladungszone (RLZ) an den Porenspitzen handelt. R_1 und C_1 wären somit Widerstand und Kapazität der Raumladungszone, der 2. Halbkreis wäre einem weiteren Prozeß in der Raumladungszone zuzuordnen, über den U_{RLZ} ebenfalls abfällt. Wie sich später zeigen wird, handelt es sich bei diesem Prozeß sehr wahrscheinlich um den Avalanche-Durchbruch in der Raumladungszone an den Porenspitzen.

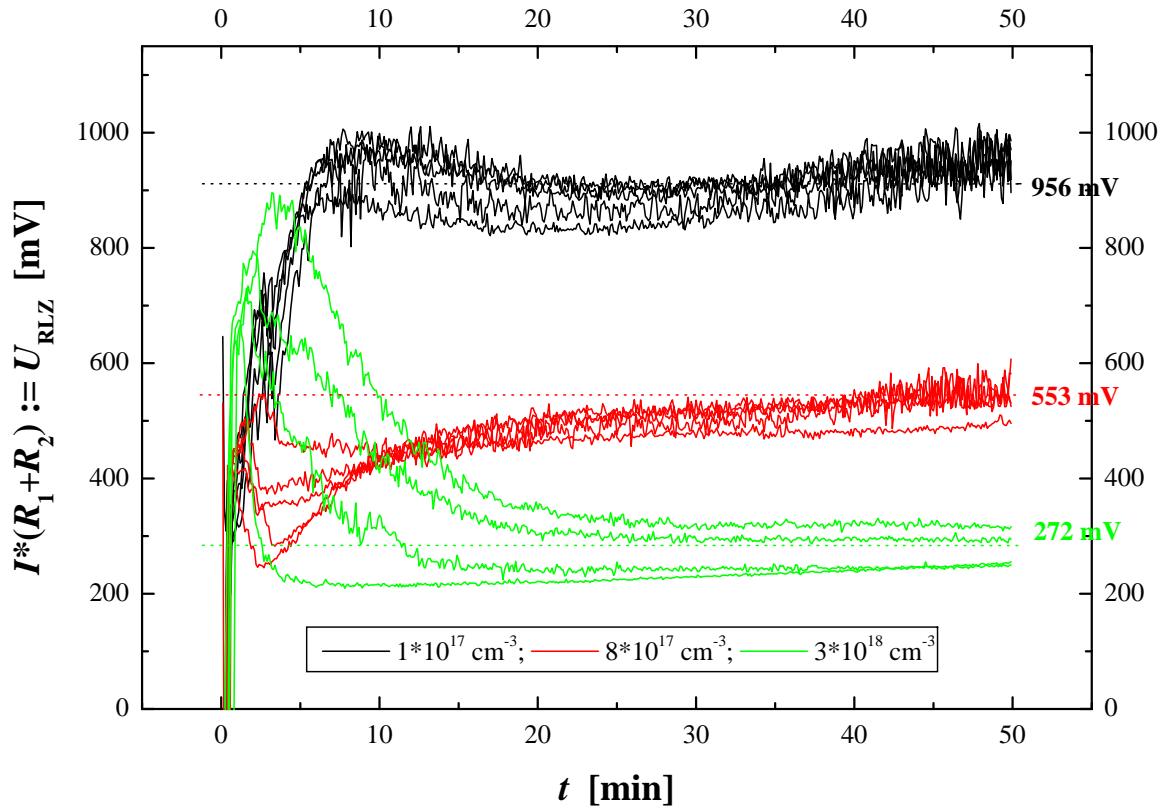


Abbildung 4.18 – Summe der Widerstände R_1 und R_2 multipliziert mit dem globalen Strom I . Schwarz: $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, rot: $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und grün: $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die verschiedenen Kurven repräsentieren verschiedene Ätzspannungen im Bereich des idealen Porenwachstums.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Meßwerte für U_{RLZ} benutzt, um mittels Gleichung 2.6 und 2.9 die Weite der Raumladungszone für die in Kapitel 2.2.1 beschriebene planare, respektive halbkugelförmige Geometrie der Porenspitzen zu berechnen. Mit den Werten $U_{RLZ} = 956 \text{ mV}$ für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $U_{RLZ} = 553 \text{ mV}$ für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $U_{RLZ} = 272 \text{ mV}$ für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergeben sich die in Tabelle 4.1 dargestellten Werte für die doppelte Weite der Raumladungszone $2 \cdot d_{RLZ}$. Die doppelte Weite ist aufgetragen, da für elektrochemisch geätzte, zylindrische Poren im allgemeinen angenommen wird, daß der minimale Abstand zweier Poren durch $2 \cdot d_{RLZ}$ gegeben ist, da jede Porenwand zwei Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte darstellt, an denen sich jeweils eine Raumladungszone ausbildet. Da sich diese beiden Raumladungszonen nicht überlagern können, definiert $2 \cdot d_{RLZ}$ folglich den minimalen Abstand zwischen zwei Poren. Eine Überprüfung der

errechneten Raumladungszonenweite liefert somit der Vergleich mit der Porenwanddicke d_{Wand} , welche aus REM-Aufnahmen, wie jene in Abbildung 4.4 gezeigten, leicht ermittelt werden kann. Tabelle 4.1 zeigt die ermittelten Werte für d_{Wand} . Diese stimmen gut mit den errechneten Werten für $2 \cdot d_{\text{RLZ}}$ überein, die charakteristische Abhängigkeit von der Dotierung N_{D} ist ebenfalls gegeben.

$N_{\text{D}}/\text{cm}^{-3}$	$d_{\text{Wand}}/\text{nm}$	$2 \cdot d_{\text{RLZ}}/\text{nm}^*$	$2 \cdot d_{\text{RLZ}}/\text{nm}^{**}$
$1 \cdot 10^{17}$	148	230	168
$8 \cdot 10^{17}$	94	62	55
$3 \cdot 10^{18}$	27	22	21

Tabelle 4.1 – Errechnete Werte für die doppelte Raumladungszonenweite $2 \cdot d_{\text{RLZ}}$: * Planare Geometrie, ** Halbkugelgeometrie. Die Werte stimmen gut mit der Porenwanddicke d_{Wand} überein.

Mit den Gleichungen 2.7 und 2.11 läßt sich analog die Kapazität C_{RLZ} der Raumladungszone für planare, respektive halbkugelförmige Geometrie der Porenspitzen berechnen, dabei werden erneut die aus Abbildung 4.18 ermittelten Werte für U_{RLZ} verwendet. Da die Kapazität eine extensive Größe ist, muß zusätzlich noch die absolute Fläche aller Porenspitzen mit berücksichtigt werden. Hierzu wird eine hexagonal dicht-gepackte Anordnung der Poren angenommen, wie in Anhang A dargestellt. Die relative Porenspitzenfläche ergibt sich dann aus Gleichung A.1 für planare Geometrie und aus Gleichung A.2 für halbkugelförmige Geometrie und läßt sich mit Kenntnis der Probenfläche ($A = 0,25 \text{ cm}^2$) in eine absolute Fläche umrechnen. Für die Berechnung der relativen Fläche wurden ein Porendurchmesser von $w_{\text{pore}} = 130 \text{ nm}$ und die in Tabelle 4.1 angegebene Wanddicke d_{Wand} angenommen.

In Abbildung 4.19 sind die theoretisch berechneten Werte für C_{RLZ} und die Meßdaten für C_1 aus der FFT-IS aufgetragen. Für C_1 wurde dabei jeweils der konstante Wert für Ätzzeiten größer 10 Minuten angegeben. Es ist zu erkennen, daß die gemessenen Werte für C_1 aus der FFT-IS immer zwischen den Theoriewerten für die planare und halbkugelförmige Geometrie liegen. Ferner liegen die Werte bei der niedrigsten Dotierung sehr nah am Wert für die halbkugelförmige Geometrie und bewegen sich mit steigender Dotierung hin zu den Werten für die planare Geometrie. Diese Tendenz spiegelt die Form der Porenspitzen wider, welche in einer starken Vergrößerung in Abbildung 4.20 für die drei verwendeten Dotierungen zu sehen ist. Die Form ist nahezu halbkugelförmig für die niedrigste Dotierung und flacht mit zunehmender Dotierung immer mehr ab. Diese Ergebnisse sind ein starker Indikator, daß die ursprüngliche Hypothese, daß Halbkreis 1 die Raumladungszone repräsentiert, richtig ist.

Die Lösung der Poisson-Gleichung liefert zudem die elektrische Feldstärke an den Porenspitzen. Diese ist in den Gleichungen 2.4 und 2.10 für die planare, respektive halbkugelförmige Geometrie der Porenspitzen angegeben. Unter Verwendung der bekannten Werte für U_{RLZ} ergeben sich die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte für die elektrische Feldstärke E_{RLZ} an den Porenspitzen. Zusätzlich sind in Tabelle 4.2 die theoretisch berechneten Werte der maximalen Feldstärke für den Avalanche-Durchbruch E_{m} angegeben. Die angegebenen Werte sind nach Formel 2.16 mit $\epsilon_{\text{InP}} = 12,5$ berechnet worden und beziehen sich auf einen planaren, abrupten InP pn-Kontakt. Diese Daten stellen den besten verfügbaren Vergleich dar, da die Durchbruchfeldstärke für den InP-HCl-Kontakt nicht

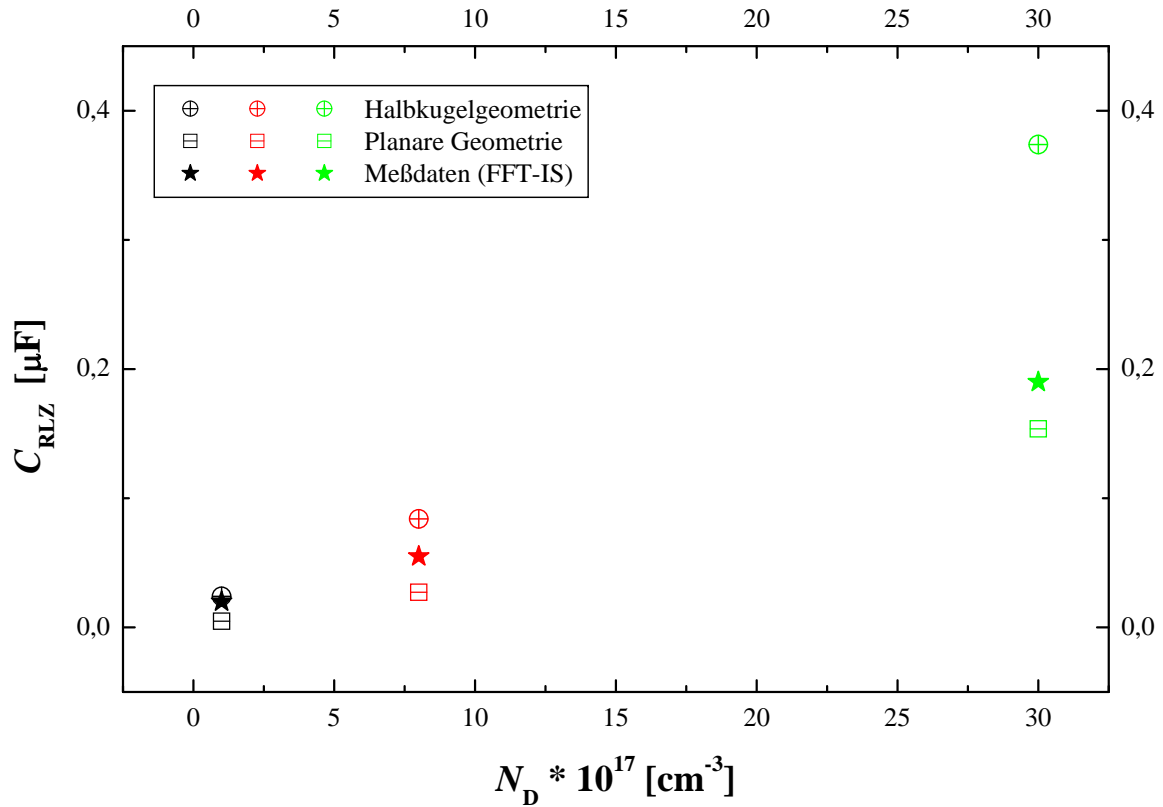


Abbildung 4.19 – Kapazität der Raumladungszone an den Porenspitzen C_{RLZ} . Der Meßwert aus der FFT-IS (Sterne) liegt immer zwischen den theoretisch berechneten Werten für eine planare Geometrie (Kästchen) sowie für eine Halbkugelgeometrie (Kreise) der Porenspitzen.

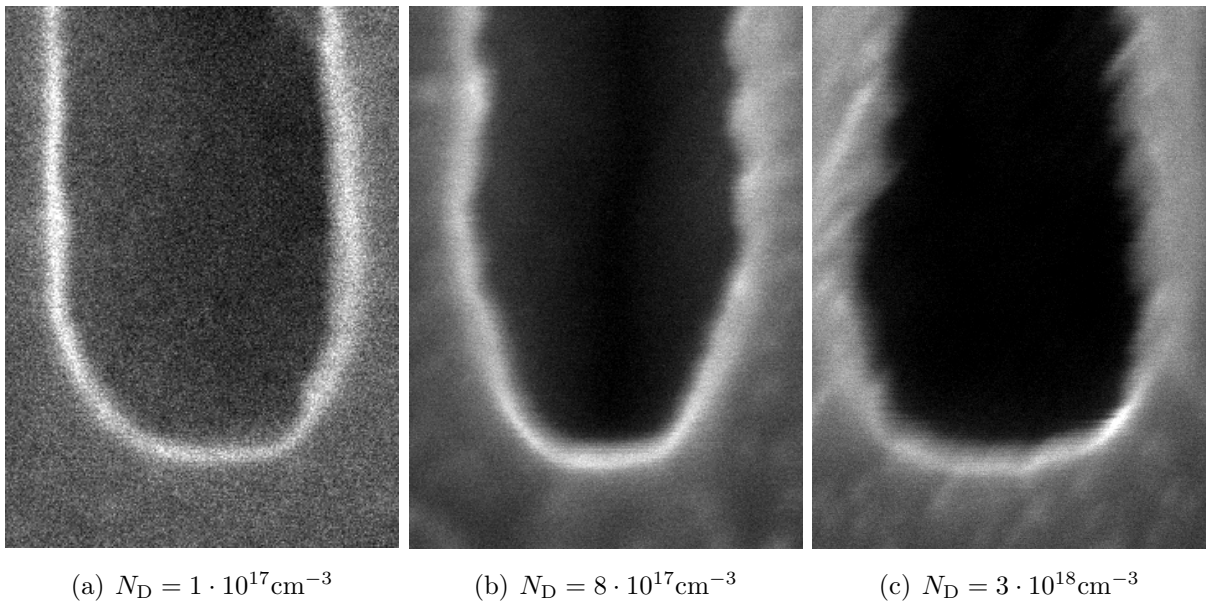


Abbildung 4.20 – REM-Aufnahmen der Porenspitzen für verschiedene Dotierungen N_D . Der Porendurchmesser liegt bei 130 nm für alle drei Fälle. Die Spitzenform ist halbkugelförmig für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und wird flacher mit zunehmender Dotierung.

bekannt ist. Aus. Die resultierenden Werte liegen für beide Feldstärken in der gleichen Größenordnung, E_m ist dabei jeweils um etwa einen Faktor von 1,8 größer als E_{RLZ} .

N_D/cm^{-3}	U_{RLZ}/mV	E_{RLZ}/Vcm^{-1}	E_m/Vcm^{-1}
$1 \cdot 10^{17}$	956	350000	648000
$8 \cdot 10^{17}$	553	470000	840000
$3 \cdot 10^{18}$	272	540000	991000

Tabelle 4.2 – Elektrische Feldstärke an den Porenspitzen. U_{RLZ} ist der Spannungsabfall in der Raumladungszone, mit dem die Feldstärke E_{RLZ} in der Raumladungszone berechnet wurde. Die minimale Feldstärke des Avalanche-Durchbruchs E_m für einen planaren, abrupten InP pn-Kontakt ist als Vergleich gegeben.

4.5.2 Halbkreis 2: R_2 , σ und τ_2

Der zweite Halbkreis ist ein „negativer“ Halbkreis, der differentielle Widerstand R_2 besitzt ein negatives Vorzeichen. Ferner wurde in Kapitel 4.5.1 gezeigt, daß eine konstante Spannung U_{RLZ} über den durch die Halbkreise 1 und 2 repräsentierten Prozessen abfällt; Prozeß 1 konnte dabei der Raumladungszone an den Porenspitzen zugeordnet werden.

Beide Phänomene lassen sich konsistent dadurch erklären, daß es sich bei dem durch Halbkreis 2 repräsentierten Prozeß um den Avalanche-Durchbruch in der Raumladungszone an den Porenspitzen handelt. Diese Interpretation erklärt konsistent, warum die Spannung U_{RLZ} über Prozesse 1 und 2 konstant ist, und nicht ausschließlich über Prozeß 1, da die Zone des Avalanche-Durchbruchs am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt an den Porenspitzen lokalisiert und zumeist wesentlich kleiner ist als die Raumladungszone selbst. In Kapitel 2.3.1 wurde zudem bereits ausführlich erläutert, daß der Avalanche-Durchbruch üblicherweise einen negativen differentiellen Widerstand aufweist, welcher oft durch ein RC-Glied mit negativem R beschrieben werden kann.

Das in dieser Arbeit benutzte Fit-Modell (Gleichung 2.32) beschreibt den (gestauchten) Halbkreis 2 nicht durch ein klassisches RC-Glied, sondern durch einen Widerstand parallel zu einer Warburg-Impedanz. Der Unterschied zwischen der Impedanz des Warburg Elements und der Kapazität C ist dabei ausschließlich durch den Exponenten 0,5 gegeben, was mathematisch eine Stauchung des Halbkreises darstellt. Der Grund dafür, daß die Modellierung des Avalanche-Durchbruchs in diesem Fall nur mit dem Warburg-Element möglich ist, kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen repräsentiert die Stauchung des Halbkreises nicht anderes als eine Verschiebung der Phase der komplexen Impedanz von -90° in Richtung 0° . Diese Verschiebung kann theoretisch aus der speziellen Geometrie des Kontakts und der entsprechenden Avalanche-Zone resultieren, wie in Kapitel 2.3.1 erläutert wurde. Eine alternative Interpretation wäre, daß der Avalanche-Effekt schneller Minoritätsladungsträger liefert, als diese von der Chemie in den Porenspitzen konsumiert werden können, so daß sich überschüssige Minoritäten in der Raumladungszone an den Porenspitzen befinden, welche eine Zeitlang durch die Raumladungszonen an den Porenspitzen diffundieren, bis sie durch die elektrochemische Reaktion an den Porenspitzen konsumiert werden. Das dieser Diffusionsprozeß durch eine Warburg-Impedanz beschrieben werden könnte, liegt dann nahe.

Wie in Tabelle 4.2 dargestellt, stimmen die Werte für die elektrische Feldstärke in der Raumladungszone (und somit auch der Avalanche-Zone) zudem gut mit den theoretisch berechneten Werten für die minimale Feldstärke des Avalanche-Durchbruchs überein, was ein weiterer starker Indikator für die Validität der Interpretation des Prozeß 2 als Impedanz des Avalanche-Durchbruchs ist.

4.5.3 Halbkreis 3: R_3 , C_3 und τ_3

Der zeitliche Verlauf der zu Prozeß 3 gehörenden Fitparameter R_3 , C_3 und τ_3 zeichnet sich dadurch aus, daß in den ersten 5 Minuten der Experimente eine signifikante Änderung der Parameter erfolgt, diese sich anschließend hingegen nicht oder nur geringfügig verändern. Nach 5 Minuten liegt eine Porenlänge im Bereich von 100 μm vor, eine weitere Verlängerung der Poren hat somit keinen (bzw. nur sehr geringen) Einfluß auf Prozeß 3. Insbesondere die Zeitkonstante τ_3 zeichnet sich durch einen nahezu konstanten Wert aus, welcher weder signifikant von der externen Ätzspannung, noch von der Dotierung des InP abhängt.

Ein weiteres Charakteristikum ist die starke Abhängigkeit der Kapazität C_3 von den experimentellen Parametern. Der Absolutwert liegt im hohen μF -Bereich und steigt mit zunehmender Dotierung des InP. Zudem besteht eine starke Abhängigkeit von der Ätzspannung; die Kapazität steigt mit zunehmender Ätzspannung. Abbildung 4.21 faßt diese Charakteristika zusammen. Gezeigt ist die Kapazität C_3^* als Funktion der Spannung U_3 . C_3^* stellt die Kapazität C_3 bezogen auf die Porenspitzenoberfläche dar und stellt somit eine intensive Größe dar, was eine sinnvolle Einordnung der Größenordnung der spezifischen Kapazität ermöglicht. Gezeigt ist hierbei der jeweilige Meßwert zum Zeitpunkt $t = 50$ min. Die Spannung U_3 ist definiert als Differenz von externer Ätzspannung und der über den Prozessen 1 und 2 abfallenden konstanten (und dotierungsabhängigen) Spannung U_{RLZ} . Wie durch die Linien angedeutet, lassen sich die Meßdaten (Kästchen) sehr gut durch eine exponentielle Funktion der Form

$$C_3^* = C_0 + A_1 \exp\left(\frac{U_3}{U_0}\right) \quad (4.4)$$

approximieren, mit den Fitparametern C_0 , A_1 und U_0 .

Die vorliegenden Daten lassen sich konsistent dadurch erklären, daß es sich bei Prozeß 3 um den Spannungsabfall im Elektrolyten nahe des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts, also in der Gouy-Schicht (siehe Kapitel 2.2.3) handelt. Um die Kapazität der Gouy-Schicht nach Gleichung 2.19 berechnen zu können, benötigt man Kenntnis über die in der Gouy-Schicht abfallende Spannung U_{GC} sowie die Elektrolyt-Konzentration C^* , beide Größen sind jedoch nicht direkt bekannt. Da während des Ätzens relativ große Ströme fließen, wird sich durch den Verbrauch von Edukten an den Porenspitzen dort eine Elektrolytkonzentration einstellen, welche kleiner als die „Bulk“-Elektrolytkonzentration und somit nicht direkt bekannt ist. Die Spannung über der Gouy-Schicht ist ebenfalls nicht bekannt, da durch die verringerte Elektrolytkonzentration in den Poren die ohmschen Verluste in selbigen signifikant werden. Somit ist anzunehmen, daß U_{GC} deutlich kleiner ist als U_3 .

Nichtsdestoweniger liegen die Kapazitätswerte in einer Größenordnung, welche für die Gouy-Schicht sinnvoll ist. Ebenfalls ist die Zunahme der Kapazität mit steigender Spannung zu erwarten. Darüberhinaus läßt sich die Dotierungsabhängigkeit der Kapazität dadurch erklären, daß die geringeren externen Spannungen bei höheren Dotierungen zu

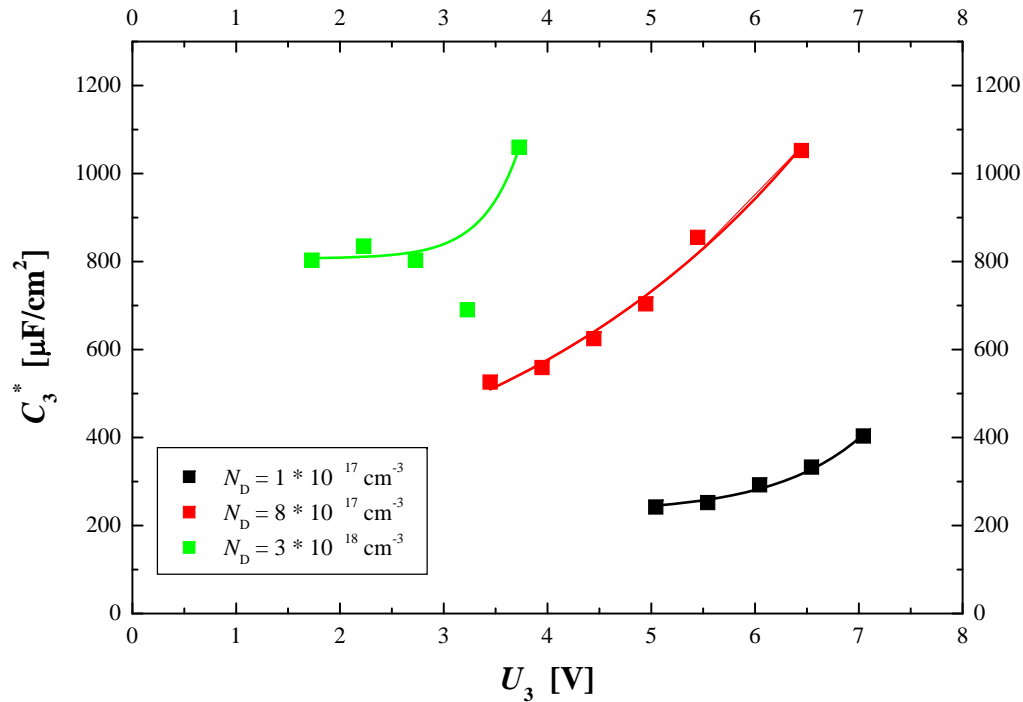


Abbildung 4.21 – Kapazität C_3^* als Funktion der Spannung U_3 . Die Meßdaten (Kästchen) lassen sich gut durch ein Exponentialgesetz (Linien) beschreiben.

kleineren Verringerungen der Elektrolytkonzentration führen, so daß die Kapazität mit steigender Dotierung zunimmt. Da die Kapazität des Elektrolyten nahe der Grenzfläche üblicherweise als Serienschaltung von Helmholtz-Kapazität und der Kapazität der Gouy-Schicht betrachtet werden kann (Gleichung 2.19), wird die jeweils kleinere Kapazität diese Serienschaltung dominieren. Dies ist in der Regel die Helmholtz-Kapazität, welche für Halbleiter-Elektroden im Gleichgewicht üblicherweise im Bereich von $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegt [120]. Die hohen Absolutwerte von C_3^* deuten folglich darauf hin, daß an den Porenspitzen keine Helmholtzschicht, oder in anderen Worten „Passivierung“, vorliegt.

Limitierend für Prozeß 3 ist die Zeitkonstante τ_3 , welche eine Erhaltungsgröße des Prozesses darstellt und sich auf etwa 10 ms einstellt. Unter vorliegender externer Spannung stellen sich ein Konzentrationsprofil im Elektrolyten ein, welches zu der beschriebenen Kapazität C_3 und dem Widerstand R_3 führt.

Kapitel 5

Crysto-Poren

5.1 Allgemeiner Versuchsablauf

Alle Experimente wurden bei $T = 20^\circ \text{C}$ durchgeführt. Zu Beginn eines jeden Experiments wurde ein kurzer ($\approx 1 \text{ s}$) hoher Spannungspuls aufgeprägt, welcher die Nukleation der Poren erheblich homogenisierte. Der Puls betrug dabei 15 V für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 10 V für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und 6 V für $N_{\text{D}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Die Ätzung der Crysto-Poren erfolgte im galvanostatischen Modus, d.h. unter konstanter Stromdichte j , typischerweise im Bereich von $0,2 \text{ mA/cm}^2$ bis 10 mA/cm^2 . Bei höheren Stromdichten liegt schon nach kurzer Zeit kein ideales Crysto-Poren-Wachstum mehr vor, es erfolgt ein Umschlag in Richtung des Wachstumsmodus der Currentline-Poren.

5.2 Ergebnisse der Ätzexperimente

Wie die im folgenden beschriebenen Ergebnisse zeigen werden, hängt das Crysto-Poren-Wachstum von mehreren Parametern gleichzeitig ab, welche sich zudem teilweise gegenseitig beeinflussen. Dies macht die Präsentation der Ergebnisse in einer logisch aufeinander aufbauenden Struktur unmöglich. Daher werden in den nächsten Unterkapiteln zum Teil redundante Ergebnisse präsentiert, um die Abhängigkeiten klar präsentieren zu können.

5.2.1 Abhängigkeit von der Dotierung N_{D}

Die Dotierung der InP-Proben hat einen entscheidenden Einfluß auf die entstehenden Crysto-Poren-Strukturen. Abbildung 5.1 zeigt hierfür ein charakteristisches Beispiel. Zu sehen sind Crysto-Poren, welche unter identischen Bedingungen ($j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$) auf Proben mit den drei verwendeten Dotierungen geätzt wurden.

In Abbildung 5.1 (a) ist eine Querschnittsansicht der Crysto-Porenstruktur in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. Zu oberst befindet sich eine etwa $5 \mu\text{m}$ dicke Nukleationsschicht, welche durch den kurzen Nukleationspuls entstanden ist. Darunter ist die Crysto-Poren-Schicht zu sehen. In (b) ist eine Ansicht der Crysto-Poren aus (a) unter höherer Vergrößerung zu sehen. Zu erkennen sind die dreieckigen Durchstoßpunkte mit nach oben zeigender Spitze und somit die $(1\bar{1}0)$ -Ebene (siehe Kapitel 2.4.4). Demnach handelt es sich bei den linienförmigen Poren um nach unten wachsende Crysto-Poren. Analog zu den Ergebnissen für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sind in (c) und (d) die Ergebnisse

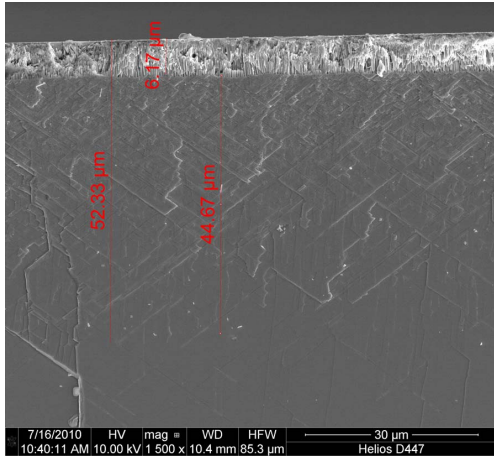
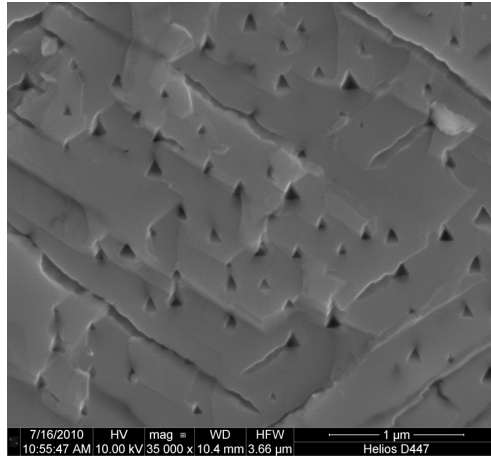
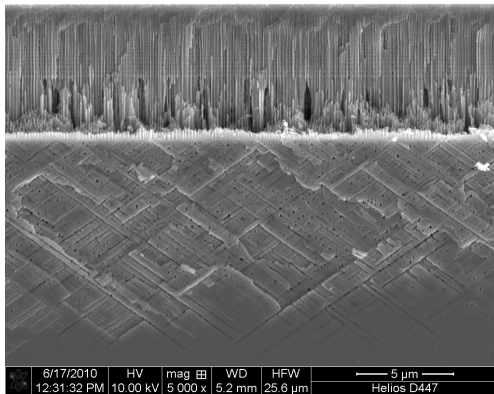
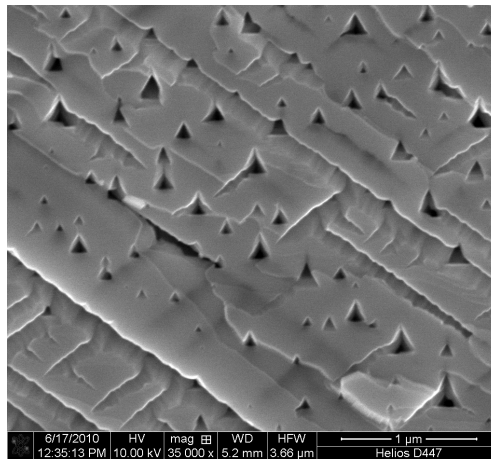
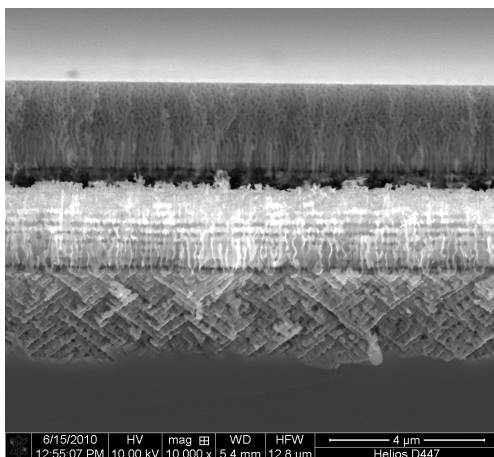
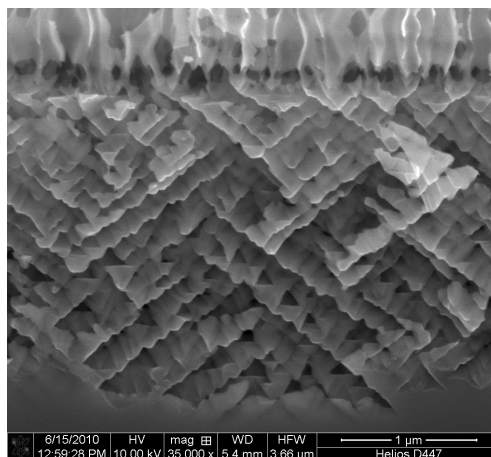
(a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (b) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (c) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (d) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (e) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (f) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

Abbildung 5.1 – Crysto-Poren-Morphologie für Experimente mit $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedenen Dotierungen. (a) Crysto-Poren-Struktur für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, in (b) ist eine vergrößerte Ansicht dargestellt. Analog sind in (c) und (d) die Crysto-Poren-Struktur für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und in (e) und (f) für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. Zu sehen ist jeweils die $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und in (e) und (f) für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Crysto-Poren-Schicht mit steigender Dotierung eine geringere Tiefe besitzt. Der Porendurchmesser wird zudem größer. Darüberhinaus sind die Crysto-Poren mit zunehmender Dotierung dichter gepackt, der minimale Abstand zwischen zwei Poren nimmt drastisch ab. Bei der höchsten Dotierung sind die Porenwände auch nicht mehr glatt, sondern stark gezackt, so daß die nach unten wachsenden Crysto-Poren nicht sehr leicht zu identifizieren sind.

5.2.2 Abhängigkeit von der Stromdichte

Porenmorphologie

Um den Einfluß der konstanten Stromdichte zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlicher Stromdichte j und einer Dauer von jeweils 30 Minuten durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt die resultierenden Porenstrukturen für Experimente mit Proben der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und Stromdichten von (a), (b) 1 mA/cm^2 , (c), (d) 6 mA/cm^2 und (e), (f) 10 mA/cm^2 . Gezeigt ist jeweils die $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Zu sehen sind jeweils sehr homogene Crysto-Poren-Strukturen unterhalb der etwa $6 \mu\text{m}$ dicken Nukleationsschicht. Ein Vergleich der Ergebnisse läßt erkennen, daß die Porentiefe mit steigender Stromdichte ebenfalls zunimmt. Der Porendurchmesser und der minimale Porenabstand sind nahezu unabhängig von der Stromdichte. Die Porendichte erhöht sich leicht mit zunehmender Stromdichte.

In Abbildung 5.2 (e) ist ferner zu erkennen, daß ideales Crysto-Poren-Wachstum, abzüglich der Nukleationsschicht, nur bis zu einer Tiefe von etwa $18 \mu\text{m}$ stattfindet. Unterhalb dieser Tiefe sind Poren geätzt worden, welche nicht mehr die Charakteristika von Crysto-Poren, wie kristallographische Wände und Spitzen, aufweisen. Der Porenquerschnitt ist nicht mehr dreieckig, sondern rund. Die spezifischen Wachstumsrichtungen der Crysto-Poren sind auch nicht mehr eindeutig zu erkennen. Diese Poren weisen einige Charakteristika der Currentline-Poren auf und bilden somit eine Zwischenform zwischen Currentline- und Crysto-Poren, welche im folgenden als „Currysto“-Poren (Currystos) bezeichnet wird. Die Tiefe, bei der der Umschlag erfolgt, abzüglich der Nukleationsschichtdicke, wird im weiteren Verlauf als Umschlagtiefe d_{trans} bezeichnet. Abbildung 5.2 (f) zeigt eine vergrößerte Ansicht der Currysto-Poren-Schicht aus (e). Es ist zu sehen, daß die Poren oft radialsymmetrisch wachsen. Der Porendurchmesser ist nicht konstant, sondern wird nach etwa $10 \mu\text{m}$ größer und nach weiteren $8 \mu\text{m}$ wieder kleiner. Die Porenfront ist nicht gerade, sondern wellig, als Resultat des lokalen radialsymmetrischen Wachstums.

Für die beiden nicht gezeigten Dotierungen ergeben sich analoge Ergebnisse, diese sind in Anhang B.1 dargestellt.

Ätzspannung

In den beschriebenen Experimenten wurde die in Abbildung 5.3 dargestellte Ätzspannung U gemessen. Abbildung 5.3 (a) zeigt die Ätzspannung für verschiedene Stromdichten für Proben mit $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) zeigt die gleichen Daten ohne die höchsten Stromdichten zur besseren Ansicht des Spannungsverlaufs bei den niedrigen Stromdichten.

Die Spannung für die höchste Stromdichte ($j = 8 \text{ mA/cm}^2$) fällt zunächst monoton ab, nach etwa 2 Minuten steigt sie sprunghaft an und steigt bis $t = 20$ Minuten nahezu linear an. Dort steigt sie erneut steil an und fällt sprunghaft ab, durchläuft ein Minimum und

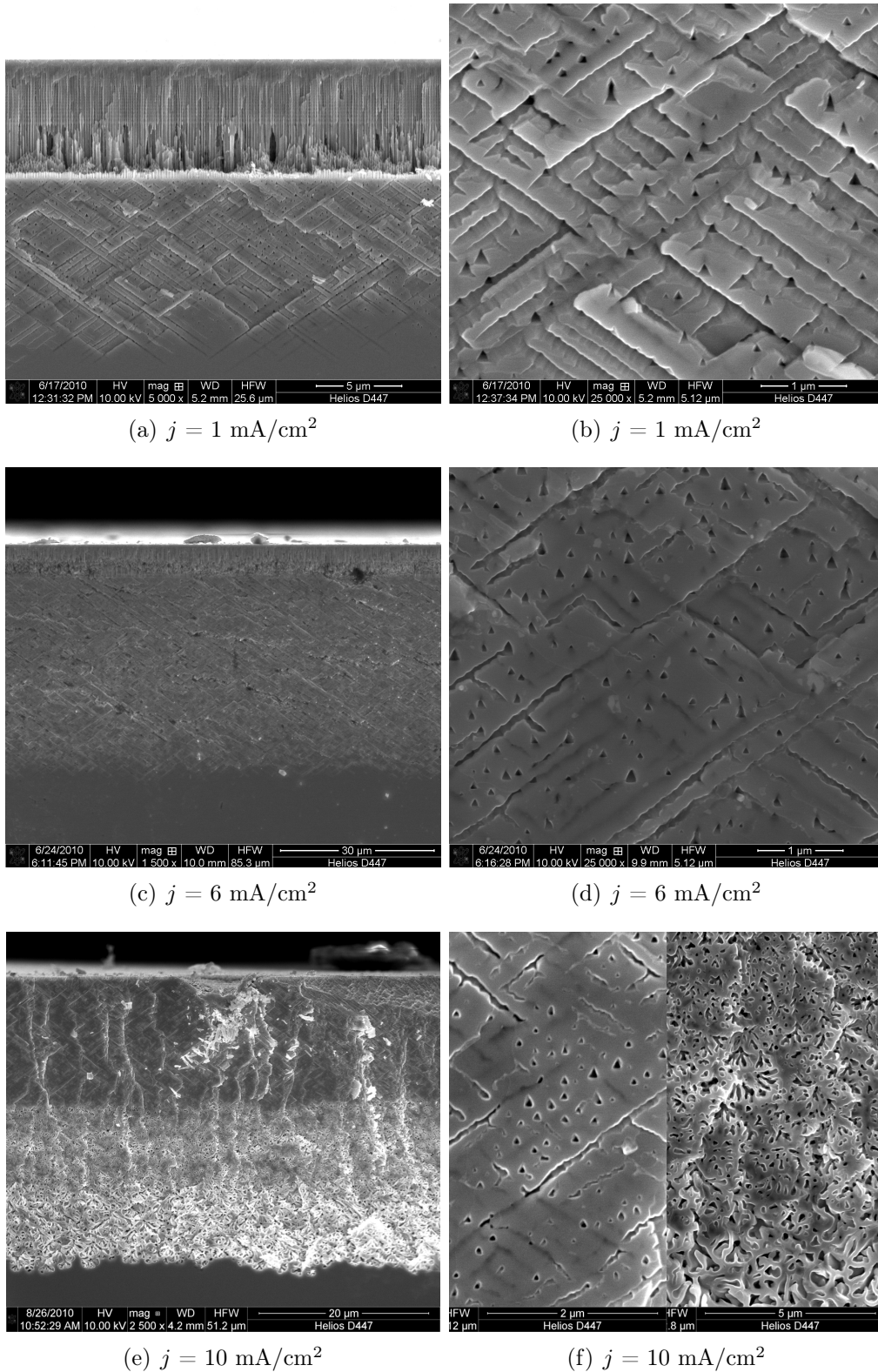


Abbildung 5.2 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten. $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a) $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, (b) zeigt eine vergrößerte Ansicht. (c) und (d) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$. (e) und (f) $j = 10 \text{ mA/cm}^2$. In (f) ist eine vergrößerte Ansicht der Crysto-Poren sowie der Currysto-Poren, welche für hohe Stromdichten entstehen, in Form einer Collage gezeigt. Gezeigt ist jeweils die $(1\bar{1}0)$ -Ebene.

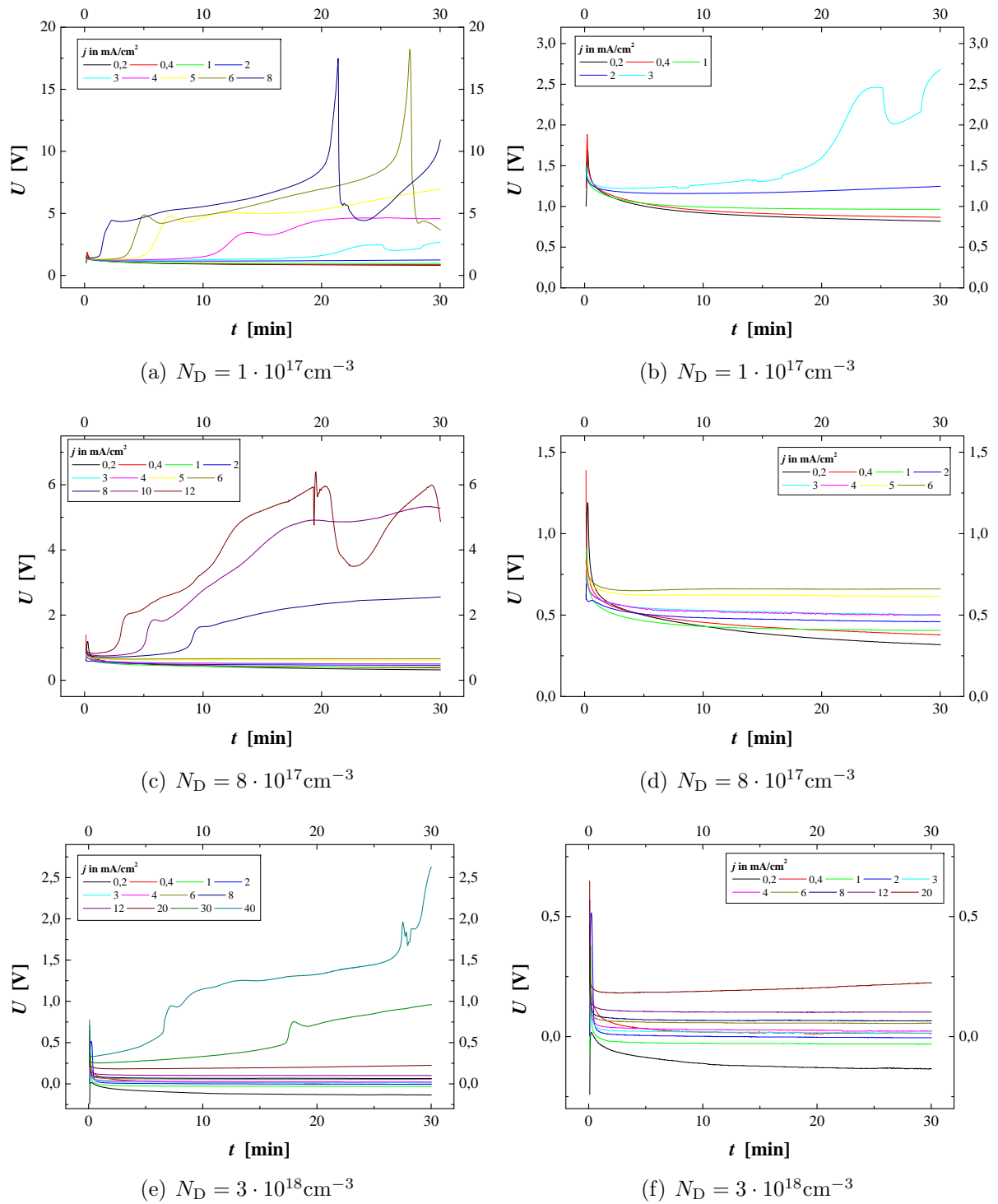


Abbildung 5.3 – Zeitlicher Verlauf der Ätzspannung für verschiedene galvanostatische Experimente. Die Ätzzeit betrug jeweils 30 Minuten. (a) Kurven für Proben der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, (b) Darstellung der Kurven aus (a) ohne die Kurven mit höchsten Stromdichten zur besseren Veranschaulichung. Analog hierzu (c) und (d) für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und (e) und (f) für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Die verwendeten Stromdichten sind jeweils in der Legende notiert.

steigt anschließend wieder an. Für geringere Stromdichten ist dieser charakteristische Kurvenverlauf ebenfalls zu beobachten, die Kurven sind allerdings auf der Zeitachse gestreckt, so daß zum Teil charakteristische Details des Kurvenverlaufs, wie der erste oder zweite steile Anstieg, aufgrund der limitierten Ätzzeit (noch) nicht auftreten. In Experimenten mit längeren Ätzzeiten treten diese Charakteristika wieder auf. Zudem ist in Abbildung 5.3 zu sehen, daß der Absolutwert der Ätzspannung mit zunehmender Stromdichte leicht ansteigt.

In der ersten Phase der Experimente, in welcher die Kurven monoton abfallen, tritt ideales Crysto-Poren-Wachstum auf. Der erste Anstieg koinzidiert mit dem Umschlag in Richtung des Currentline-Poren-Wachstumsmodus, Currystos beginnen zu wachsen, wie in Abbildung 5.2 (e), (f) zu sehen ist. Zum Zeitpunkt des zweiten Anstiegs entsteht dann eine Currysto-Schicht mit erhöhtem Porendurchmesser.

Analog zu den in Abbildung 5.3 (a) und (b) dargestellten Spannungsverläufen für die Experimente mit $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sind in (c) und (d) die Spannungsverläufe für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und in (e) und (f) für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. Der charakteristische Verlauf der Ätzspannung ist für diese Dotierungen ebenfalls zu erkennen. Der Absolutwert der Ätzspannung sinkt dabei mit zunehmender Dotierung. Ferner ist zu erkennen, daß der Umschlag in Richtung des Currentline-Poren-Wachstums mit zunehmender Dotierung erst zu einem späteren Zeitpunkt, bzw. bei höheren Stromdichten erfolgt.

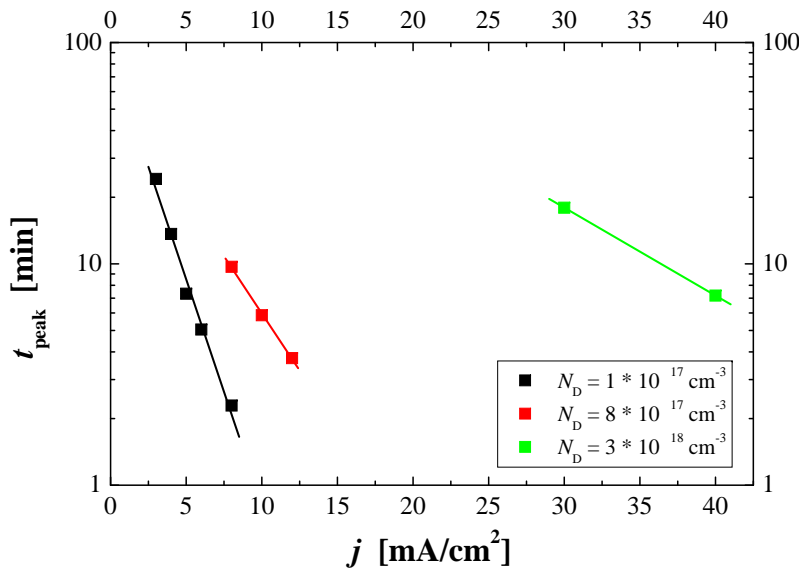


Abbildung 5.4 – Abhängigkeit des ersten Peaks in der Spannungskurve von der Stromdichte.

Um die Streckung der Spannungskurven mit abnehmender Stromdichte genauer zu untersuchen, wurde in Abbildung 5.4 der Zeitpunkt des ersten Peaks in den Spannungskurven (t_{peak}) über der jeweiligen Stromdichte j für die drei untersuchten Dotierungen aufgetragen. In der vorliegenden halblogarithmischen Auftragung lassen sich die gemessenen Daten sehr gut mit einer linearen Funktion approximieren, es ergibt sich somit für den Streckungsfaktor

$$t_{\text{peak}} = \exp(n - mj), \quad (5.1)$$

mit dem dimensionslosen Fitparameter n und m in cm^2/mA . Die Einheit von t_{peak} ist min.

Porentiefe und Porendurchmesser

Die Porentiefe d_{pore} der Crysto-Poren wurde aus REM-Aufnahmen für die beschriebenen Experimente ermittelt. Die Porentiefe bezeichnet dabei immer die maximale Porentiefe gemessen senkrecht zur Oberfläche. Abbildung 5.5 (a) zeigt d_{pore} für die drei verwendeten Dotierungen und für verschiedene Stromdichten. Dargestellt sind nur Experimente, in denen über die gesamte Dauer ideales Crysto-Poren-Wachstum auftrat und somit kein Umschlag erfolgte. Es ist zu erkennen, daß die Porentiefe linear mit der Stromdichte ansteigt, wie durch die Geraden angedeutet. Mit zunehmender Dotierung sinkt sowohl der Absolutwert der Meßwerte als auch die Steigung der Geraden.

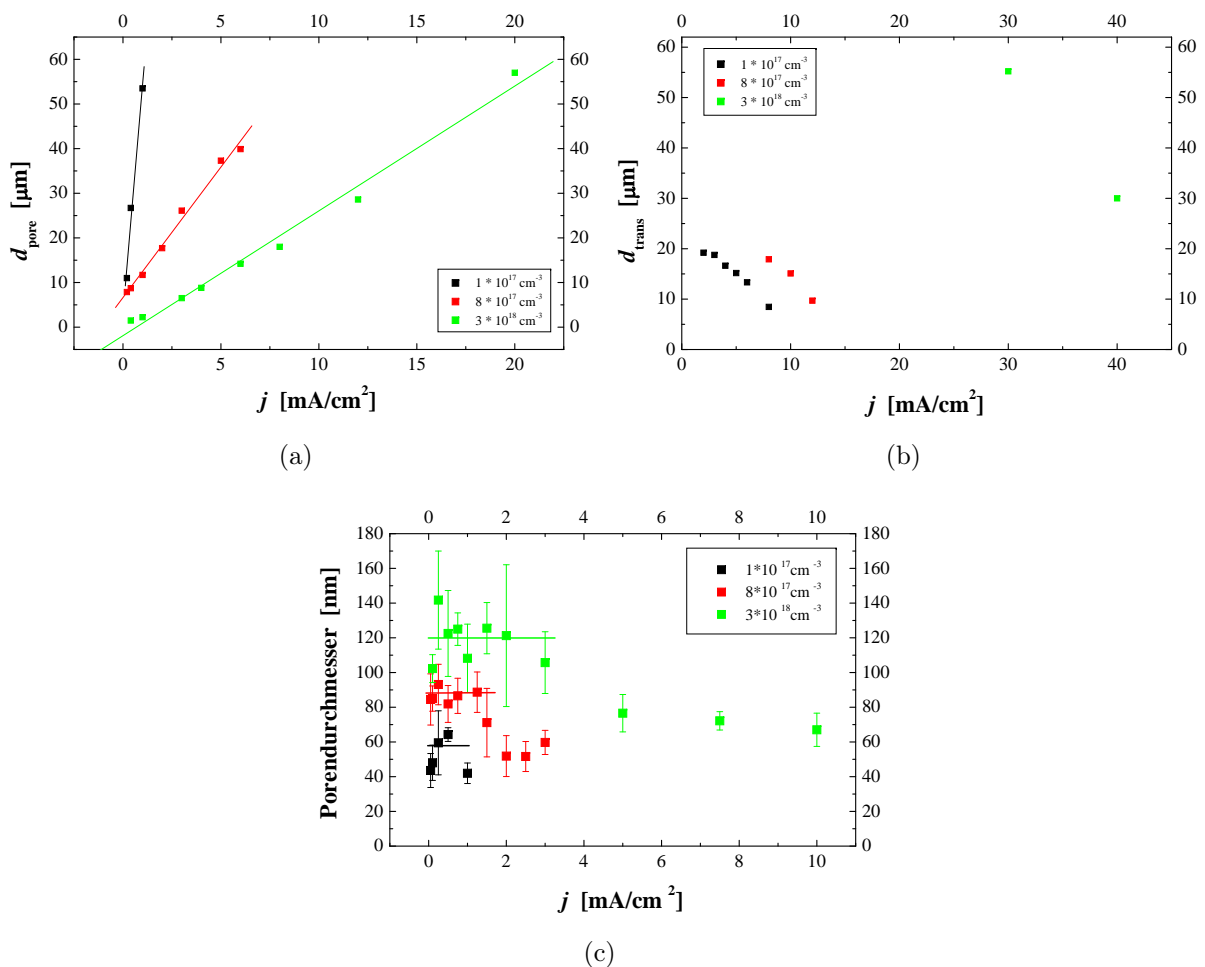


Abbildung 5.5 – (a) Porentiefe der Crysto-Poren (ohne Nukleationsschicht) in Abhängigkeit der Stromdichte nach 30 Minuten. (b) Schichtdicke der Crysto-Poren (ohne Nukleationsschicht), bei der der Umschlag zu Currysto-Poren erfolgt, in Abhängigkeit der Stromdichte. (c) Porendurchmesser der Crysto-Poren in Abhängigkeit der Stromdichte für die drei verwendeten Dotierungen. Der Durchmesser ist nahezu konstant, für zu hohe Stromdichten tritt kein ideales Crysto-Poren-Wachstum über die gesamte Zeit des Experiments auf und die Durchmesser sind kleiner.

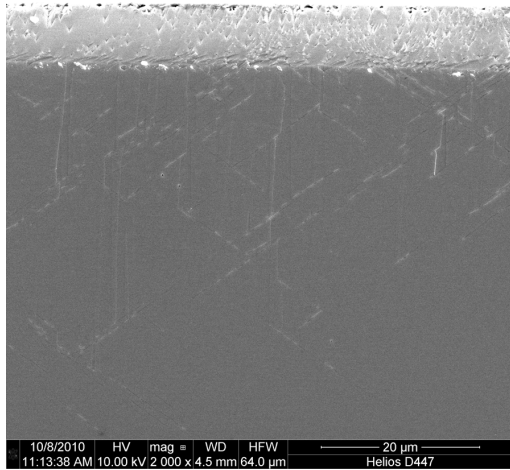
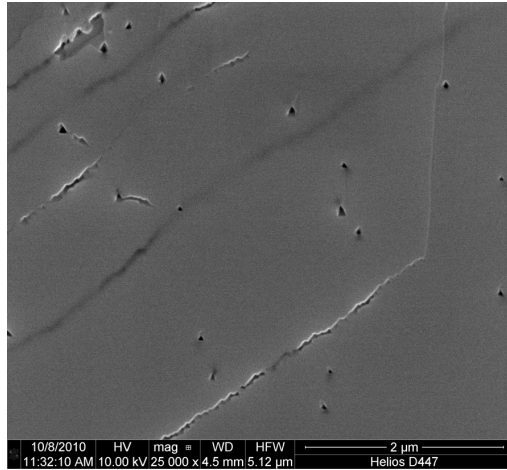
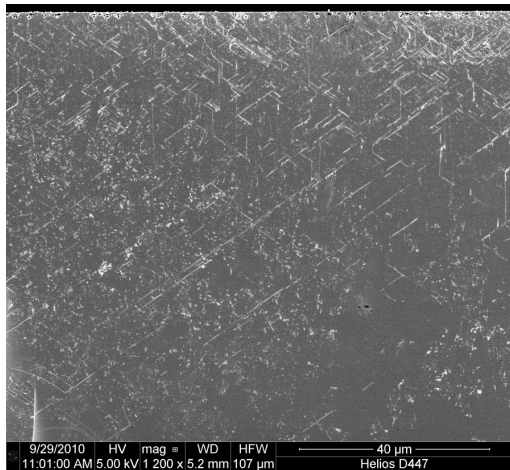
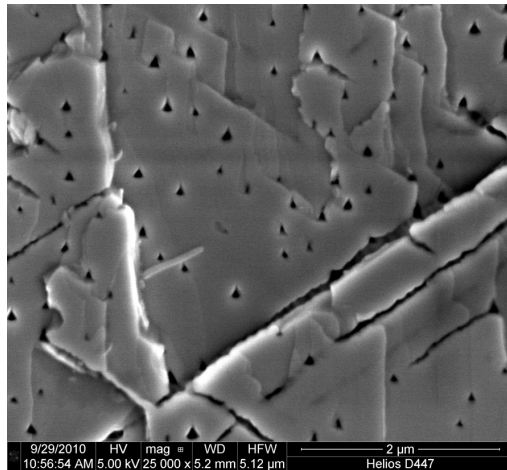
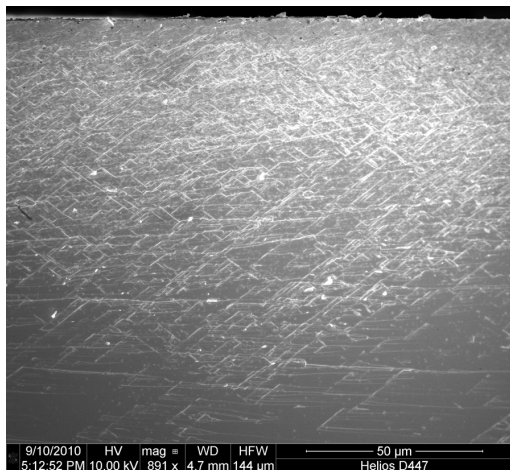
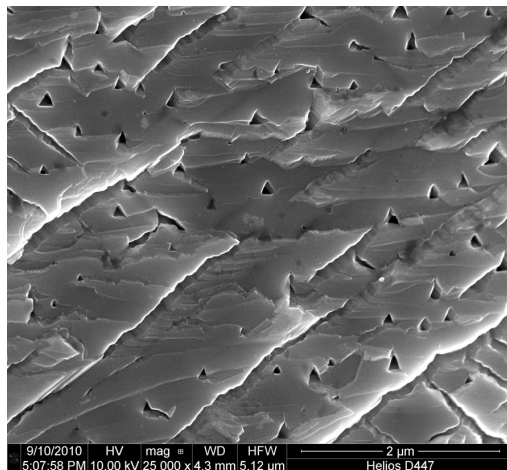
(a) $t = 20$ min(b) $t = 20$ min(c) $t = 120$ min(d) $t = 120$ min(e) $t = 360$ min(f) $t = 360$ min

Abbildung 5.6 – Zeitliche Entwicklung der Crysto-Poren-Morphologie für Proben mit $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten t . Gezeigt ist jeweils die $(1\bar{1}0)$ -Ebene. (a) $t = 20$ min, (b) zeigt eine vergrößerte Ansicht. Analog hierzu (c) und (d) für $t = 120$ min und (e) und (f) für $t = 360$ min.

In Abbildung 5.5 (b) ist die Porentiefe d_{trans} , bei der der Umschlag zu den Currysto-Poren erfolgt, als Funktion der Stromdichte für die drei verwendeten Dotierungen illustriert. Die Umschlagtiefe verringert sich mit zunehmender Stromdichte nahezu linear. Die Steigung ist dabei unabhängig von der Dotierung. Mit zunehmender Dotierung erhöht sich die Umschlagtiefe bei gleicher Stromdichte.

Abbildung 5.5 (c) zeigt den Porendurchmesser der Crysto-Poren, welcher aus REM-Aufnahmen ermittelt wurde, für die beschriebenen Experimente. Im Bereich des idealen Crysto-Poren-Wachstums ist der Durchmesser nahezu konstant, wie durch die Geraden angedeutet; für Experimente, bei denen ein Umschlag auftritt, ist der Durchmesser geringer. Der Durchmesser steigt mit zunehmender Dotierung von 60 nm für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ über 90 nm für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ auf 105 nm für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. „Nach oben“ und „nach unten“ wachsende Poren weisen den gleichen Porendurchmesser auf.

5.2.3 Abhängigkeit von der Ätzzeit

Um das Crysto-Poren-Wachstum weiter zu untersuchen, wurden Experimente mit längeren Ätzzeiten durchgeführt. Die Experimente wurden dabei bei niedriger Stromdichte ($j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$) durchgeführt, damit kein Umschlag zu Currysto-Poren erfolgte und nur ideales Crysto-Poren-Wachstum zu beobachten war. In Abbildung 5.6 sind die resultierenden Crysto-Poren-Strukturen für Experimente auf Proben mit $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und unterschiedlichen Ätzzeiten gezeigt. Gezeigt ist jeweils die $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Die chronologische Entwicklung der Porenstruktur läßt sich somit nachvollziehen.

Porenmorphologie

Abbildung 5.6 (a) zeigt das Ergebnis nach 20 Minuten Ätzzeit. Unterhalb der dünnen Nukleationsschicht sind die Crysto-Poren homogen nukleiert. Es hat sich eine etwa $30 \mu\text{m}$ dicke Porenschicht gebildet. Die Poren sind vergleichsweise wenig dicht gepackt und es sind so gut wie keine Durchstoßpunkte von nach oben wachsenden Poren zu sehen. In (b) ist ein Ausschnitt der Porenstruktur gezeigt. In der in (c)–(f) nachvollziehbaren zeitlichen Evolution der Crysto-Poren wird die Porenschicht dicker, zudem erhöht sich die Dichte der nach unten wachsenden Poren erheblich. Ebenso beginnt das Auftreten von Durchstoßpunkten und deren Dichte steigt mit der Ätzzeit erheblich an. Für alle Porenstrukturen ist ferner festzuhalten, daß die Porendichte mit steigendem Abstand von der Oberfläche abnimmt.

Für Experimente auf Proben mit den beiden nicht dargestellten Dotierungen ergeben sich analoge Ergebnisse, diese sind in Anhang B.1 dargestellt.

Ätzspannung

Abbildung 5.7 zeigt den Spannungsverlauf für die Langzeitexperimente mit $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $t = 360 \text{ min}$, $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $t = 360 \text{ min}$ und $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $t = 240 \text{ min}$. Der aus Kapitel 5.2.2 bekannte charakteristische Kurvenverlauf ist wieder zu erkennen; da es sich um eine sehr geringe Stromdichte handelt, sind allerdings nur die ersten Phasen vorhanden. Ferner ist zu erkennen, daß der Absolutwert der Ätzspannung mit zunehmender Dotierung sinkt.

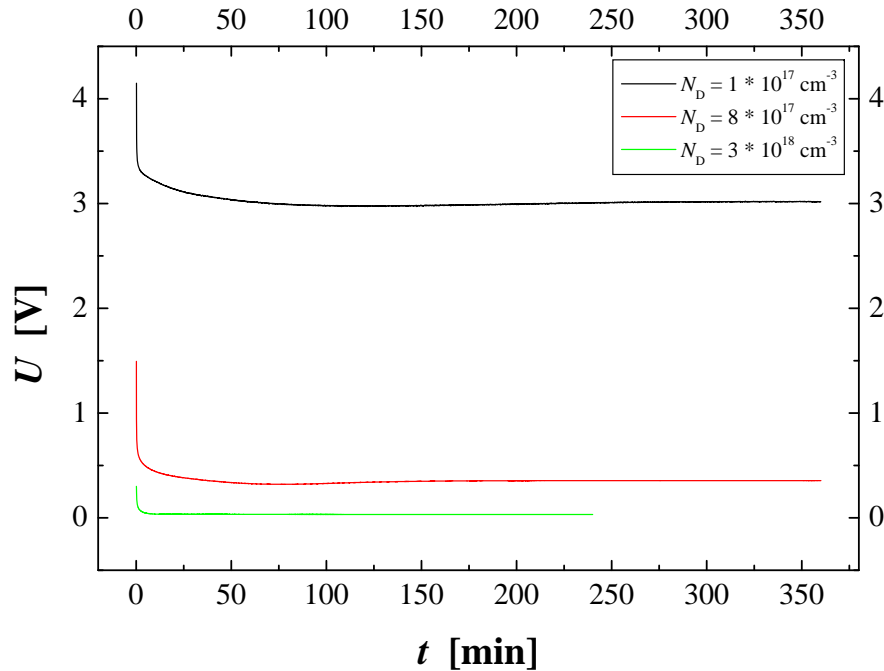


Abbildung 5.7 – Zeitlicher Verlauf der Ätzspannung beim Crysto-Poren-Wachstum für Langzeitexperimente bei niedriger Stromdichte ($j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$) für die drei verwendeten Dotierungen.

Porentiefe und Porendurchmesser

Aus den durchgeführten Experimenten mit verschiedenen Ätzzeiten lassen sich Porentiefe d_{pore} und Porendurchmesser w_{pore} als Funktion der Ätzzeit t ermitteln. Abbildung 5.8 zeigt die ermittelten Daten für die drei untersuchten Dotierungen für Experimente mit $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und variabler Ätzzeit. In (a) ist die Porentiefe als Funktion der Ätzzeit dargestellt, in (b) sind die gleichen Daten mit logarithmischer Abszisse gezeigt. Die Daten lassen sich in letzterer Auftragung durch Geraden approximieren, somit ergibt sich ein Wachstumsgesetz der Form

$$d_{\text{pore}} = a + b \cdot \ln t, \quad (5.2)$$

wobei a und b Variablen sind. Die Porentiefe ist dabei für gleiche Ätzzeiten mit steigender Dotierung kleiner.

In Abbildung 5.8 (c) ist der Porendurchmesser als Funktion der Ätzzeit für die beschriebenen Experimente dargestellt. In den ersten (60–90) Minuten steigt der Durchmesser zunächst an und bleibt dann für längere Ätzzeiten konstant. Der Porendurchmesser ist dabei mit zunehmender Dotierung des InP größer. Für den konstant bleibenden Porendurchmesser nach langen Ätzzeiten ergeben sich Werte von 90 nm für $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 140 nm für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und 160 nm für $N_{\text{D}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. „Nach oben“ und „nach unten“ wachsende Poren weisen den gleichen Porendurchmesser auf.

5.2.4 Porendichte

Aus den REM-Aufnahmen der (110)-Ebene wurde die Porendichte als Funktion der Tiefe d durch Auszählen der dreieckigen Durchstoßpunkte der nach unten wachsenden Crysto-

Poren ermittelt. Abbildung 5.9 (a) zeigt das Ergebnis für Experimente mit Proben der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und der Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ für drei verschiedene Ätzzeiten. Die Porendichte ist bei niedrigen Tiefen nahezu konstant bei etwa $5 \mu\text{m}^{-2}$ und fällt schließlich auf $0 \mu\text{m}^{-2}$ ab. Der Abfall erfolgt mit steigender Ätzzeit bei größeren Tiefen. In (b) ist analog hierzu die Dichte der nach oben wachsenden Poren aufgetragen. Der Verlauf ähnelt stark der Porendichte nach unten wachsender Crysto-Poren.

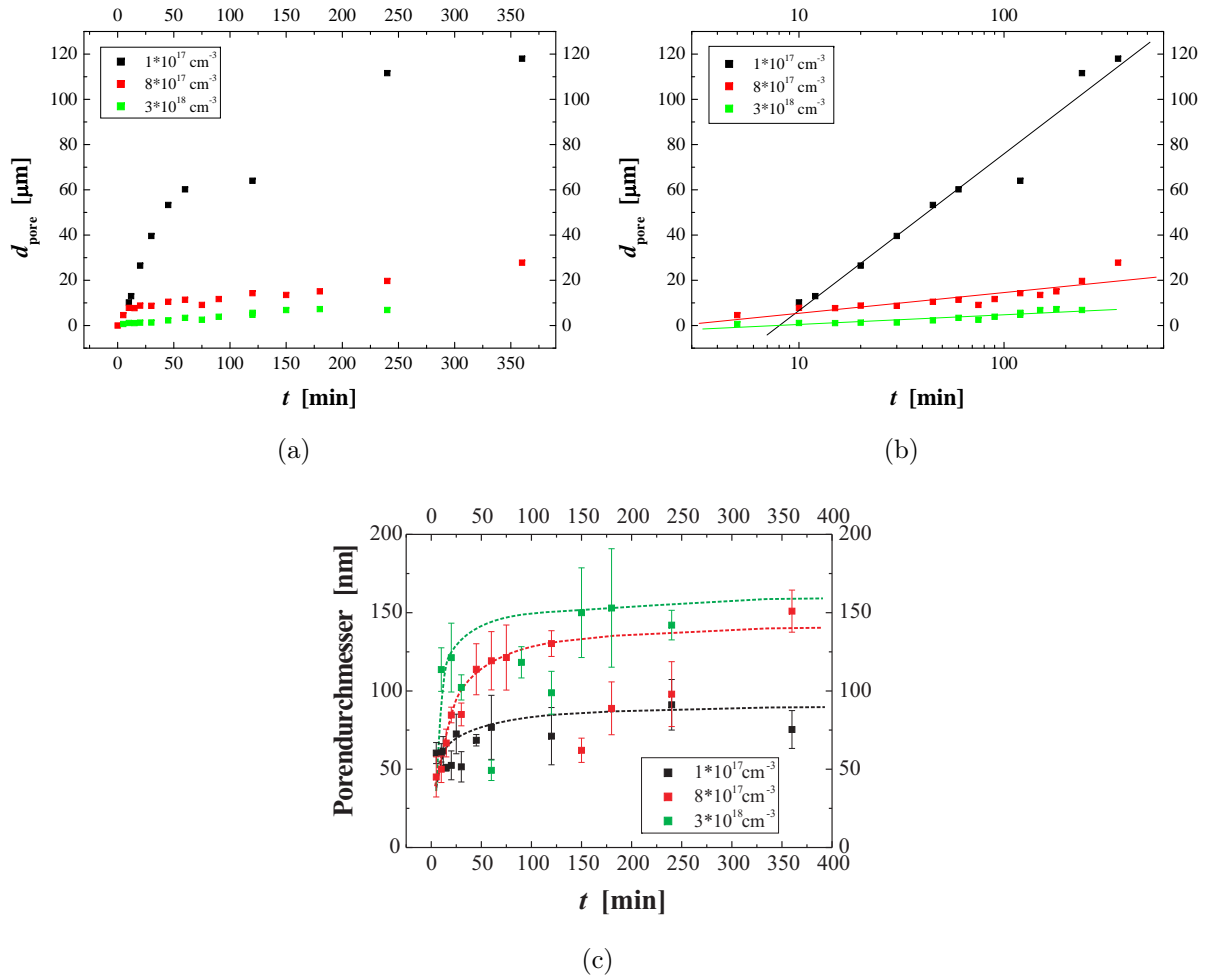


Abbildung 5.8 – Porentiefe und Porendurchmesser der Crysto-Poren in Abhängigkeit der Ätzzeit für die drei verwendeten Dotierungen. Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a) Porentiefe, Auftragung mit normaler Skalierung. (b) Porentiefe, Auftragung mit logarithmischer Zeitachse. Die Meßdaten lassen sich hier durch eine Gerade approximieren. Die Zeitabhängigkeit der Porentiefe läßt sich somit durch das in Gleichung 5.2 angegebene Wachstumsgesetz beschreiben. (c) Porendurchmesser für variable Ätzzeit t . Der Durchmesser steigt zunächst stark an und erreicht letztlich einen konstanten Wert, welcher abhängig von der Dotierung ist. Die Linien dienen als Orientierungshilfe.

Abbildung 5.9 (c) zeigt die Porendichte für Experimente mit Proben der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und der Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ für verschiedene Ätzzeiten. Der Absolutwert der Porendichte steigt mit zunehmender Ätzzeit. Mit zunehmender Tiefe d hingegen fällt die Porendichte nicht monoton ab, wie es intuitiv zu erwarten wäre, sondern zeigt einen sinusartigen Verlauf. Diese Porendichteoszillationen stimmen gut mit

den Ergebnissen der TEM-Studie von Spieker et al. [113] überein, in denen jedoch die Oszillationen aufgrund der zu groben Rasterung der Tiefe nicht klar erkannt wurden. Die Absolutwerte der Porendichte liegen in der gleichen Größenordnung, sind aber etwas geringer als in [113], was zu erwarten ist, da dort InP mit einer leicht höheren Dotierung von $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ verwendet wurde. Die „Wellenlänge“ der Oszillationen beträgt etwa $10 \mu\text{m}$. Der Absolutwert der Porendichte für Experimente mit Proben der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ist ebenfalls geringer als für Experimente mit Proben der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

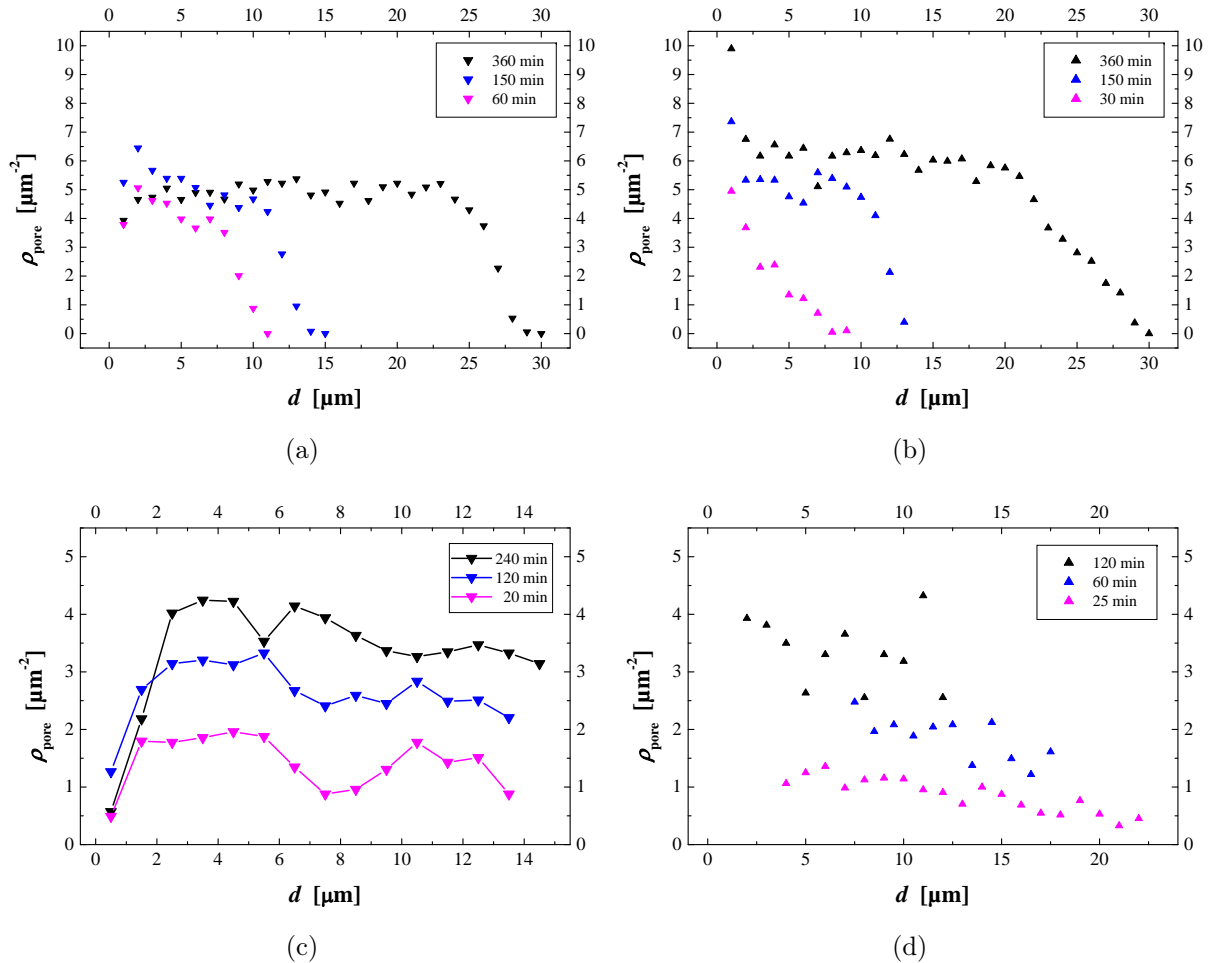


Abbildung 5.9 – (a) Porendichte der (nach unten wachsenden) Crysto-Poren als Funktion der Tiefe d für Experimente verschiedener Ätzzeit auf InP der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$. Analog dazu (b) nach oben wachsende Crysto-Poren, $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. (c) Nach unten wachsende Crysto-Poren, $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Die Kurven verlaufen sinusartig, es liegen somit Porendichteoszillationen vor. (d) Nach oben wachsende Crysto-Poren, $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

5.3 Ergebnisse der FFT-Impedanzspektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der FFT-Impedanzspektroskopie präsentiert, welche während des Ätzens der Crysto-Poren gemessen wurden. Zunächst wird an-

hand von Nyquist-Plots die Validität des Fit-Modells demonstriert, anschließend der zeitliche Verlauf der Fit-Parameter präsentiert.

5.3.1 Meßdaten und Fitmodell

Abbildung 5.10 zeigt Nyquist-Plots von FFT-IS-Messungen während des Crysto-Poren-Wachstums für verschiedene Dotierungen und Ätzzeiten bei konstanter Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$. In (a)–(c) sind Messungen für die Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nach 5, 24 und 236 Minuten der Ätzung gezeigt. In (d)–(f) sind analog dazu Messungen für die Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und in (g)–(i) Messungen für die Dotierung $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu den entsprechenden Ätzzeiten dargestellt. Die Kästchen stellen die Meßdaten dar, zusätzlich sind die Meßfrequenzen angegeben. Die Linien sind das Ergebnis des jeweiligen Fit-Modells. Als Fit-Modell wurden das 1-RC-Modell (Gleichung 2.30) oder das 2-RC-Modell (Gleichung 2.31) verwendet. Für die Dotierungen $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wurde generell das 1-RC-Modell benutzt, für die Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wurde das 1-RC-Modell benutzt, für Langzeitexperimente trat ein zweiter Halbkreis auf, der die Verwendung des 2-RC-Modells nötig machte.

Die gezeigten Meßdaten dienen als Beispiel für die Qualität und Stabilität des Fits. Analog zu den gezeigten Daten funktioniert der Fit ebenfalls für Experimente mit unterschiedlicher Stromdichte, wie sie in Kapitel 5.2.2 beschrieben wurden. Mit zunehmender Stromdichte wurden die Meßdaten dabei verrauschter. Der zeitliche Verlauf der Fitparameter für diese Experimente ist im nächsten Unterkapitel dargestellt.

5.3.2 Zeitlicher Verlauf der Fitparameter / Variation der Stromdichte

Der zeitliche Verlauf der Fitparameter des Fit-Modells (Gleichung 2.30) für 30-minütige Experimente mit verschiedenen Stromdichten und für verschiedene Dotierungen ist im Folgenden dargestellt. Dabei sind für jeden Fitparameter drei Graphen für die drei verwendeten Dotierungen gezeigt, in denen jeweils mehrere Kurven für Experimente mit unterschiedlicher Stromdichte zu sehen sind.

Serienwiderstand R_S

Abbildung 5.11 zeigt den Serienwiderstand R_S als Funktion der Ätzzeit. Der zeitliche Verlauf des Serienwiderstands spiegelt den charakteristischen zeitlichen Verlauf der in Kapitel 5.2.2 präsentierten Ätzspannung für Experimente mit unterschiedlicher Stromdichte wieder. Der Absolutwert von R_S sinkt mit steigender Stromdichte und ebenfalls mit zunehmender Dotierung.

Transferwiderstand R_1

Der in Abbildung 5.12 illustrierte zeitliche Verlauf des Transferwiderstands R_1 ähnelt ebenfalls dem charakteristischen zeitlichen Verlauf der in Kapitel 5.2.2 präsentierten Ätzspannung für Experimente mit unterschiedlicher Stromdichte, für die höchste Dotierung weicht der Verlauf jedoch leicht ab. Der Absolutwert von R_1 sinkt stärker mit zunehmender Stromdichte, als dies für R_S der Fall ist. Der Absolutwert ist zudem nahezu unabhängig von der Dotierung des InP.

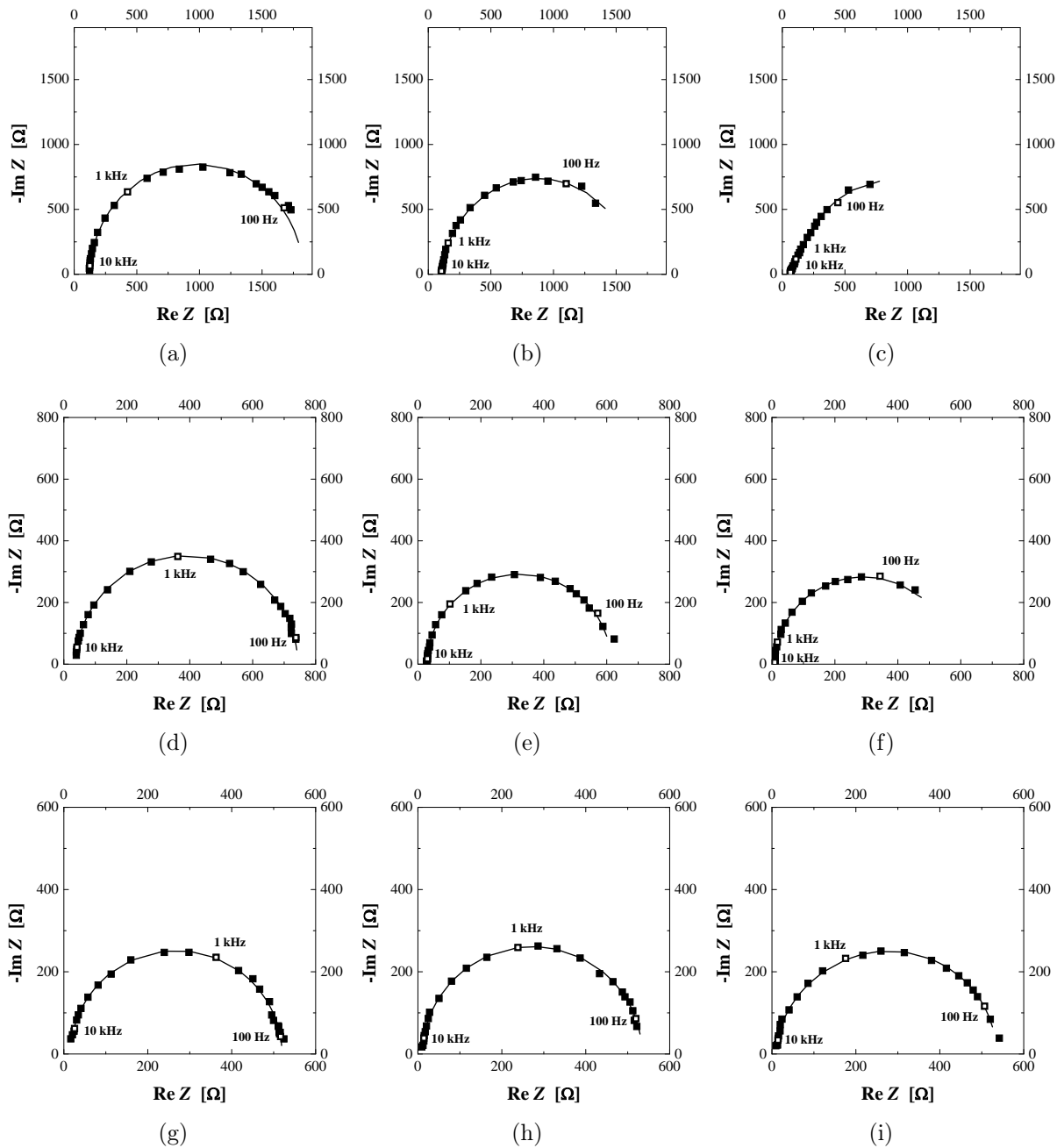


Abbildung 5.10 – Nyquist-Plots der FFT-IS-Messung für die Dotierungen (a)–(c) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (d)–(f) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (g)–(i) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nach jeweils 5, 24 und 236 Minuten der Ätzung, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$. Die Punkte stellen die Meßdaten dar, die Linien das Fitmodell (Gleichung 2.30 / 2.31). Die Meßfrequenzen sind angegeben.

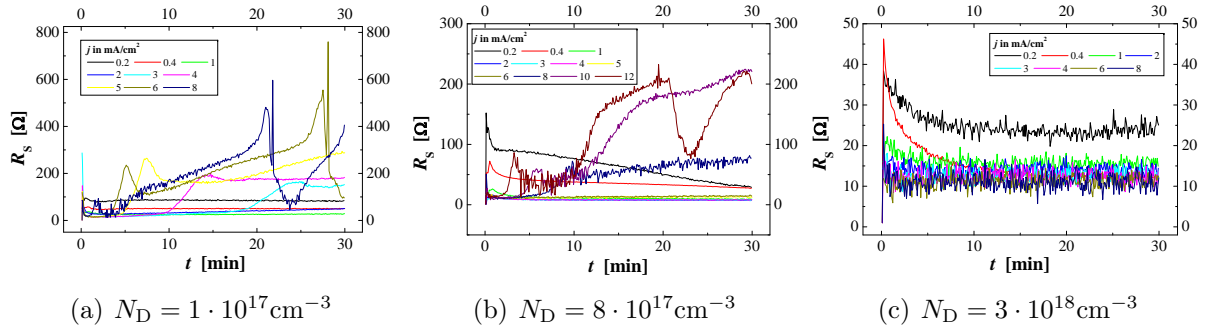


Abbildung 5.11 – Serienwiderstand R_S als Funktion der Ätzeit für verschiedene Stromdichten. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

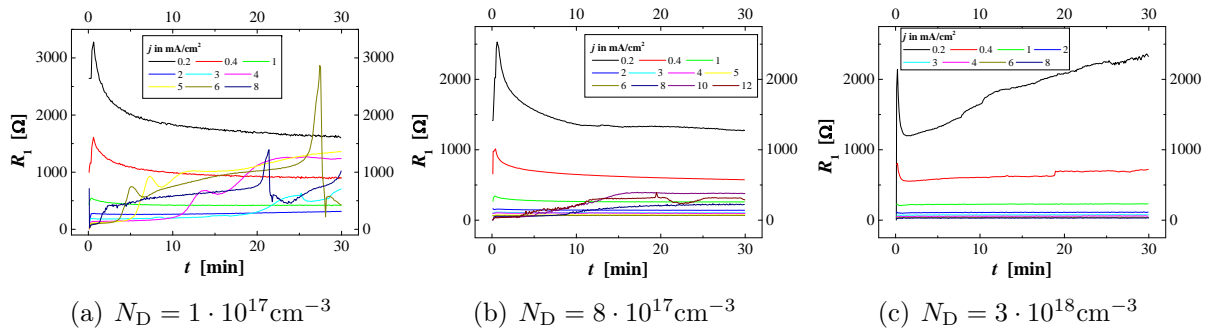


Abbildung 5.12 – Transferwiderstand R_1 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Stromdichten. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

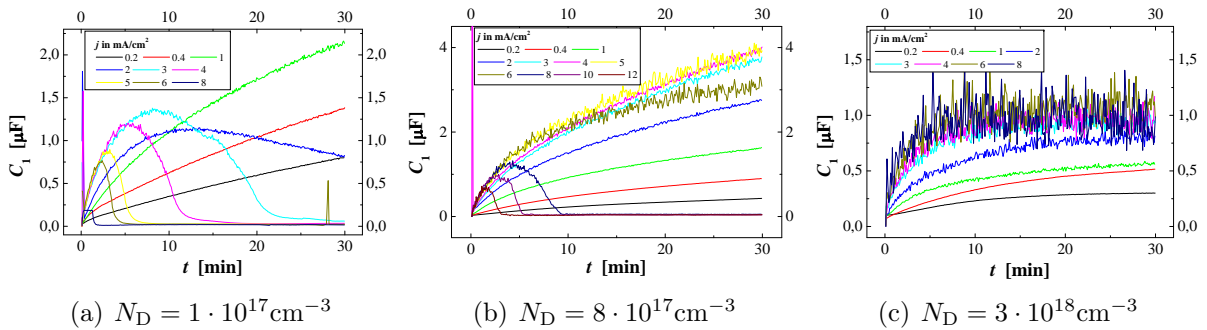


Abbildung 5.13 – Kapazität C_1 als Funktion der Ätzeit für verschiedene Stromdichten. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

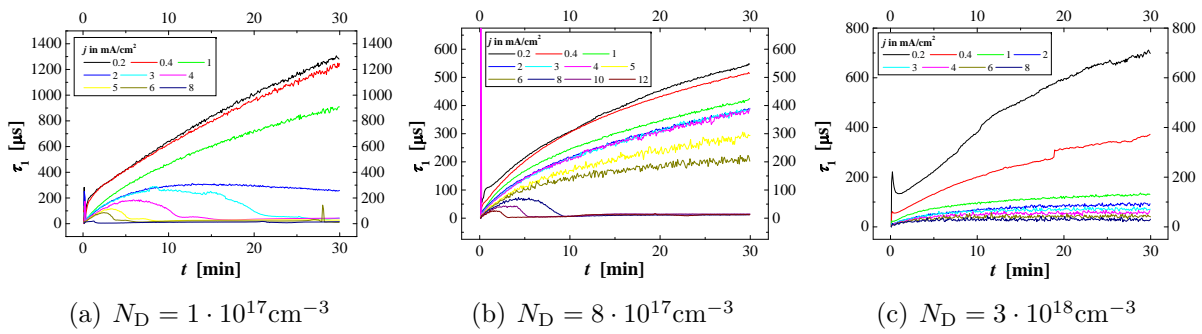


Abbildung 5.14 – Zeitkonstante τ_1 als Funktion der Ätzzeit für verschiedene Stromdichten. (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (c) $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

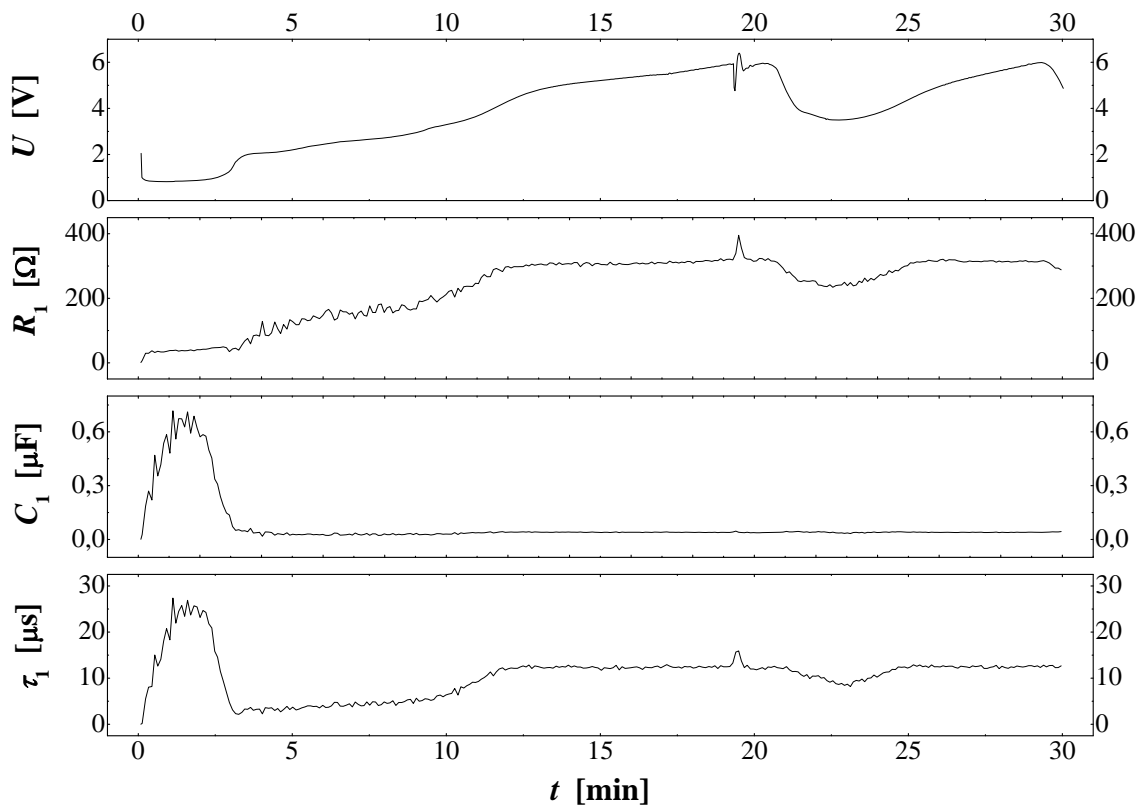


Abbildung 5.15 – Korrelation im zeitlichen Verlauf der Fitparameter und der Ätzspannung. Zum Zeitpunkt des ersten Peaks in der Spannungskurve bei etwa 3 Minuten haben C_1 und τ_1 ein Maximum durchlaufen und sind wieder abgefallen. Dieser Zeitpunkt korreliert mit dem Crysto-Currysto-Umschlag.

Kapazität C_1

Abbildung 5.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Kapazität C_1 . Für die niedrigsten Stromdichten läßt sich der Verlauf sehr gut mit einem Potenzgesetz beschreiben. Der Absolutwert von C_1 nimmt mit steigender Stromdichte zu. Für steigende Stromdichten durchläuft $C_1(t)$ ein Maximum und fällt um 2 bis 3 Größenordnungen ab. Der anschließende Verlauf ist konstant und nahezu unabhängig von der Stromdichte. Das Maximum tritt mit zunehmender Stromdichte zu immer früherer Zeit auf. Der Absolutwert von C_1 liegt für alle drei Dotierungen in der gleichen Größenordnung und ist für die mittlere Dotierung am höchsten.

Zeitkonstante τ_1

In Abbildung 5.14 ist der zeitliche Verlauf der Zeitkonstante τ_1 gezeigt. Dieser steigt nach der kurzen Nukleationsphase monoton mit der Zeit an. Für höhere Stromdichten tritt ebenso wie für C_1 ein Abfall der Kurven nach Durchlaufen eines Maximums auf. Der Absolutwert von τ_1 liegt für alle drei Dotierungen in der gleichen Größenordnung.

Vergleich mit der Ätzspannung

Abbildung 5.15 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Ätzspannung U und der Fitparameter R_1 , C_1 und τ_1 für ein Experiment mit InP der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und mit der Stromdichte $j = 12 \text{ mA/cm}^2$. Aus der Auftragung wird die Koinzidenz der charakteristischen Punkte des zeitlichen Verlaufs der einzelnen Fitparameter ersichtlich. Die im folgenden beschriebenen Korrelationen treten auch bei den weiteren durchgeführten Experimenten auf.

In den ersten 3 Minuten durchlaufen C_1 und τ_1 wie beschrieben ein Maximum. Das Ende dieser Peaks koinzidiert mit dem ersten Peak im Spannungsverlauf bei etwa 3 Minuten. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 festgestellt wurde, korreliert dieser erste Peak mit dem Umschlag vom Crysto-Poren-Wachstum zum Wachstum von Currysto-Poren. Im weiteren Verlauf bleibt C_1 konstant. R_1 und τ_1 zeigen nur noch ein leichtes Minimum nach dem zweiten Peak in der Spannungskurve bei etwa 20 Minuten und sind ansonsten konstant.

5.3.3 Zeitlicher Verlauf der Fitparameter / Langzeitexperimente

Langzeitexperimente wurden für alle drei Dotierungen jeweils bei der niedrigsten Stromdichte von $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ durchgeführt, damit kein Umschlag im Porenwachstum erfolgte. In Abbildung 5.16 ist der zeitliche Verlauf der Fitparameter des ersten Halbkreises des Fit-Modells (Gleichung 2.30 / 2.31) dargestellt. In (a) ist der Serienwiderstand R_S zu sehen, dieser fällt in den ersten 50 Minuten ab und verläuft dann nahezu konstant. Der in (b) dargestellte Verlauf von $R_1(t)$ ist in den ersten 30 bis 50 Minuten ebenfalls abfallend und anschließend konstant. Für beide Widerstände ist der Absolutwert für die niedrigste Dotierung höher als für die beiden anderen untersuchten Dotierungen, für die etwa gleich große Widerstände auftreten.

Die Kapazität C_1 und die Zeitkonstante τ_1 steigen zunächst monoton an und verlaufen anschließend konstant. Der Zeitpunkt, zu dem der konstante Verlauf beginnt, ist für beide Parameter gleich und hängt von der Dotierung ab. Für die hohe Dotierung tritt der konstante Bereich zuerst auf, gefolgt von der niedrigen Dotierung und der mittleren

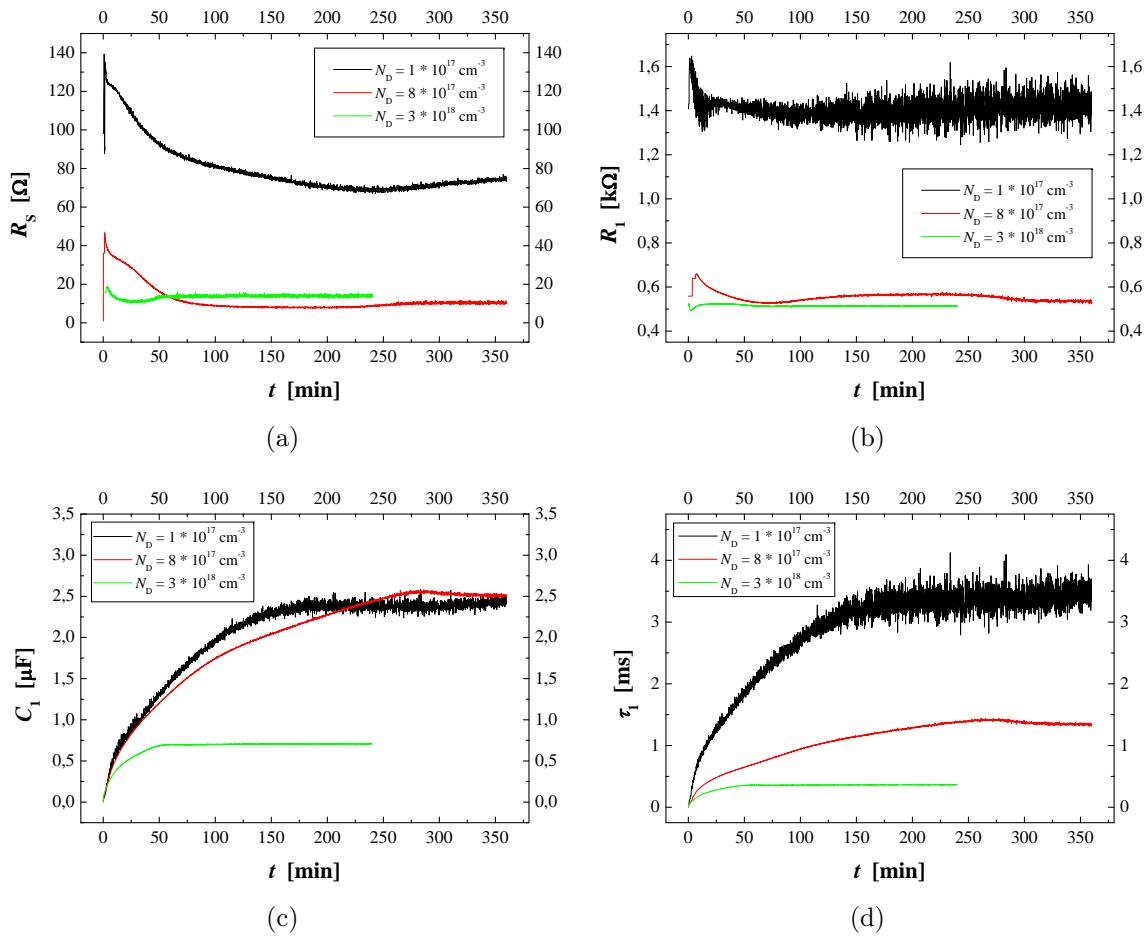


Abbildung 5.16 – Zeitlicher Verlauf der Fitparameter des ersten Halbkreises für Langzeitexperimente mit InP verschiedener Dotierung und Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$. (a) Serienwiderstand R_S , (b) Transferwiderstand R_1 , (c) Kapazität C_1 und (d) Zeitkonstante τ_1 .

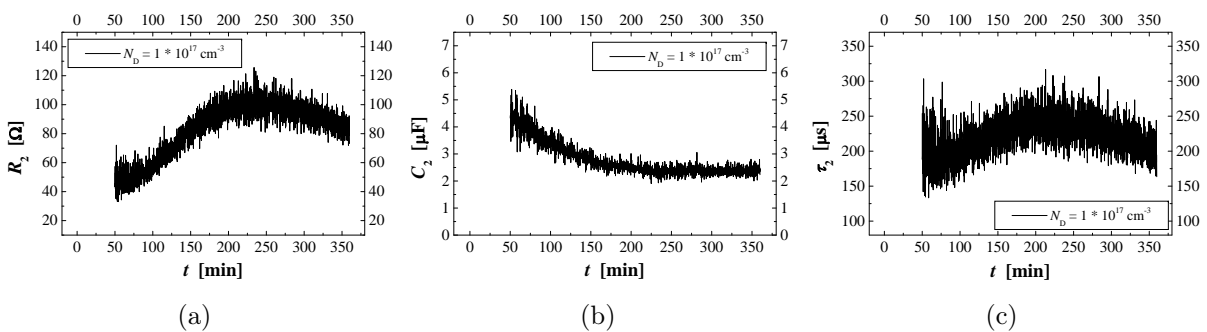


Abbildung 5.17 – Zeitlicher Verlauf der Fitparameter des zweiten Halbkreises für Langzeitexperimente mit InP der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und Stromdichte $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$. (a) Transferwiderstand R_2 , (b) Kapazität C_2 und (c) Zeitkonstante τ_2 .

Dotierung. Der Absolutwert der Kapazität C_1 ist für die niedrige und mittlere Dotierung etwa gleich groß und höher als für die hohe Dotierung. Der Absolutwert von τ_1 sinkt mit steigender Dotierung.

Der zeitliche Verlauf der Fitparameter des zweiten Halbkreises des Fit-Modells (Gleichung 2.31) ist in Abbildung 5.17 illustriert. Da der zweite Halbkreis wie beschrieben nur für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ auftritt, ist jeweils nur eine Kurve zu sehen. Der zweite Halbkreis taucht nach etwa 50 Minuten in den Impedanzdaten auf. Der Transferwiderstand R_2 steigt bis zur Ätzzeit von 230 Minuten und fällt anschließend ab. Die Zeitkonstante τ_2 zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Kapazität C_2 fällt zunächst monoton ab und ist ab einer Ätzzeit von 230 Minuten konstant. Der Absolutwert ist mit $2,5 \mu\text{F}$ gleich groß wie der zu diesem Zeitpunkt ebenfalls konstante Absolutwert der Kapazität C_1 des ersten Halbkreises.

5.4 Modell

Wie im folgenden demonstriert werden wird, reicht ein simples Modell mit nur zwei Annahmen aus, um die wichtigsten Charakteristika des Crysto-Poren-Wachstums zu verstehen. Die zwei Annahmen des Modells lauten:

1. Die absolute Branchwahrscheinlichkeit pro Fläche und Zeit an den Porenspitzen und aus den Porenwänden ist proportional zur Stromdichte an den Porenspitzen.
2. Die Valenz der Auflösung ist konstant.

Die Motivation für dieses Modell stellt der logarithmische Verlauf der Porentiefe mit der Ätzzeit dar (Gleichung 5.2), welcher in Kapitel 5.2.3 diskutiert wurde. Die Ätzgeschwindigkeit der Poren v_{pore} ist die zeitliche Ableitung der Porentiefe als Funktion der Ätzzeit $d_{\text{pore}}(t)$ und somit proportional zu t^{-1} :

$$v_{\text{pore}} = \frac{d}{dt} d_{\text{pore}} = \frac{d}{dt} (a + b \ln t) \propto \frac{1}{t}. \quad (5.3)$$

Ist die Valenz der Auflösung konstant, wie in der zweiten Annahme des Modells gefordert, so ist das an der Porenspitze weggeätzte Volumen nach dem Faradayschen Gesetz proportional zur an der Porenspitze lokal geflossenen Ladung. Bleibt der Porendurchmesser und somit die Fläche einer Porenspitze konstant, so ist auch die Längenänderung proportional zur geflossenen Ladung an der Porenspitze. Somit ist die Stromdichte an der Porenspitze j_{tips} proportional zur zeitlichen Ableitung der Längenänderung, der Ätzgeschwindigkeit v_{tips} .

$$j_{\text{tips}} = \frac{I}{A} \propto \frac{1}{t}. \quad (5.4)$$

Da der globale Ätzstrom I konstant ist, kann die geforderte Zeitabhängigkeit nur durch eine Änderung der Gesamtporenfläche A erreicht werden. Die Gesamtfläche muß sich linear mit der Zeit ändern,

$$A = A_0 t + \text{konstant}. \quad (5.5)$$

Diese Zeitabhängigkeit der Gesamtporenfläche A ergibt sich, wenn angenommen wird, daß die Branchwahrscheinlichkeit an den Porenspitzen proportional zur Stromdichte an den Porenspitzen j_{tips} ist

$$\frac{dA}{dt} \propto A p_{\text{tips}} \cdot j_{\text{tips}} = A \cdot p_{\text{tips}} \frac{I}{A} = I \cdot p_{\text{tips}} = \text{konstant}, \quad (5.6)$$

dabei ist p_{tips} ein Proportionalitätsfaktor. Physikalisch läßt sich diese Proportionalität dadurch nachvollziehen, daß die Branchwahrscheinlichkeit von der lokalen Spannung U_{tips} an der Porenspitze abhängt. Da die Stromdichte an der Porenspitze von U_{tips} abhängt, bedeutet die Proportionalität von Branchwahrscheinlichkeit und lokaler Stromdichte einfach, daß beide in gleicher Weise von U_{tips} abhängen. Ferner läßt sich die Abhängigkeit der Branchwahrscheinlichkeit von der Stromdichte im Rahmen des Current-Burst-Modells [121–123] verstehen, in dem der Stromfluß an jeder lokalen Stelle nicht als kontinuierlich angenommen wird, sondern als Abfolge von Zeiten in denen Strom fließt sowie von Zeiten in denen kein Strom fließt. Für jeden dieser „Current-Bursts“ gilt, daß die lokale Stromdichte j proportional zum Quotienten der geflossenen Ladung ΔQ und der Periodendauer des Current-Bursts Δt ist:

$$j \propto \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad (5.7)$$

Dabei führt eine längere Zeit zwischen zwei stromtragenden Auflösungsprozessen zu einer längeren Zeit, die für die Passivierung der Grenzfläche zur Verfügung steht. Insofern beschreibt eine größere Stromdichte ein System mit weniger Zeit für die Passivierung und damit einer höheren Branchwahrscheinlichkeit.

Die lokale Ätzspannung an den Porenspitzen U_{tips} ist im elektrochemischen Experiment nicht direkt meßbar, sondern nur die sich im Konstantstromexperiment einstellende externe Spannung U . Für längere Poren ist zu erwarten, daß beide Spannungen sich signifikant unterscheiden, da ohmsche Spannungsverluste in den Poren auftreten. Dieses Phänomen kann in dem beschriebenen Modell, wie später ausgeführt werden wird, durch eine Modifikation der Branchwahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden.

Die physikalische Natur der Proportionalität der Branchwahrscheinlichkeit aus den Porenspitzen mit der Stromdichte an den Porenspitzen j_{tips} läßt sich in analoger Weise über die lokale Ätzspannung erklären und durch den Proportionalitätsfaktor p_{walls} beschreiben. Wie die Ergebnisse der elektrochemischen Experimente gezeigt haben (siehe Kapitel 5.2.3), tritt zu Beginn der Experimente nur Branchen an den Spitzen auf, das aus dem Modell abgeleitete logarithmische Wachstumsgesetz gilt dann in voller Idealität. Mit zunehmender Porenlänge wird die Wandfläche größer und somit das Branchen aus den Wänden signifikanter.

5.5 Monte-Carlo-Simulation

Die stochastische Natur des in Kapitel 5.4 beschriebenen Modells für das Crysto-Poren-Wachstum erlaubt die Implementation des Modells in eine drei-dimensionale Monte-Carlo-Simulation. Dabei sind die beiden Variablen p_{tips} und p_{walls} , die ein Maß für die absolute Branchwahrscheinlichkeit an den Spitzen, bzw. aus den Wänden, der Crysto-Poren sind, die entscheidenden und an die experimentellen Daten anzupassenden Simulationsparameter. Im folgenden Abschnitt soll der Aufbau der Simulation kurz beschrieben werden.

5.5.1 Genereller Aufbau der Simulation

Die Simulation wird auf einem drei-dimensionalen Simulations-Array durchgeführt mit den Koordinaten \tilde{x} , \tilde{y} und \tilde{z} . Die Anzahl an Array-Elementen ist dabei frei wählbar und nur nach oben begrenzt durch den PC-Arbeitsspeichers. Typischerweise werden Arrays mit einer Größe von $l_{\text{array}}^3 = 1024 \cdot 1024 \cdot 1024 = 1073741824$ Elementen verwendet, \tilde{x} , \tilde{y} und \tilde{z} laufen von 0 bis $l_{\text{array}} - 1$. Jedes Arrayelement ist zu Beginn der Simulationen mit dem Zahlenwert „0“ belegt, was ungeätzttes Material repräsentiert. Im Lauf der Simulation kann sich der Wert eines jeden Array-Elements ändern, wenn sich dort eine Pore befindet. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Belegung der Array-Elemente und deren physikalische Bedeutung sowie deren graphische Veranschaulichung. Aus der Literatur (siehe Kapitel 2.4.4) ist bekannt, daß Crysto-Poren in die vier $\langle 111 \rangle$ B-Richtungen wachsen, im Simulations-Array entspricht dies den Vektoren $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} + 1)$, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} + 1)$, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} - 1)$ und $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} - 1)$. Wird in das Element $(0, 0, 0)$ nun eine Pore „gesetzt“, so können alle Array-Elemente, welche über eine Linearkombination dieser vier Vektoren erreicht werden können, ebenfalls zu einer Pore „werden“. Das Element $(0, 0, 1)$ könnte auf diese Weise niemals erreicht werden und folglich auch niemals zu einer Pore werden. Die Menge aller mit Poren belegbaren Elemente ist folglich ein Teil-Array des Simulations-Arrays gegeben durch $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ alle gerade oder $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ alle ungerade. Dieses Phänomen muß auch in der Nukleationsroutine berücksichtigt werden, alle Poren müssen auf belegbare Elemente geschrieben werden. Wäre dies nicht der Fall, so würde etwa eine Pore auf dem Element $(0, 0, 0)$ niemals mit einer Pore auf dem Element $(0, 0, 1)$ interagieren können, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher werden im weiteren Verlauf nur noch die belegbaren Elemente verwendet, auch wenn nicht immer explizit darauf verwiesen werden wird.

Wert	Bedeutung	Farbe
0	Leeres Voxel = ungeätzt	farblos / weiß
1	Porenspitze, $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} + 1)$	rot
2	Porenspitze, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} + 1)$	pink
3	Porenspitze, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} - 1)$	blau
4	Porenspitze, $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} - 1)$	grün
5	Porenwand, aktiv, „unten“	hellrot
6	Porenwand, aktiv, „oben“	hellblau
7	Porenwand, passiv, „unten“	dunkelrot/braun
8	Porenwand, passiv, „oben“	dunkelblau

Tabelle 5.1 – Übersicht der Belegung der Array-Elemente der Monte-Carlo-Simulation. 0 bedeutet ein leeres Array-Element, 1–4 eine Porenspitze mit entsprechender Wachstumsrichtung ($\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$: Array-Koordinaten), 5 und 6 stehen für Porenwände aus denen Poren noch wachsen können und 7 und 8 beschreiben Porenwände aus denen Poren nicht mehr wachsen können. In 5 und 6 sowie 7 und 8 wird dabei noch unterschieden ob die Wände aus ehemals in $+\tilde{z}$ - oder $-\tilde{z}$ -Richtung wachsenden Poren hervorgegangen sind.

Diese Beschränkung hat zudem den Vorteil, daß sich der Speicheraufwand erheblich verringert. Das Array besitzt periodische Randbedingungen in der \tilde{x} - und \tilde{y} -Dimension, d.h. wird der Wert der \tilde{x} -Komponente eines Array-Elements größer $l_{\text{array}} - 1$, so wird die

Komponente in $\tilde{x} - l_{\text{array}}$ geändert, wird die Komponente kleiner als 0, so wird sie in $\tilde{x} + l_{\text{array}}$ geändert. Für die \tilde{y} -Komponente funktioniert die Randbedingung in analoger Weise.

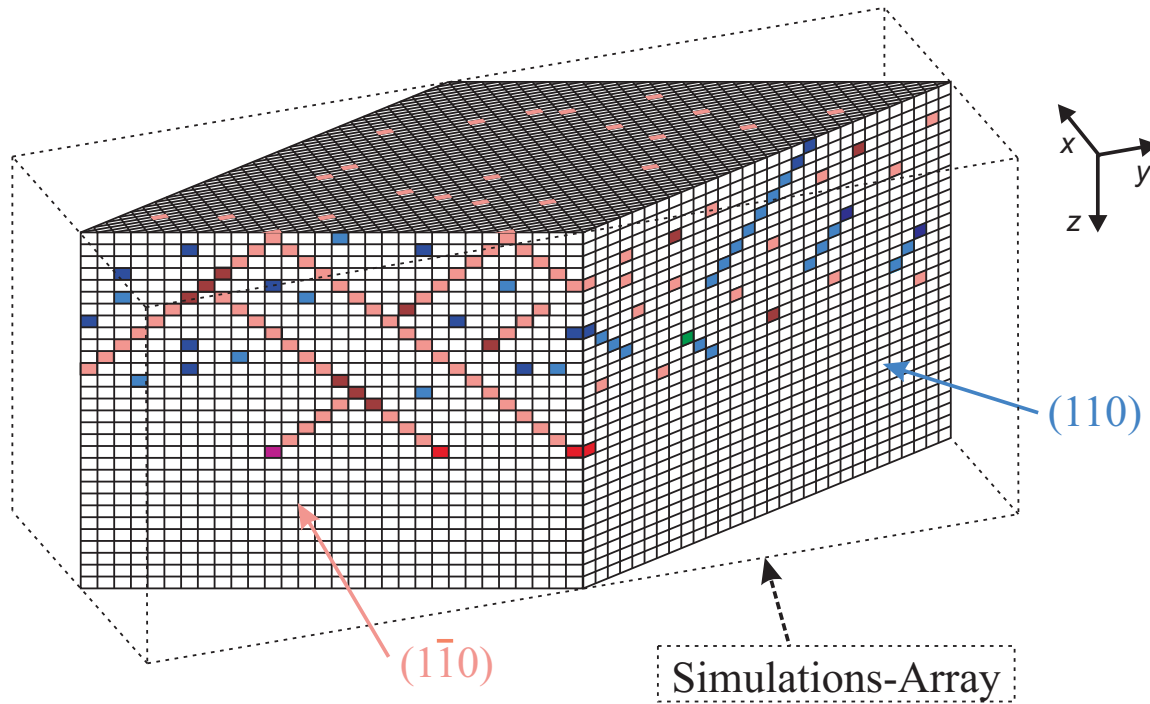


Abbildung 5.18 – Veranschaulichung des Simulations-Arrays der Monte-Carlo-Simulation. Das Array besteht typischerweise aus $1024 \cdot 1024 \cdot 1024$ Voxeln. Die Crysto-Poren wachsen in die vier $\langle 111 \rangle$ -B-Richtungen, d.h. nach unten in die in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegenden $[\bar{1}11]$ - und $[1\bar{1}1]$ -Richtungen (Rottöne) und nach oben in die in der (110) -Ebene liegenden $[11\bar{1}]$ - und $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtungen (Blautöne).

Veranschaulicht darstellen läßt sich das Simulations-Array als Würfel mit den kartesischen Koordinaten x , y und z , in dem alle Array-Elemente, also auch die nicht belegbaren, als Voxel¹ dargestellt sind; Abbildung 5.18 zeigt dies schematisch. Die z -Richtung bezeichnet die Richtung senkrecht zur Probenoberfläche, die x - und y -Richtung liegen in der Probenoberfläche. Die Probenoberfläche stellt in der Simulation immer eine $\{100\}$ -Ebene dar, folglich liegen die $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtungen der Crysto-Poren in den Richtungen $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ und $[\bar{1}\bar{1}1]$. Die ersten beiden Wachstumsrichtungen zeigen dabei von der Oberfläche nach unten und liegen in einer $\{110\}$ Ebenenschar, welche der $(1\bar{1}0)$ -Ebene aus Kapitel 5.2 entspricht; sie sind in Rottönen eingezeichnet. Die letzten beiden Wachstumsrichtungen zeigen von der Oberfläche nach oben und liegen in einer $\{110\}$ -Ebenenschar, welche der (110) -Ebene aus Kapitel 5.2 entspricht; sie sind in Blautönen eingezeichnet. Bei der Darstellung von $(1\bar{1}0)$ - und (110) -Ebenen ist zudem zu beachten, daß diese die Voxel entlang einer Flächendiagonale schneiden. Somit ist in den folgenden Darstellungen bei der Ebenen die horizontale „Gitterkonstante“ gegenüber der vertikalen „Gitterkonstante“ um den Faktor $\sqrt{2}$ gestreckt. Die Flächendiagonale eines Voxels d_{mesh} wird in der Simulation auf den experimentell ermittelten Porendurchmesser der Crysto-Poren angepaßt

¹„Volumetric Pixel“

(siehe Kapitel 5.2.3), sie liegt typischerweise in der Größenordnung von 100 nm, womit das Simulationsvolumen im Bereich von $(\frac{102,4 \mu\text{m}}{\sqrt{2}})^3$ liegt.

5.5.2 Nukleationsroutine

Die Simulation beginnt mit einer Nukleationsroutine, in der eine definierte Anzahl von Array-Elementen mit Poren „belegt“ wird, welche in den Iterationen der Hauptroutine dann als „Nukleationskeime“ für das Porenwachstum dienen. In der Nukleation werden Poren nur in Array-Elemente mit Koordinaten $0 \leq z < d_{\text{nucl}} + 1$ geschrieben, also in die obersten $d_{\text{nucl}} + 1$ Ebenen, wobei d_{nucl} eine ganze positive Zahl ist, die typischerweise zwischen 0 und 10 liegt. Die erste Pore wird in ein zufällig gewähltes Array-Element $(\tilde{x}_1, \tilde{y}_1, 0 \leq \tilde{z}_1 < d_{\text{nucl}} + 1)$ des Simulations-Arrays gesetzt. Anschließend wird ein weiteres Array-Element $(\tilde{x}_2, \tilde{y}_2, 0 \leq \tilde{z}_2 < d_{\text{nucl}} + 1)$ zufällig ausgewählt, in welches wiederum eine Pore geschrieben wird, sofern sich in einem definierten Abstand l_{free} noch keine andere Pore befindet. In letzterem Fall würde ein weiteres Array-Element zufällig ausgewählt und erneut wie beschrieben verfahren. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an Poren in das Simulations-Array gesetzt wurde. Die Anzahl der Poren in der Nukleationsschicht n_{nucl} ist dabei über den skaleninvarianten Simulationsparameter der Nukleationsporendichte ρ_{nucl} und das Volumen des Simulations-Arrays definiert.

In jedes so bestimmte Array-Element $(\tilde{x}_j, \tilde{y}_j, 0 \leq \tilde{z}_j < d_{\text{nucl}} + 1)$ wird dann nicht nur eine Pore gesetzt, sondern ein Porenpaar. Dazu wird der Wert „7“ in das zufällig bestimmte Element geschrieben, was einer passiven – also nicht branchfähigen – Porenwand entspricht. Anschließend wird in das Array-Element $(\tilde{x}_j - 1, \tilde{y}_j + 1, \tilde{z}_j + 1)$ eine „1“ und in das Array-Element $(\tilde{x}_j + 1, \tilde{y}_j - 1, \tilde{z}_j + 1)$ eine „2“ geschrieben, was zwei Porenspitzen repräsentiert, die anschließend in die $[\bar{1}11]$ - bzw. $[1\bar{1}1]$ -Richtung wachsen. Die Elemente oberhalb des Nukleationspunktes werden gegebenenfalls ebenfalls mit passiven Porenwänden („7“) belegt.

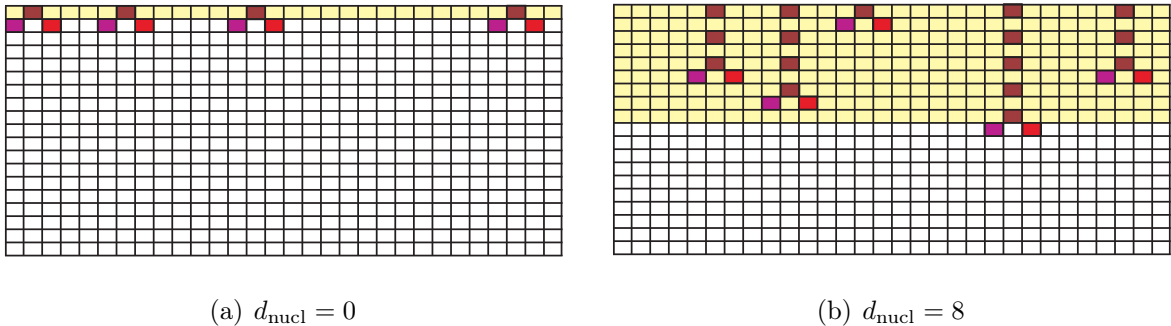


Abbildung 5.19 – Illustration der Nukleationsroutine der Monte-Carlo-Simulation. (a) $d_{\text{nucl}} = 0$: Nukleation findet nur in der obersten Ebene statt, (b) $d_{\text{nucl}} = 8$: Nukleation findet in den obersten 9 Ebenen statt. Die Poren werden jeweils zufällig verteilt.

Abbildung 5.19 veranschaulicht die Nukleationsroutine. Gezeigt ist jeweils die $(\bar{1}10)$ -Ebene. In (a) ist die Nukleation auf die oberste Ebene beschränkt ($d_{\text{nucl}} = 0$), in (b) auf die obersten 9 Ebenen ($d_{\text{nucl}} = 8$). Die Nukleationszone ist durch die gelbe Einfärbung angedeutet. Der Quellcode der Nukleationsroutine ist in Anhang C.1 notiert.

5.5.3 Checkfree-Routine

Die Checkfree-Routine ist eine Routine, die das Simulations-Array daraufhin überprüft, ob Porenwachstum oder Branchen in eine bestimmte Richtung möglich ist. In Richtung der Porenwachstumsrichtung / Richtung der gebrachten Pore wird ein Volumen daraufhin überprüft, ob sich dort eine Porenwand befindet, in diesem Fall liefert die Checkfree-Routine den Wert „false“, falls sich dort keine Porenwand befindet liefert sie „true“. Ist sie „true“, so kann die Pore weiterwachsen, bzw. Branchen stattfinden, ist sie „false“ hört die Pore auf zu wachsen, bzw. Branchen kann nicht stattfinden.

Das Volumen des überprüften Bereichs ist definiert über die bereits in der Nukleationsroutine verwendete Variable l_{free} , welche den minimalen Abstand zwischen zwei Poren repräsentiert, wie er aus den experimentellen Ergebnissen bekannt ist. Läuft eine Porenspitze auf eine Porenwand, so kann sie nicht mehr weiterwachsen sobald die Raumladungszone der Porenwand erreicht wird. In analoger Weise kann kein Branchen stattfinden, wenn der Raum in der Branchrichtung bereits durch die Raumladungszone benachbarter Poren gefüllt ist. l_{free} wird in der Simulation folglich auf den Wert der Raumladungszoneweite d_{RLZ} eingestellt. Aus den gleichen Gründen definiert l_{free} , wie bereits erwähnt, auch den minimalen Abstand zweier Poren in der Nukleation. Der Quellcode der Checkfree-Routine ist in Anhang C.2 notiert.

5.5.4 Branch-Routine

Prinzipiell lassen sich zwei Arten von Branch-Vorgängen unterscheiden, das Branchen an Porenspitzen und das Branchen aus Porenwänden heraus. Beim Branchen an den Porenspitzen entsteht eine zweite Porenspitze, welche in die gleiche \tilde{z} -Richtung wächst wie die Porenspitze, aus der sie brancht. Wächst etwa eine Spitze „nach unten“ in Richtung „1“, so entsteht durch Branchen an der Spitze eine Porenspitze „nach unten“ in Richtung „2“ und vice versa. Analog erfolgt das Branchen an den Spitzen der Poren die „nach oben“ wachsen. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die möglichen Branch-Prozesse.

Beim Branchen aus den Porenwänden entsteht eine zweite Porenspitze, welche in die entgegengesetzte \tilde{z} -Richtung zu der Porenwand, aus der sie brancht, wächst. Ist die Porenwand etwa aus einer „nach unten“ wachsenden Pore entstanden und hat somit den Wert „5“, so kann die neue Porenspitze aus der Wand in die „nach oben“ zeigenden Richtungen „3“ oder „4“ wachsen, dabei sind beide Möglichkeiten gleich wahrscheinlich. Für eine Porenwand mit Wert „6“ funktioniert das Branchen in analoger Weise, Tabelle 5.2 zeigt alle möglichen Branch-Prozesse.

Wert	Branchart	Branch-Richtung
„1“	Branchen an Spitze	„2“
„2“	Branchen an Spitze	„1“
„3“	Branchen an Spitze	„4“
„4“	Branchen an Spitze	„3“
„5“	Branchen aus Wand	„3“ oder „4“
„6“	Branchen aus Wand	„1“ oder „2“

Tabelle 5.2 – Übersicht der möglichen Branch-Prozesse in der Monte-Carlo-Simulation.

Die Wahrscheinlichkeit des Branchens in einem Iterationsschritt der Hauptroutine an einer Porenspitze k_{tips} ist gegeben durch

$$k_{\text{tips}} = 1 - \left(1 - \frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}} \right)^{t_{\text{scale}}}, \quad (5.8)$$

mit der globalen Stromdichte j in mA/cm², der Anzahl der Porenspitzen nach der Nukleationsphase n_{nucl} und der dimensionslosen Zeitskala t_{scale} . Der Bruch ist die absolute Wahrscheinlichkeit des Branchens an den Porenspitzen pro Fläche, welche, wie in dem in Kapitel 5.4 dargestellten Modell gefordert, proportional zur Stromdichte j_{tips} an den Porenspitzen ist, da der Term $\frac{j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}}$ ein Maß für die lokale Stromdichte an den Porenspitzen ist. Der Bruch erhält zudem die Variable p_{tips} , welche einer der beiden primären Simulationsparameter ist. Die Zeitskala $t_{\text{scale}} = n_{\text{tips}}/n_{\text{nucl}}$ ist der Quotient aus der Anzahl der aktiven Porenspitzen n_{tips} zur Anzahl der Porenspitzen nach der Nukleationsphase n_{nucl} , sie skaliert also mit der aktiven Porenfläche. Da galvanostatische Experimente simuliert werden, sinkt die lokale Stromdichte an den Porenspitzen mit zunehmender Anzahl an Porenspitzen und folglich verlangsamt sich die Ätzgeschwindigkeit, sofern die Valenz der elektrochemischen Reaktion konstant ist, wie in der 2. Annahme des Modells (Kapitel 5.4) angenommen wurde. Ein Iterationsschritt in der Hauptroutine dauert somit unterschiedlich lang, wofür t_{scale} ein Maß ist. Die Wahrscheinlichkeit muß daher entsprechend modifiziert werden.

Wie leicht zu sehen ist, läßt sich die Wahrscheinlichkeit in einem Iterationsschritt k_{tips} , nur über den kleinen mathematischen Umweg der doppelten Subtraktion von 1 bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit, daß Branchens stattfinden kann läßt sich nicht direkt darstellen, da es sich dabei um eine bedingte Wahrscheinlichkeit handelt, folglich wird der Umweg über die unbedingte Wahrscheinlichkeit des „Nicht-Branchens“ nötig, welcher durch den Term in der Klammer angegeben wird. Entscheidend dabei ist, daß diese Wahrscheinlichkeit unbedingt ist, was die Exponenzierung durch t_{scale} zur korrekten Beschreibung der länger werdenden Zeiten pro Iterationsschritt erlaubt.

Analog dazu ist die Wahrscheinlichkeit des Branchens in einem Iterationsschritt der Hauptroutine aus einer Porenwand k_{walls} gegeben durch

$$k_{\text{walls}} = 1 - \left(1 - \frac{0,001 \cdot p_{\text{walls}} \cdot j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}} \right)^{t_{\text{scale}}}, \quad (5.9)$$

wobei p_{walls} der zweite primäre Simulationsparameter ist. Der Quellcode der Branch-Routine ist in Anhang C.3 notiert.

5.5.5 Ohmsche Verluste

In der Simulation besteht ferner die Möglichkeit, die Branchwahrscheinlichkeit abhängig von der \tilde{z} -Koordinate zu machen. Die Intention dieser Modifikation ist die Berücksichtigung von ohmschen Verlusten im Elektrolyten innerhalb der Poren, welche für größere Porenlängen zu erwarten sind. Die aus den Gleichungen 5.8 und 5.9 bekannten Branchwahrscheinlichkeiten k_{tips} und k_{walls} werden hierzu wie folgt durch einen exponentiellen

Term modifiziert:

$$k_{\text{tips}} = 1 - \left(1 - \frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\tilde{z} \cdot z_{\text{addprob}}}{ZS} \right\} \right)^{t_{\text{scale}}}, \quad (5.10)$$

$$k_{\text{walls}} = 1 - \left(1 - \frac{0,001 \cdot p_{\text{walls}} \cdot j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\tilde{z} \cdot z_{\text{addprob}}}{ZS} \right\} \right)^{t_{\text{scale}}}, \quad (5.11)$$

mit der Koordinate \tilde{z} , dem zusätzlichen Simulationsparameter z_{addprob} und der Zustandssumme ZS . Für $z_{\text{addprob}} = 0$ ergeben sich die in den Gleichungen 5.8 und 5.9 beschriebenen Wahrscheinlichkeiten für den Fall, daß ohmsche Verluste nicht signifikant sind. Dabei ist ZS definiert als

$$ZS = \frac{z_{\text{branch}}}{n_{\text{branch}}}, \quad (5.12)$$

dabei ist n_{branch} die Anzahl der Branchereignisse in der jeweiligen Iteration und z_{branch} ergibt sich durch Aufsummieren des folgenden Faktors nach jedem Branchereignisse einer Iteration in der Tiefe \tilde{z} des Arrays:

$$z_{\text{branch}} = \sum \exp \{ -\tilde{z} \cdot z_{\text{addprob}} \}. \quad (5.13)$$

Die Normierung des Exponentialfaktors mit der Zustandssumme ZS ist notwendig, um die Gesamtwahrscheinlichkeit konstant zu halten.

5.5.6 Hauptroutine

In der Hauptroutine wird das eigentliche Porenwachstum simuliert. In dem Simulations-Array befinden sich bereits die in der Nukleation gesetzten Poren(spitzen). Das Simulationsarray wird dann nach festen Regeln in einen neuen Belegungszustand transformiert. Dieser Vorgang entspricht dem Prinzip der Markow-Ketten. In jeder Iteration m der Hauptroutine wird der Wert der Elemente des Simulations-Arrays überprüft und anschließend wie folgt für die verschiedenen Werte verfahren:

- „0“ Das Array-Element bleibt mit „0“ belegt = ungeätzt.
- „1“ Es wird an die Stelle $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} + 1)$ eine neue Porenspitze („1“) geschrieben. An der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird aus der Porenspitze eine aktive Porenwand („1“ \rightarrow „5“). Mit der Wahrscheinlichkeit k_{tips} brancht eine neue Porenspitze, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} + 1)$ wird auf „2“ gesetzt.
- „2“ (Analog zu „1“) Es wird an die Stelle $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} + 1)$ eine neue Porenspitze („2“) geschrieben. An der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird aus der Porenspitze eine aktive Porenwand („2“ \rightarrow „5“). Mit der Wahrscheinlichkeit k_{tips} brancht eine neue Porenspitze, $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} + 1)$ wird auf „1“ gesetzt.
- „3“ (Analog zu „1“) Es wird an die Stelle $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} - 1)$ eine neue Porenspitze („3“) geschrieben. An der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird aus der Porenspitze eine aktive Porenwand („3“ \rightarrow „6“). Mit der Wahrscheinlichkeit k_{tips} brancht eine neue Porenspitze, $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} - 1)$ wird auf „4“ gesetzt.

- „4“ (Analog zu „1“) Es wird an die Stelle $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} - 1)$ eine neue Porenspitze („4“) geschrieben. An der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird aus der Porenspitze eine aktive Porenwand („4“ \rightarrow „6“). Mit der Wahrscheinlichkeit k_{tips} braucht eine neue Porenspitze, $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} - 1)$ wird auf „3“ gesetzt.
- „5“ Mit der Wahrscheinlichkeit k_{walls} braucht eine neue Porenspitze aus der Porenwand. Das Element $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} - 1)$ oder $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} - 1)$ wird mit „3“ bzw. „4“ belegt (beides gleich wahrscheinlich).
- „6“ (Analog zu „5“) Mit der Wahrscheinlichkeit k_{walls} braucht eine neue Porenspitze aus der Porenwand. Das Element $(\tilde{x} + 1, \tilde{y} - 1, \tilde{z} + 1)$ oder $(\tilde{x} - 1, \tilde{y} + 1, \tilde{z} + 1)$ wird mit „1“ bzw. „2“ belegt (beides gleich wahrscheinlich).
- „7“ Das Array-Element bleibt mit „7“ belegt = passive Porenwand.
- „8“ Das Array-Element bleibt mit „8“ belegt = passive Porenwand.

Das Wachstum bzw. das Entstehen (durch Branchen) der Poren kann natürlich nur stattfinden, sofern die jeweilige Wachstumsrichtung frei ist, d.h. keine Poren das Wachstum unmöglich machen. Daher wird die Checkfree-Routine vor jedem Weiterwachsen / Branchen durchgeführt. Wird festgestellt, daß kein weiteres Porenwachstum einer existierenden Porenspitze möglich ist, so wird die Porenspitze an der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ zu einer passiven Porenwand („1“ oder „2“ \rightarrow „7“, bzw. „3“ oder „4“ \rightarrow „8“). Auch die hinter der Porenspitze liegenden Elemente werden dabei passiv gesetzt. Stoppt zum Beispiel eine Pore in Richtung „1“ an der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$, so werden die Elemente $(\tilde{x} + \chi, \tilde{y} - \chi, \tilde{z} - \chi)$, wobei χ von 1 bis zur Variablen l_{passiv} läuft, passiv („7“) gesetzt.

Beim Branchen an der Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird diese Stelle ebenfalls passiv gesetzt, dies gilt ebenso für die Elemente hinter dem Branchpunkt, bis zum Abstand l_{passiv} . Der Parameter l_{passiv} hat somit eine ähnliche Bedeutung wie der Parameter l_{free} , er sorgt ebenfalls dafür, daß der minimale Abstand zwischen den Poren eingehalten wird. Der Betrag von l_{passiv} wird typischerweise auf den doppelten Wert der Raumladungszonenweite d_{RLZ} gesetzt.

Das Entstehen neuer Porenspitzen durch Branchen erfordert ebenfalls ein positives Ergebnis der Checkfree-Routine. Liefert diese ein negatives Ergebnis, so findet kein Branchen statt, unabhängig vom Wert von k_{tips} , bzw. k_{walls} .

Abbildung 5.20 veranschaulicht das Porenwachstum. In (a) ist die $(1\bar{1}0)$ -Ebene gezeigt. In der m -ten Iteration sind zwei Poren in rot dargestellt, die ehemals an der selben Stelle in der obersten Zeile nukleiert sind und in die „2“- und „1“-Richtung gewachsen sind. In blau zu sehen sind Poren, die in die „3“- oder „4“-Richtung wachsen oder wuchsen und die $(1\bar{1}0)$ -Ebene durchstoßen. In der $(m + 1)$ -ten Iteration ist zu erkennen, daß beide Porenspitzen einen Schritt weiter in Wachstumsrichtung gewachsen sind. An der in Richtung „1“ (rot) wachsenden Porenspitze hat zusätzlich ein Branch-Vorgang stattgefunden, eine weitere Porenspitze in Richtung „2“ (pink) ist entstanden. In der $(m + 2)$ -ten Iteration wachsen die nun drei Porenspitzen wiederum einen Schritt weiter. Zusätzlich ist aus der Wand der linken Pore eine Pore in Richtung „3“ oder „4“, also aus der $(1\bar{1}0)$ -Ebene heraus, gebrannt, diese ist nicht direkt sichtbar, da die neue Porenspitze außerhalb der gezeigten Ebene liegt, der Branchvorgang hinterließ jedoch passivierte Porenwände (dunkelrot/braun) um den Branchort herum.

In (b) ist die (110) -Ebene gezeigt. In der m^* -ten Iteration ($m^* \neq m$) sind zwei blaue Poren zu sehen, welche in die Richtung „4“ und „3“ wachsen. Diese Poren sind ehemals

aus Porenwänden von „roten“ Poren nukleiert und starten deshalb in Ebenen mit $\tilde{z} > 0$ und wachsen nach oben, wie in der $(m^* + 1)$ -ten Iteration zu sehen ist. An den Spitzen kann wiederum Branchen stattfinden, hier brancht aus einer „4“-Porenspitze (grün) eine „3“-Porenspitze (blau). Zusätzlich entsteht rechts unten eine neue Porenspitze, die, wie in der $(m^* + 2)$ -ten Iteration zu erkennen ist, in die Richtung „3“ wächst. Diese Spitze ist innerhalb dieser Iteration aus einer „roten“ Porenwand gebrancht. In der linkensten blauen Pore ist zudem ein Branchen aus der Porenwand zu sehen (passive Wände), hier ist wiederum eine Porenspitze entstanden, welche in Richtung „1“ oder „2“ wächst. In allen drei Iterationen zu sehen sind zudem rote Poren. Diese Poren wachsen oder wuchsen in Richtung „1“ oder „2“ und durchstoßen folglich die (110) -Ebene.

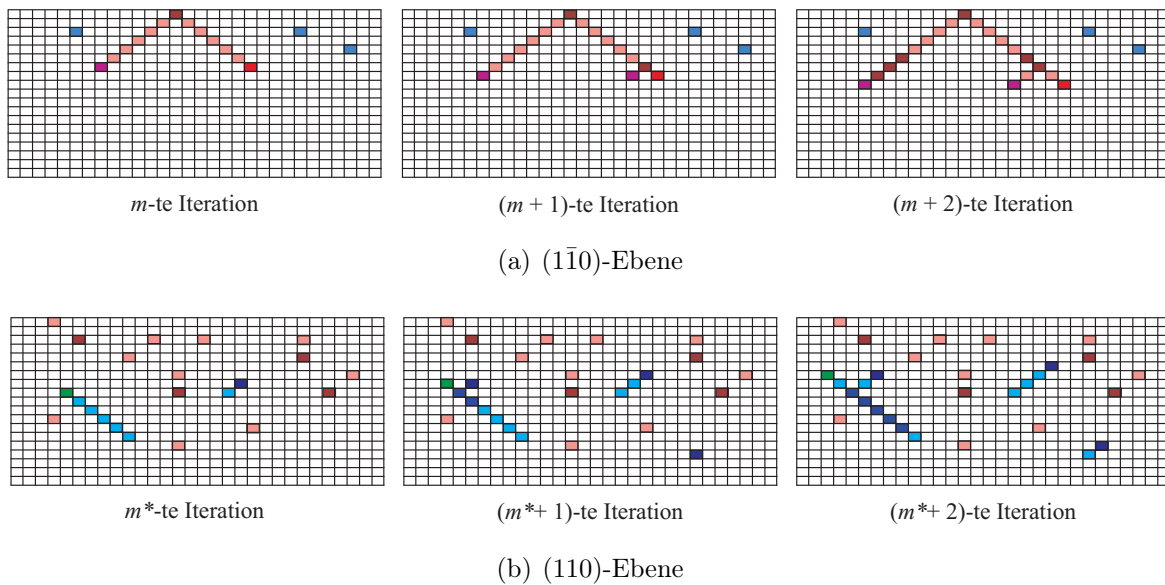


Abbildung 5.20 – Veranschaulichung des Porenwachstums in der Monte-Carlo-Simulation. (a) Darstellung der $(1\bar{1}0)$ -Ebene mit Poren (Rottöne), die in Richtung „1“ und „2“ wachsen. In der $(m + 1)$ -ten Iteration ist Branchen an der Porenspitze zu sehen, in der $(m + 2)$ -ten Iteration Branchen aus der Porenwand. Die blauen Poren sind Poren, die in Richtung „3“ oder „4“ wachsen und folglich die $(1\bar{1}0)$ -Ebene durchstoßen. (b) Darstellung der (110) -Ebene mit Poren (Blautöne), die in Richtung „3“ oder „4“ wachsen. Wiederum ist das Branchen an Spitzen $(m^* + 1)$ sowie aus der Wand gezeigt $(m^* + 2)$. Zudem entsteht eine neue Pore in Richtung „3“ in der $(m^* + 1)$ -ten Iteration. Die roten Poren sind Poren, die in Richtung „1“ oder „2“ wachsen und folglich die (110) -Ebene durchstoßen.

Aus sofort ersichtlichen Gründen ist die Hauptroutine in der praktischen Umsetzung in zwei Teilroutinen geteilt. In der ersten Teilroutine wird das Simulations-Array in der m -ten Iteration von $\tilde{z} = 0$ bis $\tilde{z} = m - 1$ durchlaufen und die Elemente wie beschrieben transformiert. Dabei werden allerdings nur jene Branchereignisse / jenes Porenwachstum / Passivieren berücksichtigt, das mit in $-\tilde{z}$ -Richtung wachsenden Poren verbunden ist. Diese Unterscheidung ist notwendig, da in \tilde{z} -Richtung wachsende Poren ansonsten in jeder Iteration mehrere Wachstumsschritte machen würden. Man nehme beispielsweise eine Pore in der Tiefe $\tilde{z} = 5$. Die Routine liefere durch das Array von $\tilde{z} = 0$ bis $\tilde{z} = m - 1$. Bei $\tilde{z} = 5$ würde die Pore ein Element weiterwachsen, nach $\tilde{z} = 6$. Der Iterationsschritt der Simulation wäre allerdings noch nicht beendet, denn das Array würde immer noch von jetzt $\tilde{z} = 5$ bis $\tilde{z} = m - 1$ durchlaufen. Somit würde in der selben Iteration die bereits

weitergewachsene Pore bei $\tilde{z} = 6$ bis $\tilde{z} = m - 1$ jeweils erneut einen Schritt weiterwachsen, was physikalisch nicht sinnvoll wäre und somit in der Simulation nicht erwünscht ist. Daher werden nur in $-\tilde{z}$ -Richtung wachsende / branchende Poren berücksichtigt. Analog wird in der zweiten Teilroutine der Hauptroutine das Array von $\tilde{z} = m - 1$ bis $\tilde{z} = 0$ durchlaufen und ausschließlich in \tilde{z} -Richtung wachsende Poren werden transformiert. Das Durchlaufen beider Teilroutinen nacheinander stellt somit eine Iteration der Hauptroutine dar. Der Quellcode der Hauptroutine ist in Anhang C.4 notiert.

5.5.7 Übersicht der Simulationsparameter

Wie bereits in Kapitel 5.5 beschrieben wurde, stellen die Parameter p_{tips} und p_{walls} die primären, frei wählbaren Simulationsparameter dar. Zusätzlich existiert der Parameter z_{addprob} , welcher, wie in Kapitel 5.5.5 beschrieben wurde, die ohmschen Verluste in den Poren repräsentiert. Darüberhinaus benötigt die Simulation sekundäre Parameter, welche aus den zu simulierenden Ergebnissen des Crysto-Poren-Wachstums direkt resultieren. Diese Parameter wurden bereits im Verlauf des Kapitels 5.5 detailliert beschrieben. In Tabelle 5.3 sind diese sekundären Simulationsparameter und ihre Bedeutung zur besseren Übersicht zusammengefaßt dargestellt. Ferner sind typische Werte für die Simulation des Crysto-Poren-Wachstums auf InP als Orientierung angegeben.

Parameter	Bedeutung	Typische Werte
j	Globale Stromdichte. Wird direkt aus dem zu simulierenden elektrochemischen Experiment übernommen.	0,4 mA/cm ²
v_{start}	Ätzgeschwindigkeit zu Beginn des Experiments.	1 µm/min
l_{array}	„Seitenlänge“ des drei-dimensionalen Simulations-Arrays. Ist begrenzt durch den PC-Arbeitsspeicher.	1024 Elemente
d_{mesh}	Kantenlänge der Voxel des Simulations-Arrays. Flächendiagonale der Voxel wird dem experimentell ermittelten Porendurchmesser der Crysto-Poren angepaßt.	(60–100) nm
l_{free}	Minimaler Abstand zwischen zwei Poren. Aus REM-Aufnahmen ermittelbar, Größenordnung $\approx d_{\text{RLZ}}$.	(0–5) Voxel
l_{passiv}	Gibt an, wieviele Voxel einer Pore um den Ort eines Branchereignisses passiviert werden.	(0–5) Voxel
ρ_{nucl}	Dichte der Poren in der Nukleationsschicht.	1 µm ⁻²
d_{nucl}	Anzahl der obersten Voxelenebenen, in denen die Nukleation stattfindet minus 1.	(0–10) Voxel

Tabelle 5.3 – Übersicht der sekundären Simulationsparameter der Monte-Carlo-Simulation.

5.5.8 Generierte Daten

Im folgenden werden die in der Simulation generierten quantitativen Daten aufgeführt und gegebenenfalls erläutert, wie diese genau generiert werden. Die Daten ermöglichen einen quantitativen Vergleich mit experimentellen Daten und damit eine Überprüfung des Wachstumsmodells der Crysto-Poren.

Graphische Darstellung der Wachstumsebenen

Da die Crysto-Poren in der (110)- und ($1\bar{1}0$)-Ebene wachsen, ist die Darstellung der Simulationsdaten in Form von graphischen Abbildern dieser Ebenen sinnvoll. Dazu werden die Daten genauso dargestellt, wie es schematisch in Abbildung 5.20 dargestellt ist. Aus den Daten des Simulations-Arrays werden Bitmap-Bilder generiert, in denen die Array-Elemente als Pixel in den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Farben illustriert werden. Wie bereits erwähnt wurde, werden die Bitmap-Bilder zur Präsentation lateral um den Faktor $\sqrt{2}$ gestreckt, damit die Porengeometrie korrekt wiedergegeben wird. Zusätzlich werden noch Darstellungen der (100)-Ebenen gezeigt, also Schnitte parallel zur Oberfläche in variabler Tiefe z . Diese Form der Illustration liefert den besten Einblick auf die Nukleationsphase, wenn man die oberste Ebene ($z = 0$) des Simulations-Arrays betrachtet. Wieviele und welche Ebenen genau abgespeichert werden, läßt sich im Programm einstellen.

Anzahl der Porenspitzen

Die Anzahl der aktiven Porenspitzen n_{tips} wird laufend ermittelt. Dazu wird die in der Nukleationsroutine gesetzte Anzahl an Porenspitzen mit jedem Branch-Vorgang um eins erhöht. Hört eine Pore auf zu wachsen, so wird die Anzahl um eins verringert. Da in der Hauptroutine den einzelnen Iterationsschritten eine absolute Zeit zugeordnet wird, ist auch eine Darstellung $n_{\text{tips}}(t)$ möglich.

Porentiefe

Die Porentiefe d_{pore} läßt sich in Abhängigkeit von der Zeit t darstellen. Die Tiefe d_{pore} ergibt sich direkt aus der Kantenlänge eines Voxels d_{mesh} und aus der Kenntnis der tiefsten (größter \tilde{z} -Wert) mit Poren belegten Ebene. Die zugehörige Zeit t wird wie bereits erwähnt ermittelt.

Porendichte

Die Porendichte $\rho_{\text{pore}}(z)$ wird in Abhängigkeit von der Tiefe z ermittelt. Dazu wird ein Array definiert, welches für jede Ebene \tilde{z} die Anzahl der in dieser Ebene enthaltenen Porenspitzen + Porenwände enthält. Bei jedem Schreiben einer Porenspitze (nach Branches oder Weiterlaufen) an einer Stelle $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ wird das Arrayelement an der Stelle \tilde{z} um eins erhöht. Es wird jeweils eine Porendichte der nach oben wachsenden/gewachsenen Poren und der nach unten wachsenden/gewachsenen Poren in einem eigenen Array ermittelt.

5.6 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation präsentiert. Simuliert wurden dabei drei verschiedene Systeme, das Crysto-Poren-Wachstum auf n-InP der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (Kapitel 5.2), auf InP der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (Kapitel 5.2) sowie Crysto-Poren-Domänen auf n-GaAs (siehe Kapitel 2.4.4). Gezeigt ist jeweils das Ergebnis für optimale Simulationsparameter, d.h. jene Simulationsparameter, unter deren Verwendung die Systeme möglichst exakt simuliert werden konnten.

5.6.1 Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, konnte die Monte-Carlo-Simulation das Crysto-Poren-Wachstums auf InP der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ unter Verwendung der in Tabelle 5.4 aufgelisteten Simulationsparameter reproduzieren. Die Stromdichte j und die Ätzgeschwindigkeit zu Beginn des Experiments v_{start} ergaben sich direkt aus dem elektrochemischen Experiment. Die Voxelgröße d_{mesh} wurde an den experimentell ermittelten Porendurchmesser angepaßt und betrug 100 nm. Für den Abstandsparameter l_{free} wurde 0 Voxel und für die Passivierungslänge l_{passiv} 2 Voxel gewählt. Die Nukleation erfolgte in der ersten Zeile des Simulationsarrays ($d_{\text{nucl}} = 0$), die Poren waren „random“ verteilt und die Nukleationsporendichte ρ_{nucl} betrug $1 \mu\text{m}^{-2}$. Die primären Simulationsparameter, die Branchparameter, wurden auf $p_{\text{tips}} = 5 \text{cm}^2/\text{mA}$ und $p_{\text{walls}} = 50 \text{cm}^2/\text{mA}$ festgelegt. Ohmsche Verluste wurden nicht implementiert ($z_{\text{addprob}} = 0$).

Parameter	InP ($8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	InP ($1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	GaAs-Domänen
p_{tips}	$5 \text{cm}^2/\text{mA}$	$2 \text{cm}^2/\text{mA}$	$0,001 \text{cm}^2/\text{mA}$
p_{walls}	$50 \text{cm}^2/\text{mA}$	$0,75 \text{cm}^2/\text{mA}$	$0,001 \text{cm}^2/\text{mA}$
z_{addprob}	0	0,001	0
j	$0,4 \text{mA}/\text{cm}^2$	$0,4 \text{mA}/\text{cm}^2$	$80 \text{mA}/\text{cm}^2$
v_{start}	$1,2 \mu\text{m}/\text{min}$	$2,4 \mu\text{m}/\text{min}$	$200000 \mu\text{m}/\text{min}$
d_{mesh}	100 nm	60 nm	400 nm
l_{free}	0 Voxel	1 Voxel	1 Voxel
l_{passiv}	2 Voxel	1 Voxel	0 Voxel
ρ_{nucl}	$1 \mu\text{m}^{-2}$	$1 \mu\text{m}^{-2}$	$0,0001 \mu\text{m}^{-2}$
d_{nucl}	0	0	0
Nukleation	random	random	random

Tabelle 5.4 – Verwendete Simulationsparameter für die Modellierung des Crysto-Poren-Wachstums auf InP mit der Dotierung $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, auf InP mit der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und der Crysto-Poren-Domänen auf GaAs.

In Abbildung 5.21 sind die Crysto-Poren-Morphologien aus dem elektrochemischen Experiment und die simulierten Crysto-Poren-Morphologien für die (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene für drei verschiedene Ätzzeiten gezeigt. In den beiden linken Spalten ist jeweils die gesamte Crysto-Poren-Schicht gezeigt, in den REM-Aufnahmen ist dabei die Nukleationsschicht zur besseren Vergleichbarkeit nicht dargestellt. In den beiden rechten Spalten ist ein Ausschnitt dieser Morphologien, unter erhöhter und jeweils gleicher Vergrößerung, gezeigt. In Abbildung 5.22 ist in analoger Form der Vergleich für die (110)-Ebene dargestellt.

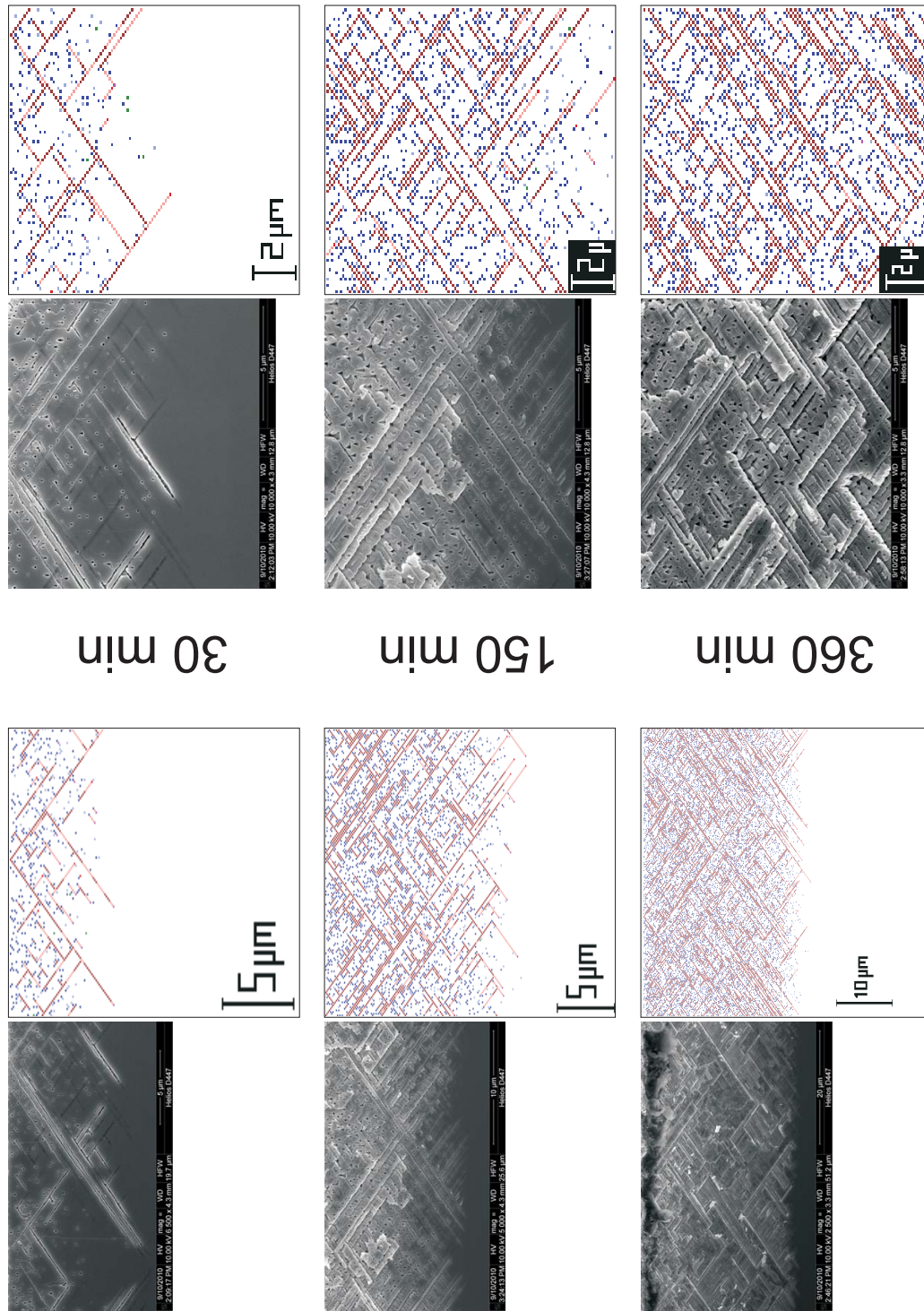


Abbildung 5.21 – Vergleich der Porenmorphologie aus dem Experiment mit den Ergebnissen aus der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Links ist die Porenmorphologie der gesamten Schicht für drei Ätzeiten verglichen, rechts jeweils ein Teil der Porenmorphologie bei gleicher Vergrößerung.

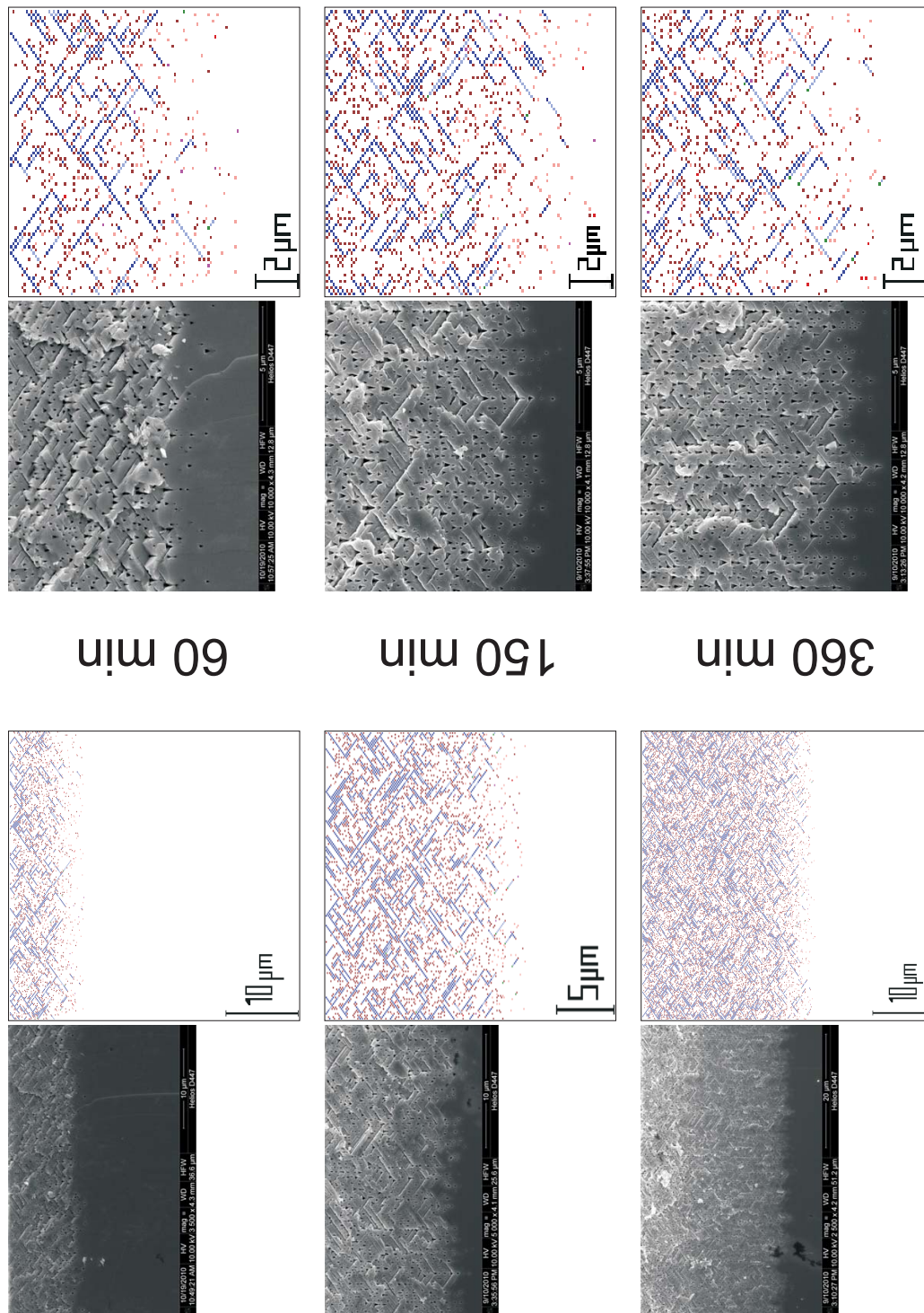


Abbildung 5.22 – Vergleich der Porenmorphologie aus dem Experiment mit den Ergebnissen aus der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), (110)-Ebene. Links ist die Porenmorphologie der gesamten Schicht für drei Ätzeiten verglichen, rechts jeweils ein Teil der Porenmorphologie bei gleicher Vergrößerung.

Es ist bereits auf den ersten Blick zu erkennen, daß die Monte-Carlo-Simulation die experimentellen Ergebnisse sehr gut reproduzieren kann. Einen objektiveren Vergleich liefert die Gegenüberstellung von experimentellen Ergebnissen (Punkte) und Simulationsergebnissen (Linien) in Abbildung 5.23. Abbildung 5.23 (a) und (b) zeigen die Porendichte der nach unten bzw. nach oben wachsenden Poren für jeweils drei Ätzzeiten. Analog ist in Abbildung 5.23 (c) die Porentiefe als Funktion der Ätzzeit für Experiment und Simulation gezeigt. Alle Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, lediglich für $t = 150$ min zeigt sich eine leichte Abweichung zwischen Simulation und Experiment, welche konsistent in allen Daten vorhanden ist; so sind auch die simulierten Porenmorphologien leicht tiefer als im Experiment, die Abweichungen bewegen sich allerdings im Bereich der statistischen Abweichung des elektrochemischen Experiments.

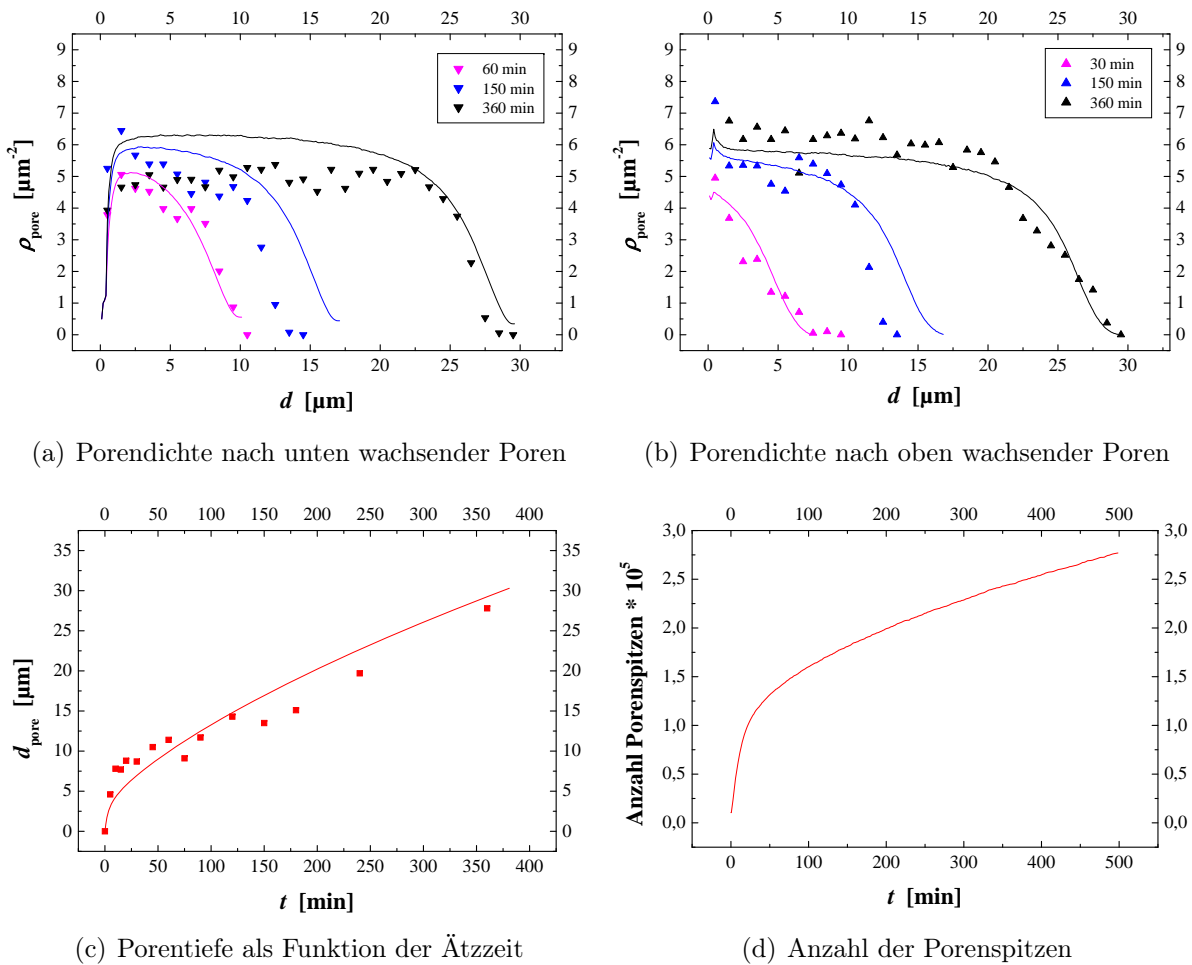


Abbildung 5.23 – Vergleich der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) mit experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Ergebnisse sind als Punkte dargestellt, die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation als Linien. (a) Porendichte der nach unten wachsenden Poren als Funktion der Tiefe für drei Ätzzeiten. (b) Porendichte der nach oben wachsenden Poren als Funktion der Tiefe für drei Ätzzeiten. (c) Porentiefe als Funktion der Ätzzeit. (d) zeigt die in der Simulation ermittelte Anzahl der (aktiven) Porenspitzen in dem verwendeten Simulationsvolumen als Funktion der Ätzzeit.

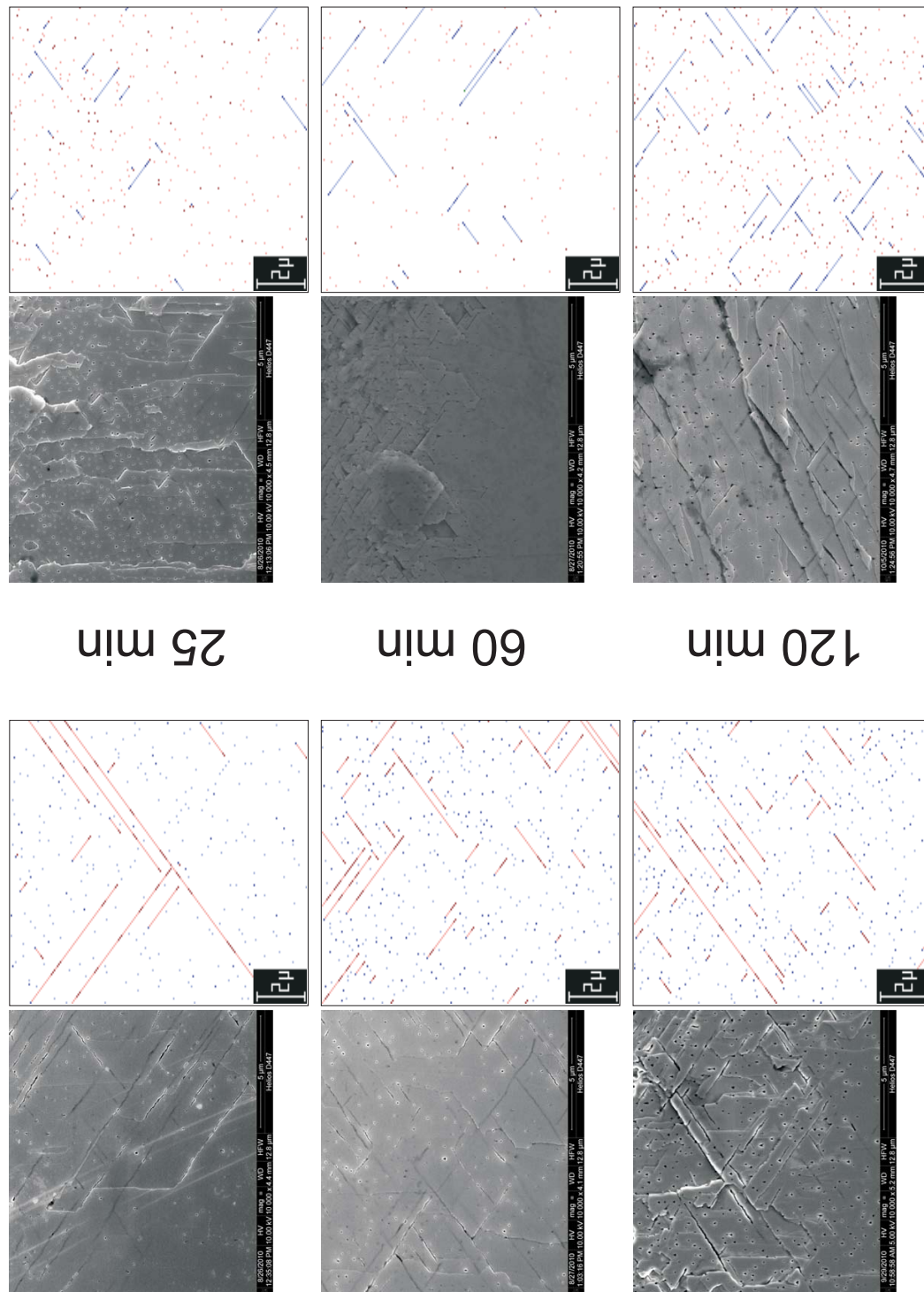


Abbildung 5.24 – Vergleich der Porenmorphologie aus dem Experiment mit den Ergebnissen aus der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Pore in InP ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Links ist die Porenmorphologie in der (110)-Ebene, rechts die Porenmorphologie in der (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene für jeweils drei Ätzeiten verglichen.

Der charakteristische Verlauf aller Kurven kann durch die Simulation sehr gut reproduziert werden und ist eine starke Funktion des Absolutwerts und der Verhältnisse der Branchwahrscheinlichkeiten. In Abbildung 5.23 (d) ist die in der Simulation ermittelte Anzahl der (aktiven) Porenspitzen in dem verwendeten Simulationsvolumen als Funktion der Ätzzeit gezeigt.

5.6.2 Crysto-Poren in InP ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

Die Monte-Carlo-Simulation konnte ebenfalls das Crysto-Poren-Wachstum auf InP der Dotierung $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ unter Verwendung der in Tabelle 5.4 aufgelisteten Simulationsparameter reproduzieren. Die Stromdichte j und die Ätzgeschwindigkeit zu Beginn des Experiments v_{start} ergaben sich erneut direkt aus dem elektrochemischen Experiment.

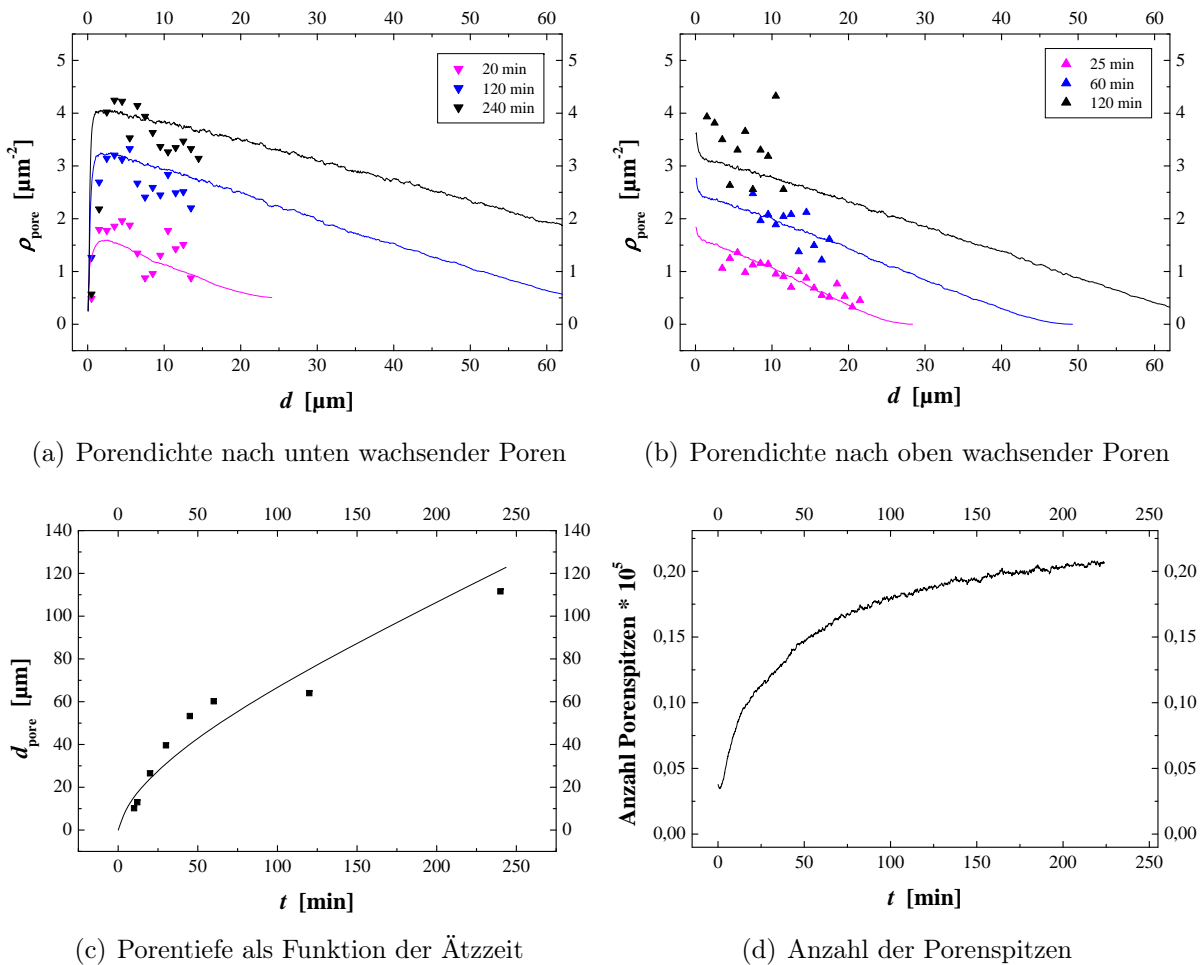


Abbildung 5.25 – Vergleich der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren in InP ($N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) mit experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Ergebnisse sind als Punkte dargestellt, die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation als Linien. (a) Porendichte der nach unten wachsenden Poren als Funktion der Tiefe für drei Ätzzeiten. (b) Porendichte der nach oben wachsenden Poren als Funktion der Tiefe für drei Ätzzeiten. (c) Porentiefe als Funktion der Ätzzeit. (d) zeigt die in der Simulation ermittelte Anzahl der (aktiven) Porenspitzen in dem verwendeten Simulationsvolumen als Funktion der Ätzzeit.

Die Voxelgröße d_{mesh} wurde an den experimentell ermittelten Porendurchmesser an-

gepaßt und betrug 60 nm. Für den Abstandsparameter l_{free} wurde 1 Voxel und für die Passivierungslänge l_{passiv} 1 Voxel gewählt. Die Nukleation erfolgte in der ersten Zeile des Simulations-Arrays ($d_{\text{nucl}} = 0$), die Poren waren „random“ verteilt und die Nukleationsporendichte ρ_{nucl} betrug $1 \mu\text{m}^{-2}$. Die primären Simulationsparameter, die Branchparameter, wurden auf $p_{\text{tips}} = 2 \text{ cm}^2/\text{mA}$ und $p_{\text{walls}} = 0,75 \text{ cm}^2/\text{mA}$ festgelegt. Ohmsche Verluste wurden implementiert, der zugehörige Parameter z_{addprob} wurde mit 0,001 angenommen. Aufgrund der großen Tiefe der Poren wurde für die folgenden Simulationen ein Simulationsarray der Größe $(1024 \cdot 1024 \cdot 2048)$ Voxel verwendet.

In Abbildung 5.24 ist ein Vergleich der Porenmorphologie aus Experiment und Simulation dargestellt. Auf der linken Seite ist dabei ein Vergleich der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für drei Ätzzeiten gezeigt, auf der rechten Seite ist analog dazu die (110) -Ebene dargestellt. Erneut ist eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation zu erkennen. Abbildung 5.25 zeigt weitere Resultate der Simulation im Vergleich mit dem Experiment. Experimentelle Ergebnisse sind dabei als Punkte dargestellt, die Ergebnisse der Simulation als Linien. In Abbildung 5.25 (a) und (b) sind die Porendichte der nach unten bzw. nach oben wachsenden Poren als Funktion der Tiefe d für jeweils drei verschiedene Ätzzeiten verglichen. Es ist zu sehen, daß die Simulation die charakteristische Verteilung der Poren sehr gut beschreiben kann, welche sich zudem deutlich vom charakteristischen Verlauf für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ unterscheidet. Ferner sei darauf verwiesen, daß die Berücksichtigung der ohmschen Verluste ($z_{\text{addprob}} > 0$) essentiell ist, um eine sehr gute Übereinstimmung der Daten zu erhalten. In Abbildung 5.25 (c) ist zu sehen, daß die Simulation die experimentell ermittelte Porentiefe als Funktion der Ätzzeit gut reproduzieren kann. Abbildung 5.25 (d) zeigt erneut die in der Simulation ermittelte Anzahl der (aktiven) Porenspitzen als Funktion der Ätzzeit. Die ermittelte Anzahl ist dabei um etwa eine Größenordnung geringer als für $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

5.6.3 Crysto-Poren-Domänen

In der Simulation des Wachstums der Crysto-Poren-Domänen in GaAs wurden die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Simulationsparameter verwendet. Die Stromdichte j ist direkt aus dem elektrochemischen Experiment bekannt (siehe [114]) und betrug $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Die Voxelgröße d_{mesh} wurde ebenfalls an die experimentellen Daten angepaßt und betrug 400 nm. Da die genaue Nukleationsporendichte ρ_{nucl} nicht bekannt war, wurde diese mit $0,0001 \mu\text{m}^{-2}$ sehr niedrig gewählt, um ein ineinanderwachsen der Domänen zu verhindern, so daß das Wachstum einzelner Domänen gut beobachtet werden konnte. Die Nukleation erfolgte in der ersten Zeile des Simulations-Arrays ($d_{\text{nucl}} = 0$), die Poren waren „random“ verteilt. Die Ätzgeschwindigkeit zu Beginn des Experiments v_{start} wurde auf $200000 \mu\text{m}/\text{min}$ festgelegt, so daß sich die in [114] beschriebenen Ätzzeiten für die spezifizierte Domänengröße ergab. Für den Abstandsparameter l_{free} wurde 1 Voxel und für die Passivierungslänge l_{passiv} 0 Voxel gewählt. Die primären Simulationsparameter wurden auf $p_{\text{tips}} = 0,001 \text{ cm}^2/\text{mA}$ und $p_{\text{walls}} = 0,001 \text{ cm}^2/\text{mA}$ festgelegt. Ohmsche Verluste wurden nicht implementiert ($z_{\text{addprob}} = 0$).

Abbildung 5.26 zeigt den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation. Der Vergleich von Abbildung 5.26 (a) und (b) läßt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erkennen. Die Dichte an Poren ist in der simulierten Domäne leicht geringer als im Experiment. Dies ist ein Resultat des diskreten Abstandsparameters l_{free} , welcher auf 1 Voxel ($\hat{=} 400 \text{ nm}$) festgelegt wurde,

was zu groß ist, um den charakteristischen Porenabstand des Experiments zu erzeugen. Die Simulation mit $l_{\text{free}} = 0$ Voxel zeigte wesentlich schlechtere Ergebnisse, und daher ist das hier präsentierte Ergebnis mit $l_{\text{free}} = 1$ Voxel die bestmögliche Annäherung an die experimentellen Ergebnisse. Die Struktur und Charakteristik der Domäne ist trotz dieser geringen Abweichung deutlich zu erkennen, in Abbildung 5.26 (c) und (d) sind die Domänen in ihre charakteristischen Bereiche unterteilt worden. Wie aus dem elektrochemischen Experiment bekannt, lassen sich die Domänen in vier dreieckige Bereiche unterteilen. In den Bereichen I und II liegt eine höhere Porosität vor und die Porendurchstoßpunkte sind ungeordnet, in den Bereichen III und IV ist neben der niedrigeren Porosität auch eine Anordnung der Poren entlang von Linien zu beobachten. Die Simulation gibt dieses charakteristische Verhalten sehr gut wieder.

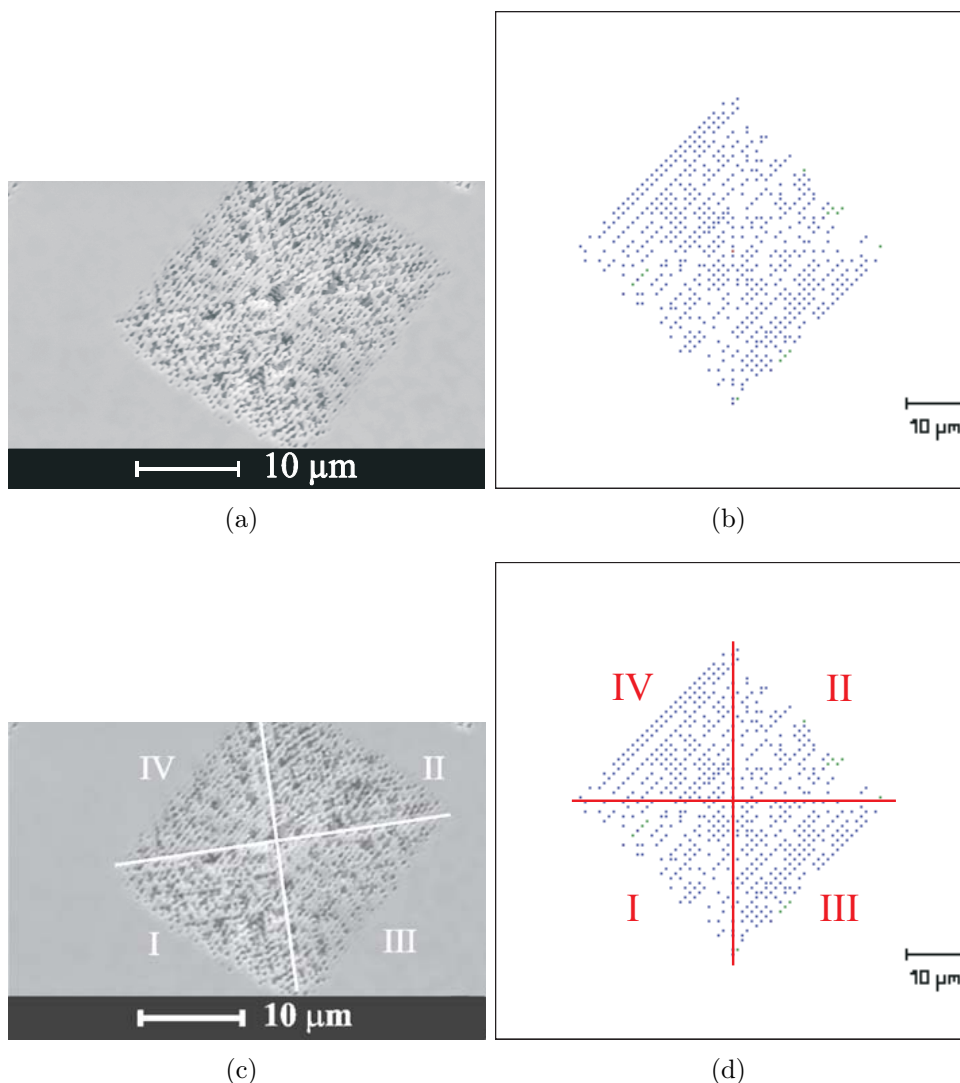


Abbildung 5.26 – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation für Crysto-Poren-Domänen in GaAs. (a) REM-Aufnahme einer Domäne auf einer (100)-Oberfläche und (b) entsprechendes Ergebnis der Simulation. (c) Die Domänen lassen sich in vier Teile unterteilen, in III und IV sind die Poren entlang von Linien angeordnet, in I und II sind sie ungeordnet. (d) Diese Unterteilung ist ebenfalls in der Simulation zu erkennen.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Wachstumsmodus der Currentline-Poren

Das Wachstum von Currentline-Poren zeichnet sich durch drei charakteristische Mechanismen aus, welche sich in den drei Halbkreisen der FFT-IS-Messungen (siehe Kapitel 4.5) widerspiegeln. Wie die Auswertung in Kapitel 4.5.1 gezeigt hat, deuten die Meßergebnisse stark darauf hin, daß sich an den Porenspitzen eine idealerweise halbkugelförmige Raumladungszone (RLZ) ausbildet. Dies ist schematisch in Abbildung 6.1 (a) veranschaulicht. Ferner wurde gezeigt, daß Halbkreis 2 auf den Avalanche-Durchbruch an den Porenspitzen zurückzuführen ist. Wie in Kapitel 2.2.2 ausgeführt wurde, ist es zu erwarten, daß der Avalanche-Bereich wesentlich kleiner als die Raumladungszonenweite d_{RLZ} und an der Grenzfläche lokalisiert ist. Die für die elektrochemische Auflösung benötigten Löcher würden demnach auf der gesamten Porenspitzenfläche generiert und auch dort verbraucht. Die elektrochemische Auflösung kann natürlich immer nur unter dem Vorbehalt ablaufen, daß die Raumladungszone der betroffenen Porenspitze durch den Ätzworgang sich „frei verschieben“ kann, d.h. die Auflösung kann nicht stattfinden, wenn die somit entstehende neue Porengeometrie in einem Überlapp benachbarter Raumladungszonen resultieren würde. Das Wachstum senkrecht zur Symmetrieachse der Currentline-Poren sollte somit nur eingeschränkt möglich sein. Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.5.1 bzw. Tabelle 4.1 zeigen, resultiert diese Überlappbedingung in einem minimalen Porenabstand (= Porenwanddicke) d_{Wand} . Wie in Kapitel 4.5.1 ferner gezeigt werden konnte, ist d_{Wand} abhängig von der Dotierung des InP und läßt sich sehr gut mit der doppelten Weite der Raumladungszone d_{RLZ} approximieren.

Das dritte und wesentlichste Charakteristikum des Wachstumsmodus der Currentline-Poren ist der Transport der chemischen Spezies durch die Poren. Wie in Kapitel 4.5.3 ausgeführt wurde, deutet der dritte Halbkreis in den FFT-IS-Meßdaten auf ein starkes Konzentrationsgefälle chemischer Spezies im Elektrolyten innerhalb der Poren hin sowie auf die Abwesenheit einer passivierenden Helmholtzschicht an den Porenspitzen. Um welche chemischen Spezies es sich dabei handelt, ist im Rahmen der verwendeten Meßmethoden nicht direkt bestimmbar. Daß sie aber in den Impedanzspektren meßbar sind, bedeutet zwangsläufig, daß sie innerhalb des Stromkreises des elektrochemischen Experiments eine Rolle spielen. Es wird sich also um Spezies handeln, welche direkt oder indirekt mit der elektrochemischen Auflösung an den Porenspitzen zu tun haben. Da der verwendete Elektrolyt HCl ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den chemischen Spezies um Cl^- -Ionen handelt, welche für die elektrochemische Auflösung an den Porenspitzen

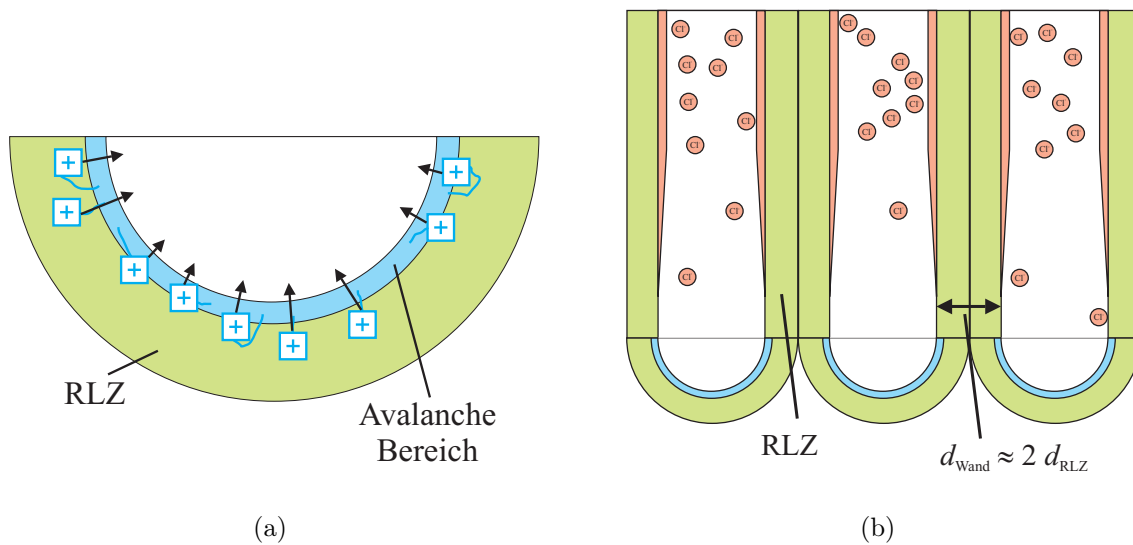


Abbildung 6.1 – Schematische Darstellung der physiko-chemischen Prozesse während des Wachstums von Currentline-Poren. (a) An den Porenspitzen befindet sich eine Raumladungszone mit einer dünnen Zone, in der Avalanche-Durchbruch stattfindet. Die generierten Löcher werden an den Spitzen elektrochemisch verbraucht. (b) Die Raumladungszonen bestimmen die Wanddicke d_{Wand} der Poren in der hexagonal dicht gepackten Anordnung. Die chemischen Spezies innerhalb der Poren sind verarmt und werden durch eine Mischung von Diffusion und Drift nachgeführt.

verantwortlich sind.

In Kapitel 4.3.3 wurde gezeigt, daß die Tiefe der Currentline-Poren d_{pore} über ein Potenzgesetz (Gleichung 4.2) mit dem Exponenten γ von der Ätzeit t abhängt. Zudem ist die Porentiefe unabhängig von der Dotierung des InP. Dieses Phänomen läßt sich ebenfalls dadurch erklären, daß der Transport chemischer Spezies durch die Poren für die elektrochemische Reaktion limitierend ist. Demzufolge wäre für einen reinen Diffusionsprozeß ein Exponent $\gamma = 0,5$ zu erwarten. Der gemessene Wert von 0,57 liegt sehr nah an diesem Wert und deutet somit stark darauf hin, daß Diffusion maßgeblich verantwortlich für den Transport chemischer Spezies durch die Poren ist. Die Abweichung des Exponenten läßt sich dadurch erklären, daß es sich nicht ausschließlich um einen Diffusionsprozeß handelt, sondern daß im Teilchenstrom zusätzlich eine Driftkomponente existiert, welche durch die partiell in den Poren abfallende externe Ätzspannung bedingt ist. Es sei angemerkt, daß diese Interpretation geladene Teilchen postuliert, was wiederum darauf deutet, daß es sich bei den chemischen Spezies um Cl^- handelt. Zur weiteren Unterlegung dieser Interpretation sei zudem darauf verwiesen, daß HCl bekanntlich nahezu komplett dissoziiert, so daß Cl^- -Ionen schon im Gleichgewichtsfall in hoher Konzentration vorhanden sind. Ferner ist mit dieser Interpretation sofort ersichtlich, daß Currentline-Poren in unveränderter Weise geätzt werden können, wenn anstelle von HCl NaCl verwendet wird [89]. Andererseits ist nicht klar, welche Spezies im Falle der Verwendung von flüssigem Ammoniak [90] für die elektrochemische Auflösung verantwortlich sind. Da dieser Elektrolyt zusätzlich wasserfrei ist, gibt es keine gemeinsamen chemischen Spezies im Vergleich zu wässriger HCl. Es ist allerdings zu beachten, daß die Poren im Falle von flüssigem Ammoniak nur bis zu einer sehr geringen Tiefe von etwa $5 \mu\text{m}$ geätzt werden können, die Gründe dafür liegen im un-

klaren. Es wird daher noch weitere Forschung an diesem System benötigen, um genauere Kenntnis zu erlangen.

Wie bereits erwähnt wurde, deuten die FFT-IS-Messungen ferner auf ein weiteres Charakteristikum der Currentline-Poren – die Abwesenheit einer Helmholtzschicht – und somit auf unpassivierte Porenspitzen hin. Dieses Phänomen erklärt, warum die Stromdichte im Falle von Currentline-Poren deutlich höher ist als bei den Crysto-Poren. In diesem Zusammenhang stellt sich nun ebenfalls die Frage, welche chemischen Spezies für die Passivierung verantwortlich sind, und erneut sei darauf verwiesen, daß dies mit den hier angewendeten Meßmethoden nicht bestimmbar ist. Es liegt nichtsdestoweniger nahe zu vermuten, daß es sich um Cl handelt, welches auf planar Grenzflächen im Gleichgewicht InP [78] (und auch GaAs [79]) passiviert. Somit wären die auflösenden Spezies gleichzeitig auch die passivierenden Spezies und folglich unterlägen die passivierenden Spezies ebenfalls den beschriebenen Transportphänomenen.

6.2 Wachstumsmodus der Crysto-Poren

Analog zum Wachstumsmodus der Currentline-Poren zeichnet sich das Wachstum von Crysto-Poren durch charakteristische Mechanismen aus, welche im folgenden diskutiert werden. Wie in Kapitel 5.3 ausgeführt wurde, tritt in den Impedanzspektren für alle untersuchten Dotierungskonzentrationen des InP jeweils ein Halbkreis auf. Für Langzeitexperimente tritt bei der niedrigsten Dotierungskonzentration nach einiger Zeit zusätzlich ein zweiter Halbkreis auf. Der zum ersten Halbkreis gehörende Transferwiderstand R_1 zeichnet sich dadurch aus, daß sein zeitlicher Verlauf qualitativ mit dem charakteristischen Verlauf der Ätzspannung in den (galvanostatischen) Experimenten (siehe Kapitel 5.2.2) übereinstimmt. Dieser Fakt deutet daher stark darauf hin, daß R_1 der Transferwiderstand der elektrochemisch aktiven Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ist. Es ist anzunehmen, daß die aktive Grenzfläche mit der Fläche der Porenspitzen gleichzusetzen ist, da hier der Faradaysche Strom während des Ätzens fließt. Es findet zwar auch Branchen aus den Wänden statt, dieses Branchen erzeugt aber sofort eine neue Porenspitze, so daß die aktive Fläche an Porenwänden zu jedem Zeitpunkt, im Vergleich zur Fläche aller Porenspitzen, verschwindend gering ist und somit auch keinen signifikanten Einfluß auf die FFT-IS-Meßdaten hat.

Zur weiteren Untermauerung dieser These ist in Abbildung 6.2 der zeitliche Verlauf der Kapazität C_1 für die (a) niedrige und (b) mittlere Dotierung dargestellt. Zusätzlich ist der aus der Monte-Carlo-Simulation ermittelte zeitliche Verlauf der Anzahl der Porenspitzen für die jeweilige Dotierung aufgetragen (vergleiche Abbildung 5.25 und 5.23). Der Verlauf beider Kurven stimmt jeweils gut überein. Zu Beginn steigt die Anzahl der Porenspitzen jeweils stärker an als die Kapazität C_1 . Diese Abweichung läßt sich damit erklären, daß der Porendurchmesser in den ersten (60–90) Minuten leicht zunimmt (Abbildung 5.8 (c)). Die Voxelgröße in der Simulation ist auf den Endwert des Porendurchmessers abgestimmt, die Simulation kann die Zunahme des Durchmessers im Gegensatz zu C_1 nicht berücksichtigen, und es kommt zu der beschriebenen leichten Abweichung. Da die gemessene Kapazität C_1 , die Anzahl der Porenspitzen sowie die Probenfläche bekannt sind, läßt sich eine spezifische Kapazität berechnen. Wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist, kann sich die Geometrie an der Porenspitze z.B. als Funktion der Dotierung signifikant ändern. Geht man jedoch zunächst einmal von der einfachsten Situation aus, daß die Po-

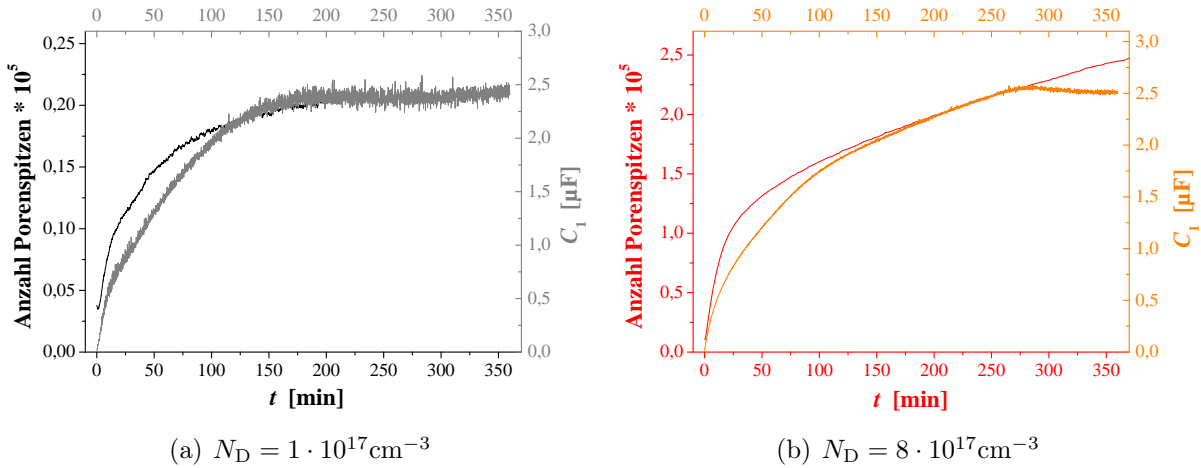


Abbildung 6.2 – Vergleich des zeitlichen Verlaufs der aus der Monte-Carlo-Simulation ermittelten Anzahl der Porenspitzen mit der mittels FFT-IS gemessenen Kapazität C_1 für (a) $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (b) $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

rens Spitze durch ein Tetraeder definiert ist, so ergibt sich die aktive Fläche als die Fläche dreier gleichseitiger Dreiecke mit der Seitenlänge 140 nm. Mit der bekannten Probenfläche $A = 0,25 \text{ cm}^2$ ergibt sich für die mittlere Dotierung eine spezifische Kapazität von $16,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit experimentell ermittelten Werten für die Helmholtzschicht an der n-InP-HCl-Grenzfläche überein; in [124] wurden Werte im Bereich von $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bis $37 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gemessen. Diese Auswertung deutet daher stark darauf hin, daß sich an den Flächen der tetraederförmigen Porenspitzen eine Helmholtzschicht (= Passivierung) befindet. Würde an diesen Stellen eine Raumladungszone existieren, so wäre zu erwarten, daß in der Reihenschaltung der Helmholtz- und Raumladungszonenkapazität die deutlich kleinere Raumladungszonenkapazität dominieren würde. Da dies nicht der Fall ist, deutet alles darauf hin, daß an den Tetraederflächen nur die Helmholtzschicht, jedoch keine Raumladungszone existiert. Dies ist schematisch in Abbildung 6.3 (a) illustriert. Das Fehlen einer Raumladungszone an den Flächen der Porenspitzen bedeutet, daß sich im Halbleiter kein elektrisches Feld befindet, welches jedoch zwingend notwendig ist, um die für die elektrochemische Reaktion benötigten Löcher durch den Avalanche-Effekt zu generieren. Dieser scheinbare Widerspruch kann dadurch entkräftet werden, daß eine Raumladungszone an der Spitze der tetraederförmigen Porenspitze präsent ist, welche durch die starke Felderhöhung aufgrund der extremen Krümmung der Grenzfläche in diesem Punkt existiert. In diesem Punkt könnten Löcher generiert werden und schließlich auf den gesamten freiliegenden Tetraederflächen der Porenspitze zur elektrochemischen Auflösung führen. Da die Fläche, an der die Raumladungszone präsent ist, im Vergleich zu den Tetraederflächen sehr gering ist, kann die Raumladungszonenkapazität auch nicht in der FFT-IS-Messung auffallen, da diese parallel zur wesentlich größeren Helmholtzkapazität auf den Tetraederflächen angeordnet ist.

Für die niedrige Dotierung läßt sich in analoger Weise ebenfalls eine spezifische Kapazität berechnen. Mit einer Seitenlänge von 90 nm ergibt sich ein Wert von $179 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Dieser Wert ist um etwa eine Größenordnung größer als erwartet. Ein Grund für dieses Verhalten könnte sein, daß sich die Porenspitzenfläche hier nicht wie oben angenommen auf den idealisiert angenommenen ersten Tetraeder der Crysto-Pore beschränkt. Dies ist

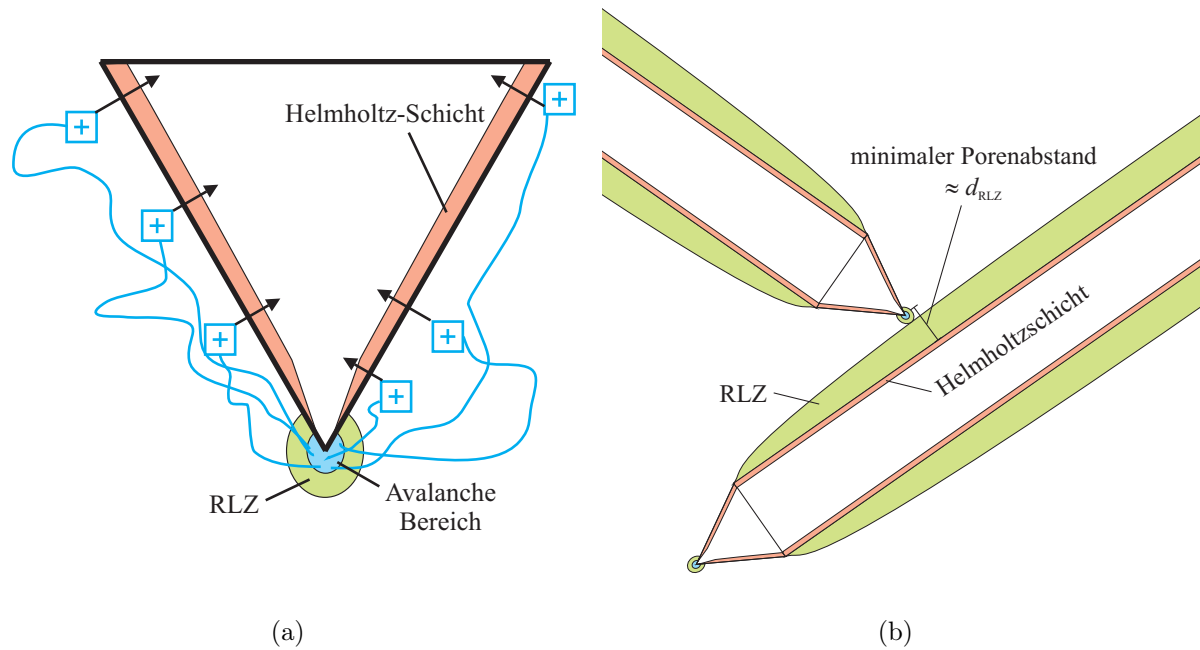


Abbildung 6.3 – Schematische Darstellung der physiko-chemischen Prozesse während des Wachstums von Crysto-Poren. (a) An der Spitze der tetraederförmigen Porenspitzen existiert aufgrund der starken Krümmung der Grenzfläche eine Raumladungszone mit Avalanche-Bereich. Die generierten Löcher werden auf den gesamten Tetraederflächen in der elektrochemischen Reaktion verbraucht. Auf diesen Flächen existiert keine Raumladungszone, sondern nur eine Helmholtz-Schicht. (b) Um die Porenwände bildet sich mit der Zeit eine Raumladungszone aus, welche eine Barriere für auftreffende Poren ist und somit einen minimalen Porenabstand definiert.

besonders dann zu erwarten, falls die Crysto-Pore nicht aus räumlich weit separierten Tetraedern besteht (siehe Abbildung 2.17), sondern sich aufgrund dichter Staffelung der Tetraeder quasi glatte Porenwände ergeben. Da mit abnehmender Dotierung die Porenwände glatter werden (siehe Abbildung 5.1), würde dies erklären, warum die Ergebnisse für die niedrige Dotierung abweichen, für die mittlere Dotierung hingegen sehr gut passen. Es kann außerdem – ähnlich dem Fall der Currentline-Poren – eine Gouy-Schicht mit deutlich höherer Kapazität präsent sein, welche durch eine signifikant erniedrigte Elektrolytkonzentration aufgrund der verhältnismäßig langen und kleinen Poren bedingt wäre.

In der Ex-situ-Betrachtung der Morphologie der Crysto-Poren (Kapitel 5.2) konnte festgestellt werden, daß es einen minimalen Abstand zwischen Crysto-Poren gibt, welcher mit zunehmender Dotierung N_D des InP kleiner wird. So stoppen Crysto-Poren in dieser charakteristischen Distanz, wenn sie auf eine Porenwand laufen. Ferner ist für Crysto-Poren in GaAs beobachtet worden, daß diese durcheinander durch wachsen können, sofern zwei Porenspitzen aufeinander treffen [107]. Dieses Verhalten läßt sich im Kontext der bisherigen Diskussion leicht erklären. Die Porenwände werden mit der Zeit durch Cl-Ionen immer besser passiviert, da durch die Porenwände kein Faradayscher Strom fließt, welcher eine neue unpassivierte Grenzfläche erzeugen würde. Da an den Porenwänden kein Strom fließt, werden diese mit der Zeit immer besser passiviert, so daß sich schließlich eine Raumladungszone um die Porenwände herum ausbildet. Diese Raumladungszone dient erneut als undurchdringbare Barriere für kreuzende Poren. Die Verringerung des minimalen

Porenabstandes ließe sich ebenfalls leicht erklären, da die Weite der Raumladungszone proportional zu $N_D^{-1/2}$ ist. Das Kreuzen von aufeinandertreffenden Porenspitzen wäre wiederum möglich, da an den Porenspitzen größtenteils keine Raumladungszone existiert.

In Kapitel 5.6 wurde gezeigt, daß ein simples stochastische Modell – implementiert in einer Monte-Carlo-Simulation – in der Lage war, die experimentellen Crysto-Poren-Morphologien sehr gut zu reproduzieren. Die entscheidenden Simulationsparameter stellen dabei die Branchparameter p_{tips} und p_{walls} dar. Aus den verwendeten Parametern läßt sich eine spezifische Branchwahrscheinlichkeit an Porenspitzen und Porenwänden berechnen, welche eine Art Materialkonstante darstellt. Einen sinnvollen Vergleich zwischen den untersuchten Systemen stellt die (bedingte) Wahrscheinlichkeit des Branchens dar, wie sie durch den Bruchterm in Gleichung 5.8 für die Porenspitzen gegeben ist:

$$\frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{t_{\text{scale}} \cdot n_{\text{nucl}}} = \frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{n_{\text{tips}}} = \frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{\rho_{\text{nucl}} \cdot l_{\text{array}}^2}, \quad (6.1)$$

wobei im Nenner nichts anderes als die Anzahl der Porenspitzen n_{tips} steht, da zu Beginn des Experiments $t_{\text{scale}} = 1$ gilt. Diese läßt sich ferner durch das Produkt der Nukleationsporendichte ρ_{nucl} mit der Arrayfläche l_{array}^2 berechnen. Dieser Ausdruck beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Branchens pro Voxel. Da die Voxelgröße variabel ist, bedarf es der Skalierung mit dem Quadrat der Voxelkantenlänge d_{mesh} , um zur spezifischen Branchwahrscheinlichkeit pro Fläche W_{tips} zu gelangen:

$$W_{\text{tips}} = \frac{0,001 \cdot p_{\text{tips}} \cdot j}{\rho_{\text{nucl}} \cdot l_{\text{array}}^2} \cdot \frac{1}{d_{\text{mesh}}^2}. \quad (6.2)$$

Für die Porenwände läßt sich in analoger Weise aus Gleichung 5.9 eine spezifische Branchwahrscheinlichkeit pro Fläche W_{walls} berechnen:

$$W_{\text{walls}} = \frac{0,001 \cdot p_{\text{walls}} \cdot j}{\rho_{\text{nucl}} \cdot l_{\text{array}}^2} \cdot \frac{1}{d_{\text{mesh}}^2}. \quad (6.3)$$

Mit den in der Simulation verwendeten Werten (siehe Tabelle 5.4) ergeben sich für die spezifischen Branchwahrscheinlichkeiten pro Fläche W_{tips} und W_{walls} die in Tabelle 6.1 tabellierten Werte.

Parameter	InP ($8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	InP ($1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	GaAs ($\approx 2,5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)
$W_{\text{tips}} / \text{mm}^{-2}$	19	59	30
$W_{\text{walls}} / \text{mm}^{-2}$	190	22	30

Tabelle 6.1 – Übersicht der spezifischen Branchwahrscheinlichkeiten pro Fläche an den Porenspitzen W_{tips} und Porenwänden W_{walls} für die angegebenen Systeme.

Die Werte für W_{tips} liegen trotz der zum Teil stark unterschiedlichen Simulationsparameter für alle drei Systeme in der gleichen Größenordnung. W_{tips} ist für die mittlere InP-Dotierung um etwa einen Faktor 3 kleiner als für die niedrigste Dotierung. Die Dotierung des GaAs ist leider nicht exakt bekannt, in [114] ist angegeben, daß sie im Bereich von 10^{17}cm^{-3} liegt. Der bekannte Porendurchmesser läßt – nach der in [125] beschriebenen Abhängigkeit des Porendurchmessers der Crysto-Poren in GaAs von der Dotierung

– darauf schließen, daß die Dotierung etwa $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ betragen haben muß. Somit würde W_{tips} nahezu linear mit größer werdender Dotierung abnehmen, unabhängig vom Halbleitermaterial. Im Gegensatz dazu steigt W_{walls} mit zunehmender Dotierung an.

Diese Abhängigkeit läßt sich im Kontext der bisherigen Interpretation ebenfalls erklären. Die nur sehr geringe Variation von W_{tips} liegt darin begründet, daß an den Tetraederflächen der Porenspitzen keine Raumladungszone existiert, daher ist die elektrochemische Reaktion maßgeblich durch die Kinetik an der Grenzfläche und somit durch die Helmholtz-Schicht bestimmt. Da in allen Experimenten der gleiche Elektrolyt verwendet wurde, ist nicht zu erwarten, daß sich die Helmholtzschicht für verschiedene Dotierungen sowie für die untersuchten Materialien stark unterscheiden sollte. Andererseits unterscheidet sich die Situation an den Porenwänden deutlich. Die beschriebene Zunahme der spezifischen Branchwahrscheinlichkeit pro Fläche W_{walls} läßt sich, in Übereinstimmung mit der vorangegangenen Interpretation, durch die Präsenz einer Raumladungszone um die Porenwände herum erklären. Da die in der Raumladungszone abfallende Spannung aufgrund der größeren Raumladungszone mit abnehmender Dotierung N_{D} ansteigt, fällt weniger Spannung im Elektrolyten ab. Folglich steht weniger Spannung für die elektrochemische Reaktion bereit, und Branchen wird somit unwahrscheinlicher.

Ein weiteres Charakteristikum des Wachstumsmodus der Crysto-Poren ist die verhältnismäßige Insignifikanz des Transports chemischer Spezies durch die Poren. In der Simulation des Crysto-Poren-Wachstums in InP der mittleren Dotierung, sowie bei den Crysto-Poren-Domänen in GaAs, war es nicht notwendig, Ohmsche Spannungsverluste zu berücksichtigen. In der Simulation des Crysto-Poren-Wachstums in InP der niedrigen Dotierung wurden Ohmsche Spannungsverluste berücksichtigt, dabei wurde jedoch ein sehr geringer Korrekturfaktor gewählt ($z_{\text{addprob}} = 0,001$), so daß das Porenwachstum zu Beginn der Simulation – und somit zu Tiefen bis etwa $60 \mu\text{m}$ – nahezu unbeeinträchtigt stattfand.

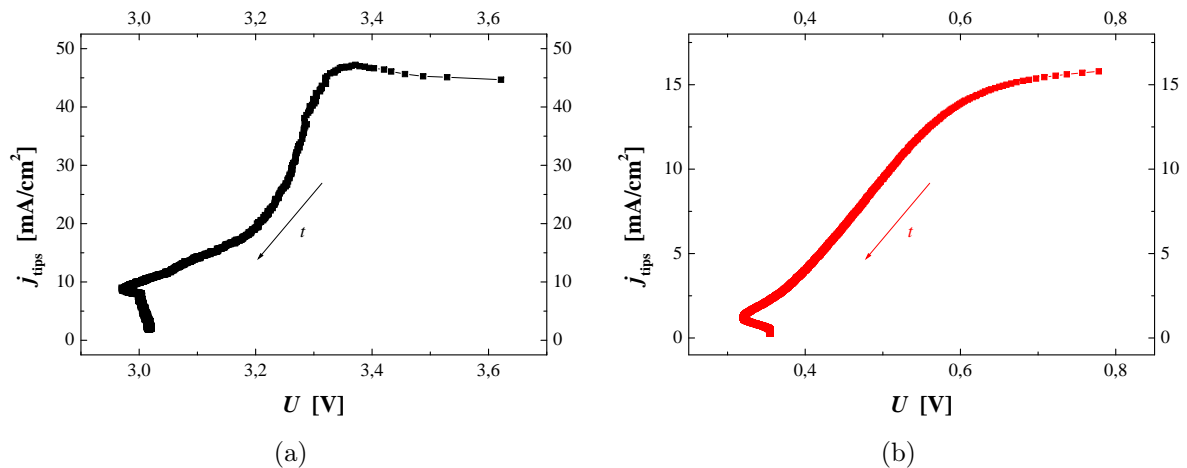


Abbildung 6.4 – I-V-Kennlinie an den Porenspitzen der Crysto-Poren für (a) $N_{\text{D}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (b) $N_{\text{D}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die Spannung U ist die gemessene externe Spannung aus dem elektrochemischen Experiment, die Stromdichte an den Porenspitzen j_{tips} ergibt sich aus dem konstanten Strom des elektrochemischen Experiments und der in der Monte-Carlo-Simulation ermittelten Anzahl der Porenspitzen.

Zur weiteren Untersuchung des Transportverhaltens ist die in Abbildung 6.4 darge-

stellte „I-V-Kennlinie“ an den Porenspitzen interessant. In dieser „I-V-Kennlinie“ ist die Stromdichte an den Porenspitzen j_{tips} über der im elektrochemischen Experiment gemessenen externen Spannung U aufgetragen. Die Stromdichte an den Porenspitzen j_{tips} ergibt sich aus dem Quotienten des (konstanten) Stroms I ($= 0,1 \text{ mA}$ auf einer Probenfläche von $0,25 \text{ cm}^2$) aus dem elektrochemischen Experiment und der Gesamtfläche der Porenspitzen. Letztere ergibt sich aus der in der Monte-Carlo-Simulation ermittelten Anzahl der Porenspitzen und der Annahme, daß die Fläche einer Porenspitze aus drei gleichseitigen Dreiecken der Seitenlänge 90 nm bzw. 140 nm – dem experimentell ermittelten Wert des Porendurchmessers – für die beiden untersuchten Dotierungen besteht. Da Spannung und Anzahl der Porenspitzen als Funktion der Zeit ermittelt wurden, läßt sich für jeden Zeitpunkt ein Arbeitspunkt $j_{\text{tips}}(U)$ ermitteln, so daß sich eine I-V-Kennlinie erstellen läßt. Der zeitliche Verlauf des Arbeitspunkts auf der Kennlinie ist daher zusätzlich in Abbildung 6.4 jeweils angegeben.

Die Absolutwerte der Stromdichte liegen in einem Bereich, welcher für Halbleiter-Elektrochemie zu erwarten ist. Erstaunlich ist, daß die Werte für die niedrige Dotierung höher sind als für die mittlere Dotierung. An dieser Stelle liegt erneut die Vermutung nahe, daß die Porenspitzenfläche um etwa eine Größenordnung zu klein angenommen wurde, wie es bereits bei der Berechnung der Helmholtz-Kapazität vermutet wurde. Dies könnte erneut daran liegen, daß die aktive Fläche an der Porenspitze nicht auf den ersten Tetraeder beschränkt ist. Daher sollte die Stromdichte für die niedrige Dotierung um etwa eine Größenordnung zu groß sein. Über den wesentlichen Teil der Experimente verlaufen die Kurven nahezu exponentiell, was nach der Butler-Vollmer-Gleichung (Gleichung 2.22) für den Stromfluß an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche zu erwarten ist. Bei höheren Spannungen ist der Verlauf leicht abgeflacht. Die leichte Abweichung vom idealen Verlauf liegt darin begründet, daß es sich um die Nukleationsphase der Experimente handelt, welche vergleichsweise hohe Spannungen benötigt, um das Porenwachstum zu initiieren. Eine weitere Abweichung ist im Bereich der niedrigsten Spannungen zu beobachten. Die Spannung ist hier zu höheren Werten verschoben, dies deutet darauf hin, daß die externe Spannung nicht komplett an den Porenspitzen abfällt, sondern teilweise auch in den Poren. Da dieses Verhalten erst ab einer Ätzzeit von 100 Minuten bzw. 70 Minuten auftritt, ließe sich dieses Phänomen durch die Länge der Poren erklären, welche mit steigender Zeit zunimmt. Dies kann prinzipiell zu zwei Effekten führen: zu Ohmschen Spannungsverlusten in den Poren und zu Spannungsverlusten, welche durch das Nernstsche Gesetz beschrieben werden können und auf ein Konzentrationsgefälle der chemischen Spezies in den Poren zurückzuführen wären. Da die Ohmschen Verluste bereits in der Simulation implementiert wurden, sind die Nernstschen Spannungsverluste die wahrscheinlichste Erklärung. Da eine Implementation dieser Verluste in der Simulation ansonsten jedoch nicht notwendig war, scheint es sich hierbei um keinen großen Effekt zu handeln. Somit kann festgehalten werden, daß der Transport chemischer Spezies durch die Poren für das Wachstum von Crysto-Poren weit weniger bedeutend ist als im Falle der Currentline-Poren.

6.3 Umschlag zwischen den Wachstumsmodi

Beim Umschlag zwischen den Wachstumsmodi lassen sich prinzipiell zwei Szenarien unterscheiden: Der extern induzierte Umschlag zwischen Crysto- und Curro-Poren durch starke Erhöhung der Ätzspannung oder des Ätzstroms (und analog von Curro-Poren zu Crysto-

Poren) sowie der in Kapitel 5.2.2 beschriebene selbstinduzierte Umschlag von Crysto-Poren zu Currysto-Poren nach längeren Ätzzeiten.

Beim extern induzierten Umschlag von Crysto- zu Curro-Poren wird die Ätzspannung oder der Strom stark erhöht, um den Umschlag zu erzeugen [8]. Im Kontext der vorangegangenen Interpretation läßt sich der Umschlag wie folgt verstehen. Die extern geforderte hohe Stromdichte führt an den Porenspitzen dazu, daß viele Cl^- -Ionen verbraucht werden, so daß nicht ausreichend Spezies übrigbleiben, um die kristallographiespezifische Passivierung der Porenspitzen zu gewährleisten. Der hohe Stromfluß führt ferner zu einer Vergrößerung des Radius der Porenspitze, dieser kann soweit größer werden, als daß seine Krümmung noch ausreicht, um die für den Avalanche-Durchbruch benötigte Feldstärke zu liefern. Eine Raumladungszone kann sich auf der gesamten Porenspitzenfläche bilden. Laterales Wachstum der Poren kann nicht unbeschränkt erfolgen, sofern die Spannungs- bzw. Stromerhöhung groß genug ist, so daß die geforderte Stromdichte einen Umschlag an allen Porenspitzen gleichzeitig bedeutet. Die Raumladungszonen benachbarter Porenspitzen beschränken dann in bekannter Weise das laterale Wachstum, und die Poren wachsen in der bekannten hexagonalen Anordnung. Analog läßt sich der extern induzierte Crysto-Curro-Umschlag durch starke Reduzierung der Stromdichte bzw. der Ätzspannung erklären. An den Porenspitzen werden aufgrund der geforderten wesentlich geringeren Stromdichte weniger Cl^- -Ionen verbraucht, so daß die Cl^- -Konzentration auf den Wert für stabiles Crysto-Poren-Wachstum relaxieren kann und dann für eine genügend starke Passivierung der Porenspitzen sorgt.

Der Fall des selbstinduzierten Crysto-Currysto-Umschlags soll anhand der in Abbildung 5.15 dargestellten Daten diskutiert werden. Dort ist der zeitliche Verlauf der Ätzspannung U und der FFT-IS-Parameter R_1 , C_1 und τ_1 für ein charakteristisches Experiment gezeigt. Der Umschlag erfolgt nach etwa 2 bis 3 Minuten Ätzzeit und dauert somit etwa eine Minute. Für andere Stromdichten und/oder Dotierungen ist die Dauer des Umschlags sogar noch länger. Dieses Verhalten ist somit stark gegensätzlich zum instantan erfolgenden externen Umschlag. Sehr auffällig ist der starke Abfall der Kapazität C_1 . Diese fällt um etwa ein bis zwei Größenordnungen ab. Da vor dem Umschlag Crysto-Poren wachsen, ist die Kapazität C_1 , gemäß der in Kapitel 6.2 beschriebenen Interpretation, zunächst der Helmholtzkapazität an der tetraederförmigen Porenspitzen der Crysto-Poren zuzuordnen. Nach dem Umschlag liegt C_1 im Bereich des Werts für Currentline-Poren, sofern die Porenspitzenfläche im gleichen Bereich wie beim Currentline-Poren-Wachstum liegt. Es sei hier angemerkt, daß die Gesamtporenspitzenflächen von Currentline- und Crysto-Poren (für längere Ätzzeiten) nahezu identisch sind, so daß die Änderung in C_1 nicht auf einen reinen Geometrieeffekt zurückzuführen ist. Zudem ist aus den REM-Aufnahmen klar zu erkennen, daß die Porenspitzenform sich kaum von den Currentline-Poren unterscheidet. Daher ist es höchst wahrscheinlich, daß sich während des Umschlags eine Raumladungszone um die Spitze ausbildet und daß die elektrochemische Reaktion auf der gesamten Porenspitzenfläche ablaufen kann, analog dem Fall der Currentline-Poren. Die Currysto-Poren sind somit im wesentlichen Currentline-Poren, was die stark unterschiedliche Porenmorphologie von Currentline- und Currysto-Poren als Abgrenzungsmerkmal hinterläßt. Der Grund für die beschriebene Änderung an den Porenspitzen läge dann erneut darin begründet, daß die Passivierung an den Porenspitzen zusammenbricht. Dieser Effekt tritt dann ein, wenn die Porenlänge derart groß wird, daß der Transport chemischer Spezies durch die Poren signifikant für das Porenwachstum wird. In diesem Zusammenhang ist auch die in Abbildung 5.5 (b) beschriebene Abhängigkeit der Umschlagtiefe d_{trans} von der

Stromdichte im Konstantstromexperiment sowie von der Dotierung verständlich. d_{trans} nimmt nahezu linear mit zunehmender Stromdichte ab. Dieser Effekt läßt sich dadurch verstehen, daß ein erhöhter Stromfluß mehr Spezies verbraucht, so daß mehr Spezies nachgeführt werden müssen, was mit steigender Stromdichte dann schon bei geringeren Porentiefen limitierend wirkt. Die Abhängigkeit von der Dotierung läßt sich ebenfalls auf den unterschiedlich leichten Transport chemischer Spezies durch die Poren zurückführen. Mit zunehmender Dotierung nehmen sowohl der Porendurchmesser (Abbildung 5.5 (c)) als auch die Porendichte (Abbildung 5.9) für gleiche Ätzbedingungen zu. Somit ist der Transport mit zunehmender Dotierung leichter, so daß höhere Stromdichten noch zu Crysto-Poren-Wachstum führen, oder anders ausgedrückt, daß der Umschlag erst bei größeren Porentiefen erfolgt.

Die charakteristische Morphologie der Currysto-Poren läßt sich in diesem Zusammenhang ebenfalls begründen. Jede einzelne Crysto-Pore weist durch das Branchverhalten eine individuelle Form auf. Die Anzahl und der Ort der Branchereignisse an jeder Pore ist verschieden, so daß zu erwarten ist, daß der Transport in jeder Pore ebenfalls leicht unterschiedlich ist. Zudem hat die Crysto-Poren-Morphologie keine ebene Porenfront, wie in Abbildung 5.1 gut zu sehen ist. Daher ist zu erwarten, daß die Umschlag-Bedingung in einigen Poren schon früher eintritt, so daß lokal von einem Punkt aus Currysto-Poren-Wachstum möglich ist. Dieses erfolgt dann radialsymmetrisch, da in benachbarten Poren der Umschlag noch nicht stattgefunden hat und diese somit keine laterale Begrenzung des Wachstums darstellen. Die Currysto-Poren können dann solange wachsen, bis lokal die benötigten chemischen Spezies verbraucht sind. Deren Transport ist immer noch beschränkt, da die Crysto-Poren-Schicht immer noch durchdrungen werden muß und die Spannung, im Gegensatz zum extern induzierten Umschlag, nicht für ausreichenden Nachschub sorgen kann (für ideale Currentline-Poren wurde eine Ätzspannung von 5,5 V benutzt). Es ist ferner anzunehmen, daß die verhältnismäßig hohe Stromdichte an den Currysto-Porenspitzen die geforderte Stromdichte an den restlichen Porenspitzen reduziert (Konstantstromexperiment), was den Umschlag zusätzlich verzögert. Anschließend kann an einem anderen lokalen Punkt der Umschlag in beschriebener Weise erfolgen. Diese Beschreibung zeigt, wie sich die verschlungene „Spaghetti“-Struktur der Currysto-Poren ergeben könnte. Zudem kann sie erklären, warum der Umschlag nicht instantan erfolgt, sondern mehrere Minuten benötigt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das elektrochemische Wachstum von kristallographischen Poren (Crystos) und Stromlinien-Poren (Currentline-Poren, Curros) sowie der charakteristische Umschlag zwischen diesen Wachstumsmodi untersucht. Basierend auf den Ergebnissen der Ätzexperimente, der in-situ durchgeführten Fast-Fourier-Transform-Impedanzspektroskopie (FFT-IS), sowie einer drei-dimensionalen Monte-Carlo-Simulation des Porenwachstums, war es möglich, ein konsistentes Modell des Porenwachstums zu entwickeln, welches maßgeblich vom Passivierungsverhalten der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche an den Porenspitzen abhängt. Der Umschlag zwischen den Wachstumsmodi konnte im Kontext dieses Modells ebenfalls auf eine Änderung des Passivierungszustands an den Porenspitzen zurückgeführt werden.

7.1 Currentline-Poren

Die Abhängigkeit des Wachstums der Currentline-Poren von externen Parametern wie der Dotierung N_D des InP, der externen Ätzspannung U sowie der Ätzzeit t wurde detailliert untersucht. Der Porendurchmesser, die Wanddicke der Poren sowie der chronologische Verlauf der Porentiefe konnten bestimmt werden. Die in-situ gemessenen Rohdaten der FFT-IS konnten mit einem 3-Halbkreis-Fit-Modell, welches um ein Warburg-Element modifiziert wurde, beschrieben werden. Aus dem zeitlichen Verlauf und der Abhängigkeit von den externen experimentellen Parametern der Fitparameter des Modells und im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen konnten die Fitparameter den folgenden physiko-chemischen Prozessen zugeordnet werden. Der erste Halbkreis beschreibt die Raumladungszone an den Porenspitzen. Für diesen Halbkreis konnten die FFT-IS-Ergebnisse durch Abschätzung der Porengeometrie und Grenzflächenkapazitäten sehr gut bestätigt werden. Der zweite Halbkreis beschreibt den für die Lochgeneration notwendigen Avalanche-Prozeß. Abschätzungen der erwarteten Durchbruchfeldstärke zeigten erneut eine sehr gute Übereinstimmung mit den FFT-IS-Ergebnissen. Der dritte Halbkreis konnte dem Transport chemischer Spezies durch die Poren zugeordnet werden. Es konnte gezeigt werden, daß Currentline-Poren eine Raumladungszone (RLZ) an den Porenspitzen besitzen, sowie daß die Lochgeneration durch Avalanche-Durchbruch auf der gesamten Porenspitzenfläche stattfindet. Die Raumladungszone führt zu einem charakteristischen minimalen Porenabstand, welcher die Wanddicke der Poren definiert. An den Porenspitzen stellt sich aufgrund der vergleichsweise hohen Stromdichte eine Verarmung an passivierenden Spezies ein, was zu einer schlechten Passivierung der Porenspitzen führt, welche

somit vergleichsweise leicht geätzt werden können. Bei den chemischen Spezies handelt es sich vermutlich um Cl^- -Ionen, welche gleichzeitig wahrscheinlich auch für die Auflösung verantwortlich sind. Diese Annahme bedarf jedoch noch weiterer Untersuchungen mit geeigneterer Meßmethodik.

7.2 Crysto-Poren

Die Abhängigkeit des Wachstums der Crysto-Poren von externen Parametern wie der Dotierung N_D des InP, der externen Ätzspannung U sowie der Ätzzeit t wurde ebenfalls detailliert untersucht. Die Porendichte, der Porendurchmesser, der minimale Porenabstand sowie der chronologische Verlauf der Porentiefe konnten für die verschiedenen experimentellen Bedingungen bestimmt werden. Die In-situ-FFT-IS-Messungen konnten mit einem 1-Halbkreis-Fit-Modell (bzw. 2-Halbkreis-Fit-Modell) mathematisch beschrieben werden. Der primäre Halbkreis konnte auf die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt werden. Es wurde gezeigt, daß ein einfaches Modell in der Lage ist, das Wachstum von Crysto-Poren zu beschreiben. In diesem Modell ist das Branching der Crysto-Poren ein stochastischer Prozeß, wobei die Branchwahrscheinlichkeit proportional zur Stromdichte an den Porenspitzen ist. Die stochastische Natur des Modells erlaubte dessen Überprüfung innerhalb einer drei-dimensionalen Monte-Carlo-Simulation. Die Simulation ist in der Lage das Wachstum von Crysto-Poren in InP verschiedener Dotierung quantitativ sehr gut zu reproduzieren. Ebenfalls konnten Crysto-Poren-Domänen, eine spezielle oberflächen-nahe Struktur, sehr gut reproduziert werden. Die Wahrscheinlichkeiten des Branchings konnten erneut auf den Passivierungszustand der korrespondierenden Grenzfläche zurückgeführt werden. Crysto-Poren zeichnen sich im Vergleich zu den Currentline-Poren durch eine starke Passivierung der Porenspitzen aus, welche zudem kristallographisch spezifisch ist, so daß das Porenwachstum in die $\langle 111 \rangle_B$ -Richtung präferentiell, und im Vergleich zu den Currentline-Poren langsam, abläuft. Wie die Ergebnisse der FFT-IS zeigen, befindet sich an den Seitenflächen der idealerweise tetraederförmigen Porenspitzen keine Raumladungszone, sondern nur eine Helmholtzschicht, welche stark passivierend wirkt. Die Lochgeneration erfolgt lokal beschränkt an der äußersten Spitze der Porenspitze, die Ladungsträger können anschließend auf der gesamten Porenspitzenfläche zur elektrochemischen Auflösung beitragen. An den Porenwänden bildet sich mit der Zeit eine Raumladungszone aus, welche eine undurchdringbare Barriere für andere Poren darstellt. Die Raumladungszone stellt erneut einen minimalen Porenabstand dar, welcher maßgeblich verantwortlich für die stark unterschiedlichen Porendichten für verschiedene Dotierungen des InP ist. Wie die Ergebnisse der Simulation zeigen, ist der Transport chemischer Spezies durch die Poren, im Gegensatz zum Fall der Currentline-Poren, weitestgehend unkritisch. Für länger werdende Poren ist es zunächst nötig, ohmsche Spannungsverluste mitzuberechnen; für sehr lange Poren werden Nernstsche Spannungsverluste ebenfalls relevant.

7.3 Umschlag zwischen den Wachstumsmodi

Im Kontext des Passivierungs-Meta-Modells ist der Umschlag zwischen den Wachstumsmodi ebenfalls zu verstehen. Ein Umschlag erfolgt, wenn der Passivierungszustand an den Porenspitzen sich ändert. Dies kann zum einen extern erzwungen werden, in dem die

Ätzspannung bzw. der Ätzstrom im Crysto-Poren-Wachstum abrupt stark erhöht wird. Der erzwungene höhere Strom – welcher nicht immer konstant, sondern zeitlich gestückelt in „Current-Bursts“ fließt – läßt weniger Zeit für die Passivierung der Porenspitzen, so daß die nun schwache Passivierung zu Currentline-Poren-Wachstum führt. Analog dazu führt eine abrupte, starke Herabsetzung der Ätzspannung bzw. Stromdichte zu einer starken Passivierung, da mehr Zeit zwischen den Current-Bursts für die Passivierung bleibt. Das Wachstum schlägt folglich zum Crysto-Poren-Wachstum hin um. Die Änderung des Passivierungszustands kann andererseits, ohne externe Einwirkung, selbst-induziert stattfinden. Überschreitet die Länge der Crysto-Poren einen kritischen, von der Dotierung N_D abhängigen Wert, so wirkt der Transport chemischer Spezies durch die Poren limitierend. Die für Crysto-Poren notwendige starke Passivierung kann dadurch nicht mehr aufrechterhalten werden und das Wachstum schlägt um. Da die Ätzspannung bzw. Stromdichte jedoch nicht stark erhöht wurde, wie im Fall des extern induzierten Umschlags, wachsen selektiv nur einige Porenspitzen ohne die laterale Beschränkung benachbarter Poren, so daß es zu der verschlungenen „Spaghetti-Struktur“ der Currysto-Poren kommt.

7.4 Ausblick

Neben den Ergebnissen der vorliegende Arbeit bestehen natürlich immer noch offene Fragen. Es wäre erstrebenswert, einen genaueren Blick auf die (elektro)chemischen Prozesse an den Porenspitzen zu werfen. Welche chemischen Spezies sind für die elektrochemische Auflösung und die Passivierung verantwortlich? Wie sieht der Passivierungslayer genau aus? Diese Fragen konnten, wie bereits erwähnt, in dieser Arbeit aufgrund der Natur der Meßmethodik nicht näher untersucht werden. Eine bessere Kenntnis wäre erstrebenswert, ist aber momentan nicht zu erwarten, da das bereits in der Einleitung erwähnte Problem der geeigneten In-situ-Meßmethoden an den Porenspitzen weiter besteht.

Erstrebenswert wäre zudem eine Ausweitung des Modells auf weitere Halbleitermaterialien. Ist es etwa möglich, Poren in Si oder Ge generell in die Klassen Crysto und Curro einzuteilen? Hierzu wäre eine genauere Analyse weiterer prominenter Porensorten wünschenswert. Zudem können auf Basis der ermittelten Ergebnisse gezielt experimentelle Bedingungen eingestellt werden, unter denen eine bestimmte Porensorte wachsen sollte. So konnten beispielsweise bereits Currentline-Poren in Si geätzt werden, wenn ein organischer Elektrolyt verwendet wurde, welcher die in Si sehr starke Oxidbildung verhindert. In diesem Zusammenhang spielt die FFT-IS eine große Rolle. Die entwickelten Fit-Modelle können als eine Art Fingerabdruck des Crysto- und Curro-Poren-Wachstums betrachtet werden, da die durch die Fitparameter repräsentierten physiko-chemischen Prozesse wie beschrieben charakteristisch für den jeweiligen Porenwachstumsmodus sind. Die FFT-IS-Messungen während des Wachstums der erwähnten Currentline-Poren in Si sind durch das Currentline-Fit-Modell in InP sehr gut beschreibbar. Es ist zu erwarten, daß die entwickelten Modelle auch auf weitere Porensorten anwendbar sind.

Anhang A

Geometrie der Currentline-Poren

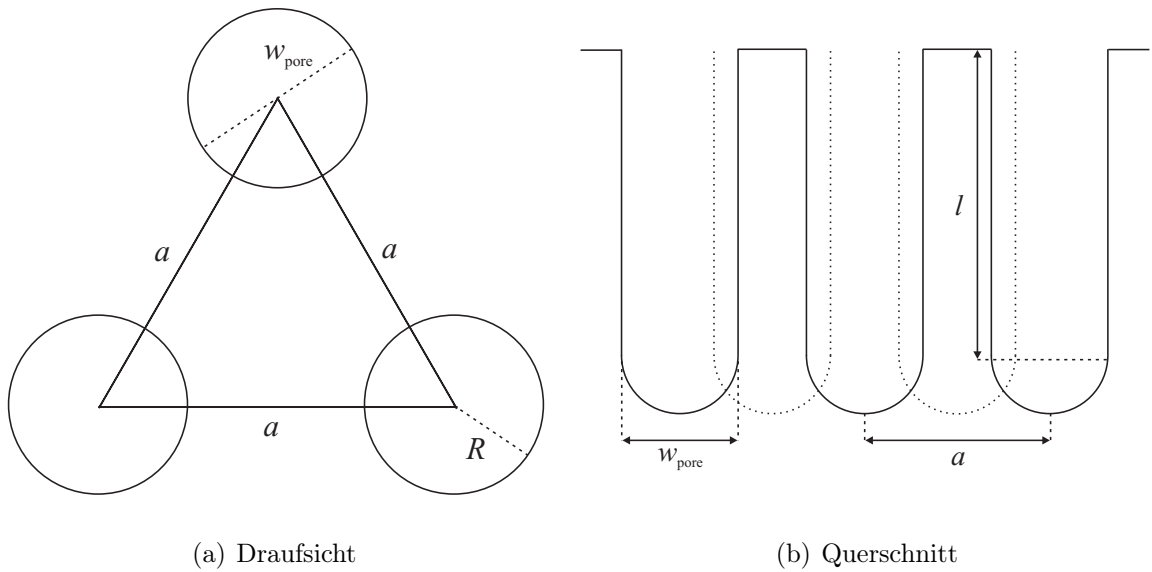


Abbildung A.1 – Runde Poren in hexagonal dicht-gepackter Anordnung. (a) Draufsicht mit Porendurchmesser w_{pore} Porenradius R und Abstand zwischen zwei benachbarten Porenmittelpunkten a . (b) Querschnittansicht mit Porenlänge l .

Abbildung A.1 zeigt runde Poren in einer hexagonal dicht-gepackten Anordnung. Der Porendurchmesser ist mit w_{pore} bezeichnet, der Radius der Poren mit R und der Abstand zwischen zwei benachbarten Porenmittelpunkten ist a . Somit ergibt sich die Porenwandstärke $d_{\text{Wand}} = a - w_{\text{pore}}$. Die relative Fläche der Poren A_{rel} bezogen auf die Grundfläche ergibt sich somit zu

$$A_{\text{rel}} = \frac{3\frac{1}{6}\pi R^2}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2} = \frac{2\pi R^2}{\sqrt{3}a^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{w_{\text{pore}}^2}{a^2}. \quad (\text{A.1})$$

Für halbkugelförmige Porenspitzen ergibt sich analog die relative Porenspitzenfläche A_{tips} , welche wiederum auf die Grundfläche bezogen ist

$$A_{\text{tips}} = \frac{3\frac{1}{6}2\pi R^2}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2} = \frac{4\pi R^2}{\sqrt{3}a^2} = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{w_{\text{pore}}^2}{a^2}. \quad (\text{A.2})$$

Die relative Fläche der zylinderförmigen Porenwände A_{Wand} ohne Porenspitzen für Poren der Länge l ist folglich

$$A_{\text{Wand}} = \frac{3^{\frac{1}{6}} 2\pi R \cdot l}{\frac{\sqrt{3}}{4} a^2} = \frac{4\pi l R}{\sqrt{3} a^2} = \frac{2\pi l w_{\text{pore}}}{\sqrt{3} a^2}. \quad (\text{A.3})$$

Anhang B

Weitere REM-Aufnahmen

B.1 Crysto-Poren

Im folgenden Abschnitt werden weitere REM-Aufnahmen der Crysto-Poren-Morphologie gezeigt. In Abbildung B.1 sind Aufnahmen der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedene Stromdichten gezeigt. In Abbildung B.2 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedene Stromdichten gezeigt. In Abbildung B.3 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedene Stromdichten gezeigt. In Abbildung B.4 sind Aufnahmen der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedene Stromdichten gezeigt. In Abbildung B.5 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $t = 30 \text{ min}$ und verschiedene Stromdichten gezeigt. In Abbildung B.6 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten gezeigt. In Abbildung B.7 sind Aufnahmen der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten gezeigt. In Abbildung B.8 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten gezeigt. In Abbildung B.9 sind Aufnahmen der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten gezeigt. In Abbildung B.10 sind Aufnahmen der (110) -Ebene für $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedene Ätzzeiten gezeigt.

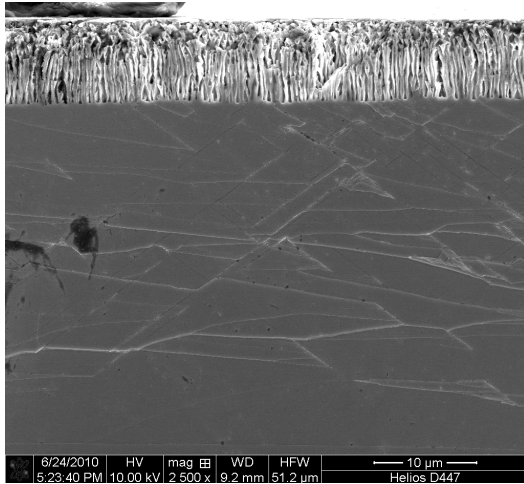
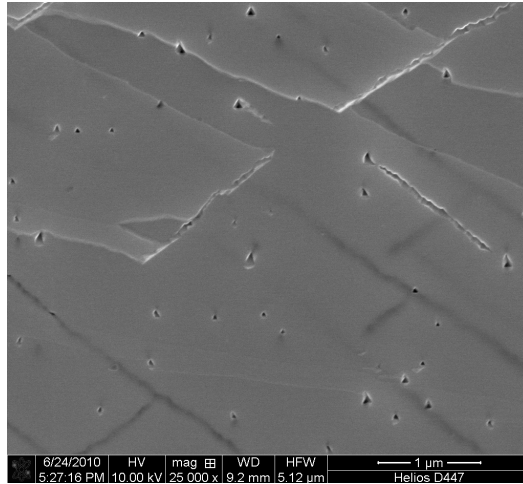
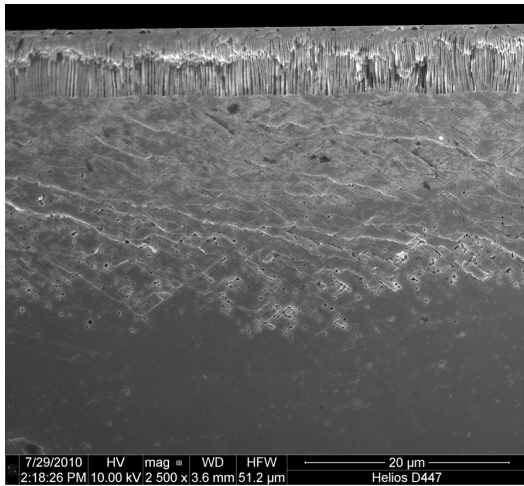
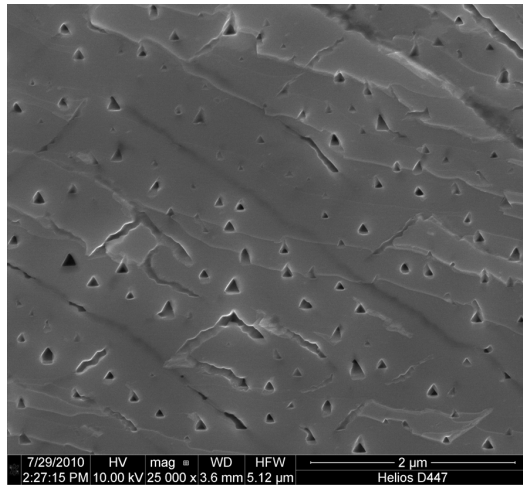
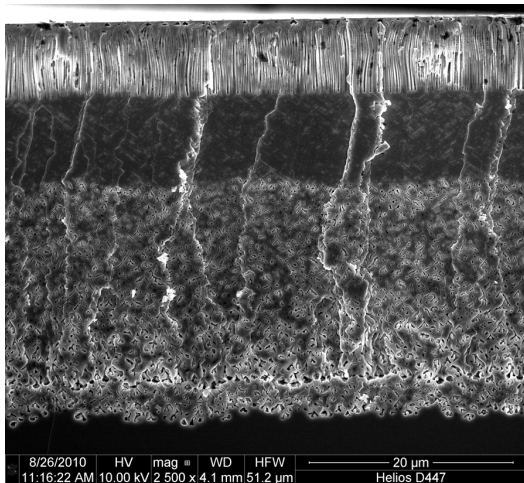
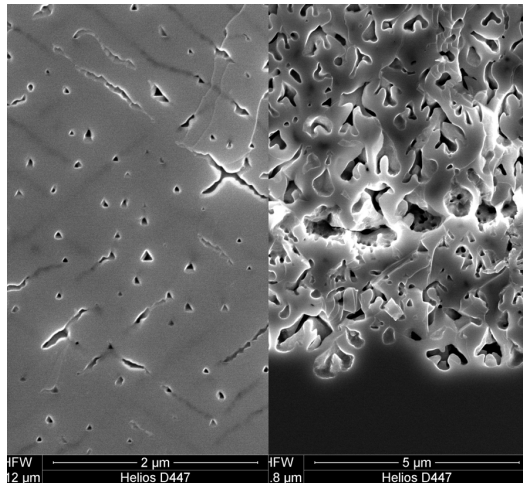
(a) $j = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ (b) $j = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ (c) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ (d) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ (e) $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ (f) $j = 8 \text{ mA/cm}^2$

Abbildung B.1 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten ($(1\bar{1}0)$ -Ebene). $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a), (b) $j = 0,2 \text{ mA/cm}^2$, (c), (d) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$, (e), (f) $j = 8 \text{ mA/cm}^2$.

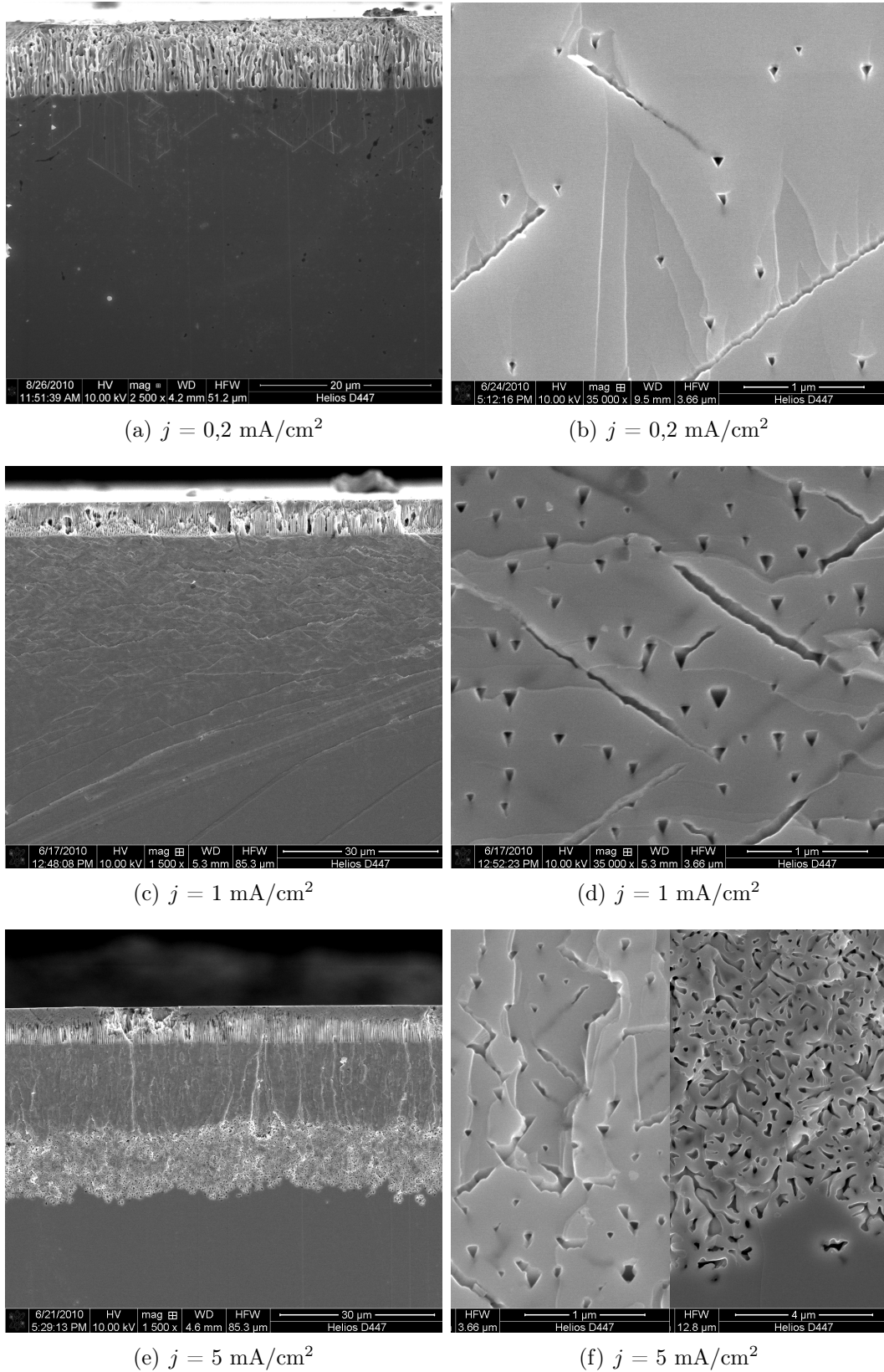


Abbildung B.2 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten ((110)-Ebene). $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a), (b) $j = 0,2 \text{ mA/cm}^2$, (c), (d) $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, (e), (f) $j = 5 \text{ mA/cm}^2$.

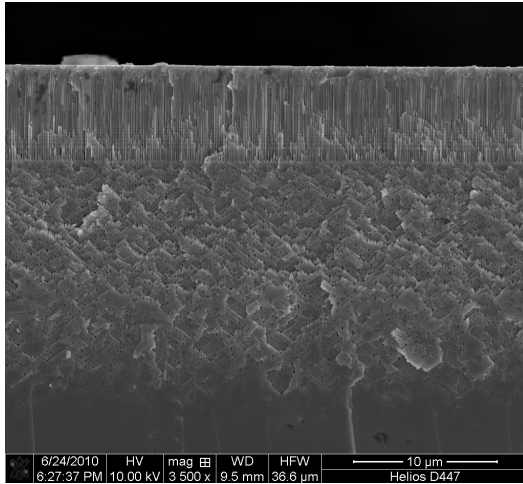
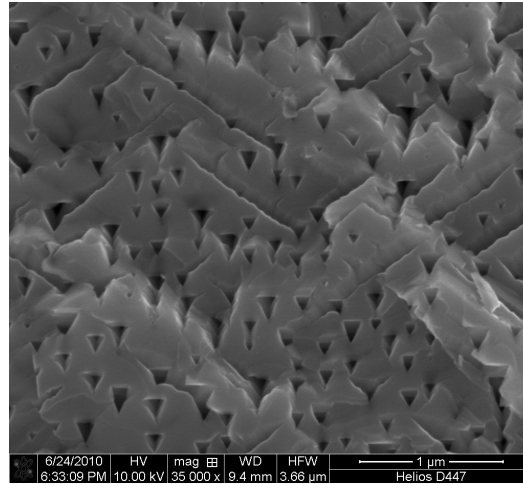
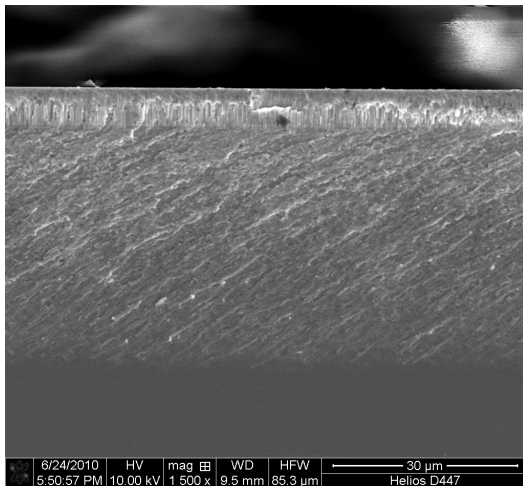
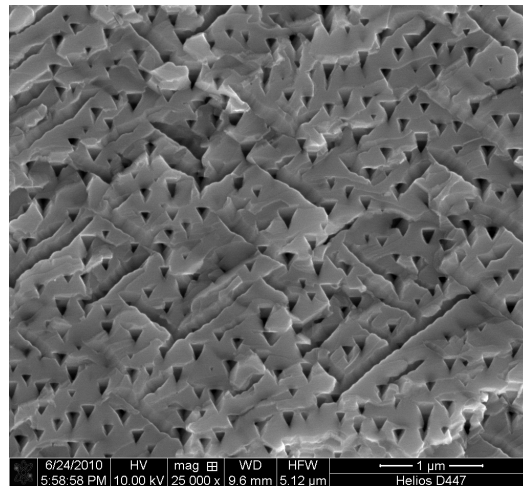
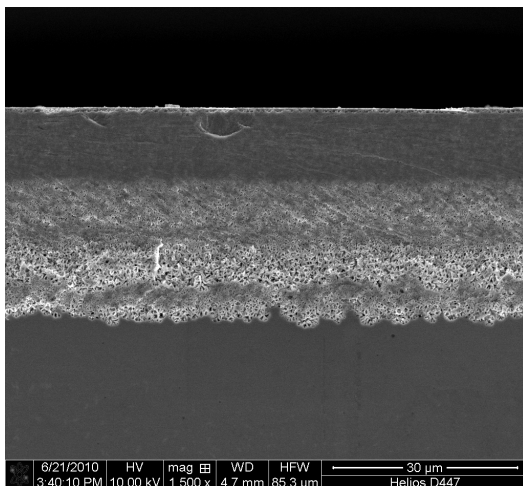
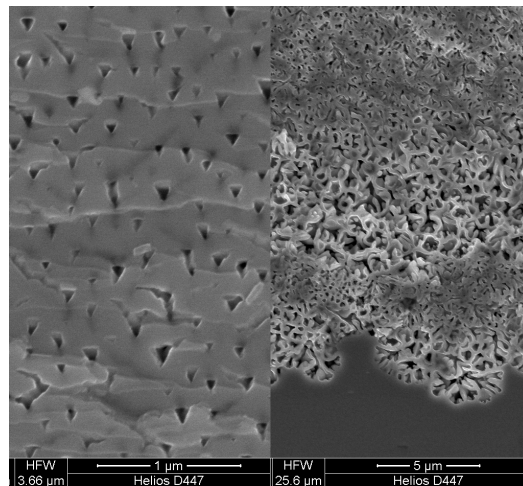
(a) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ (b) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ (c) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ (d) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ (e) $j = 12 \text{ mA/cm}^2$ (f) $j = 12 \text{ mA/cm}^2$

Abbildung B.3 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten ((110)-Ebene). $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a), (b) $j = 2 \text{ mA/cm}^2$, (c), (d) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$, (e), (f) $j = 12 \text{ mA/cm}^2$.

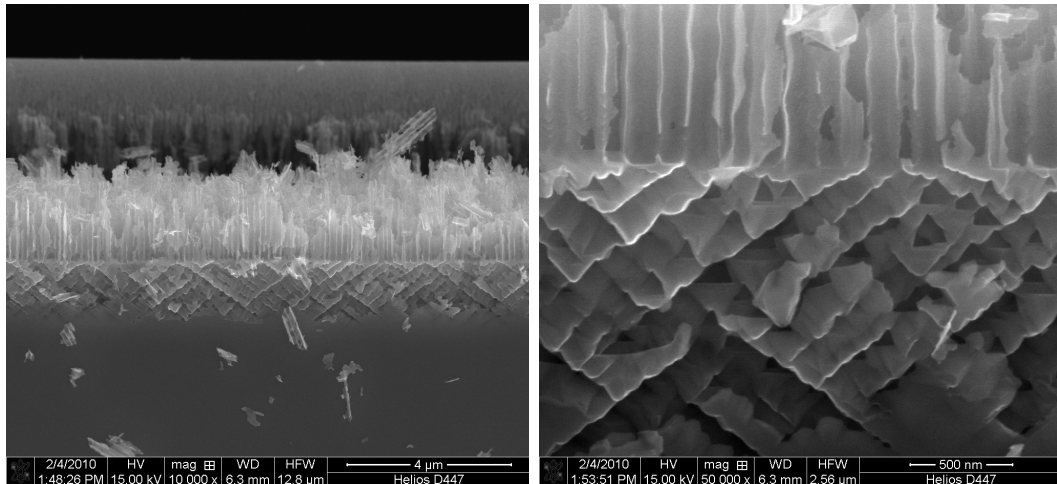
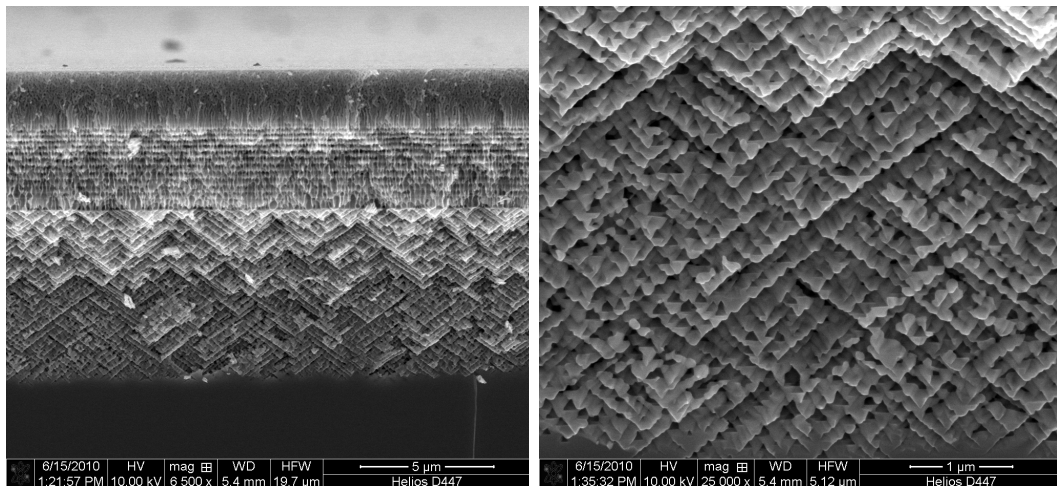
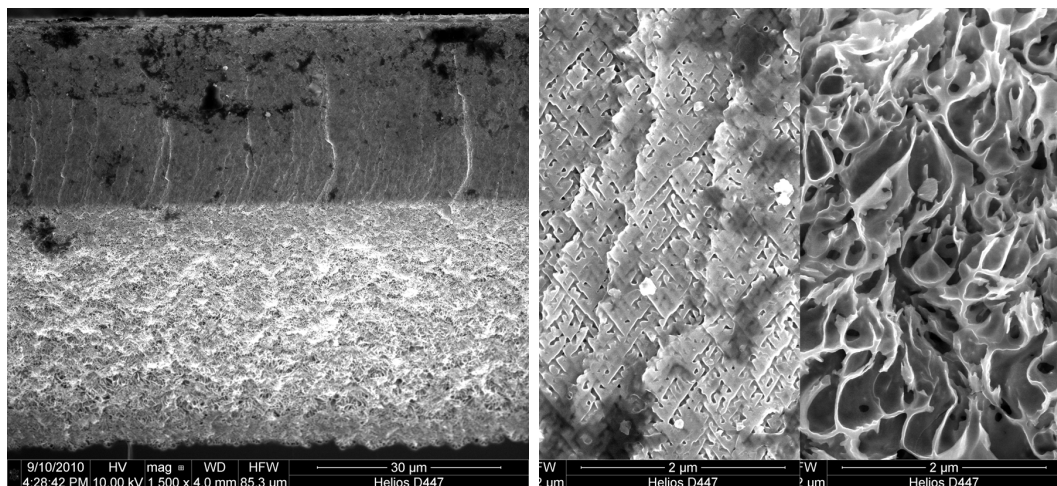
(a) $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ (b) $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$ (c) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ (d) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ (e) $j = 40 \text{ mA/cm}^2$ (f) $j = 40 \text{ mA/cm}^2$

Abbildung B.4 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten ((1 $\bar{1}$ 0)-Ebene). $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a), (b) $j = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, (c), (d) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$, (e), (f) $j = 40 \text{ mA/cm}^2$.

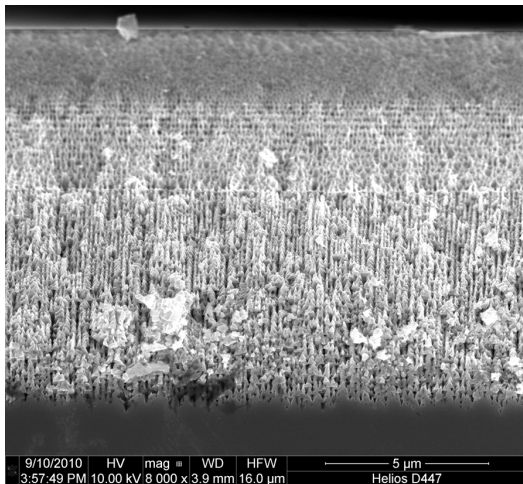
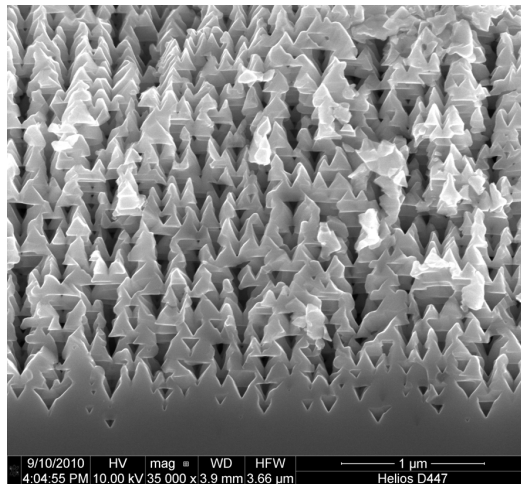
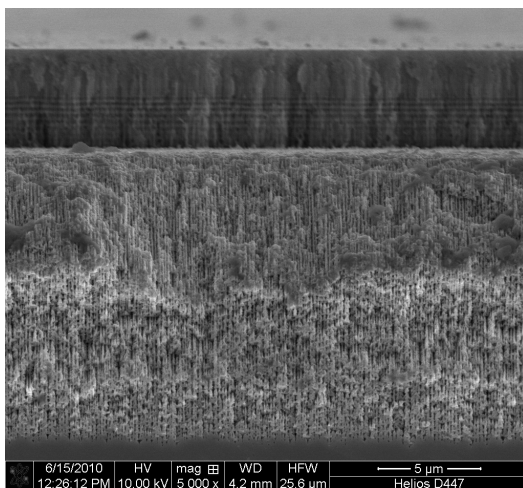
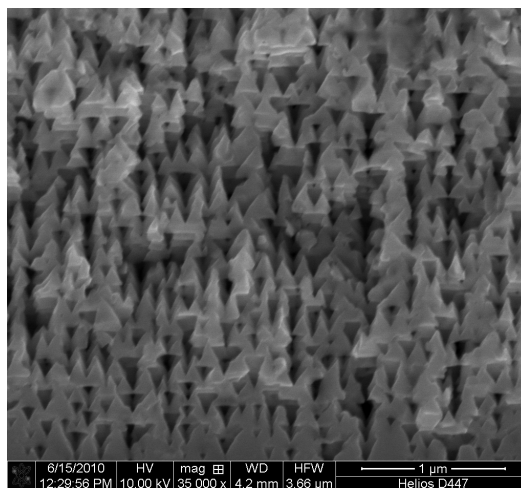
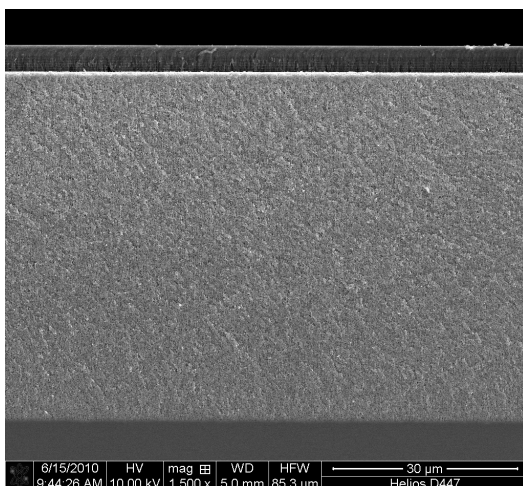
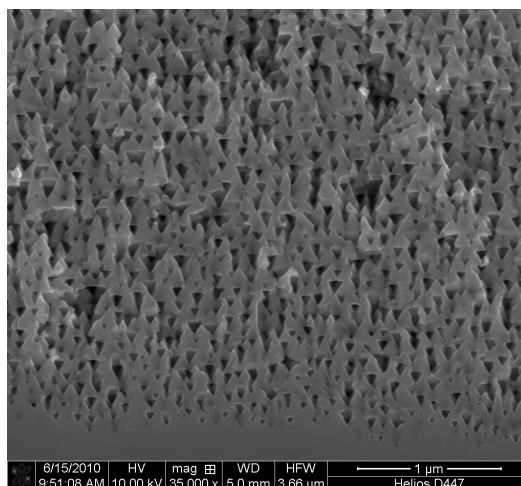
(a) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ (b) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ (c) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ (d) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ (e) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (f) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$

Abbildung B.5 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Stromdichten ((110)-Ebene). $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $t = 30 \text{ min}$ für alle Experimente. (a), (b) $j = 3 \text{ mA/cm}^2$, (c), (d) $j = 6 \text{ mA/cm}^2$, (e), (f) $j = 20 \text{ mA/cm}^2$.

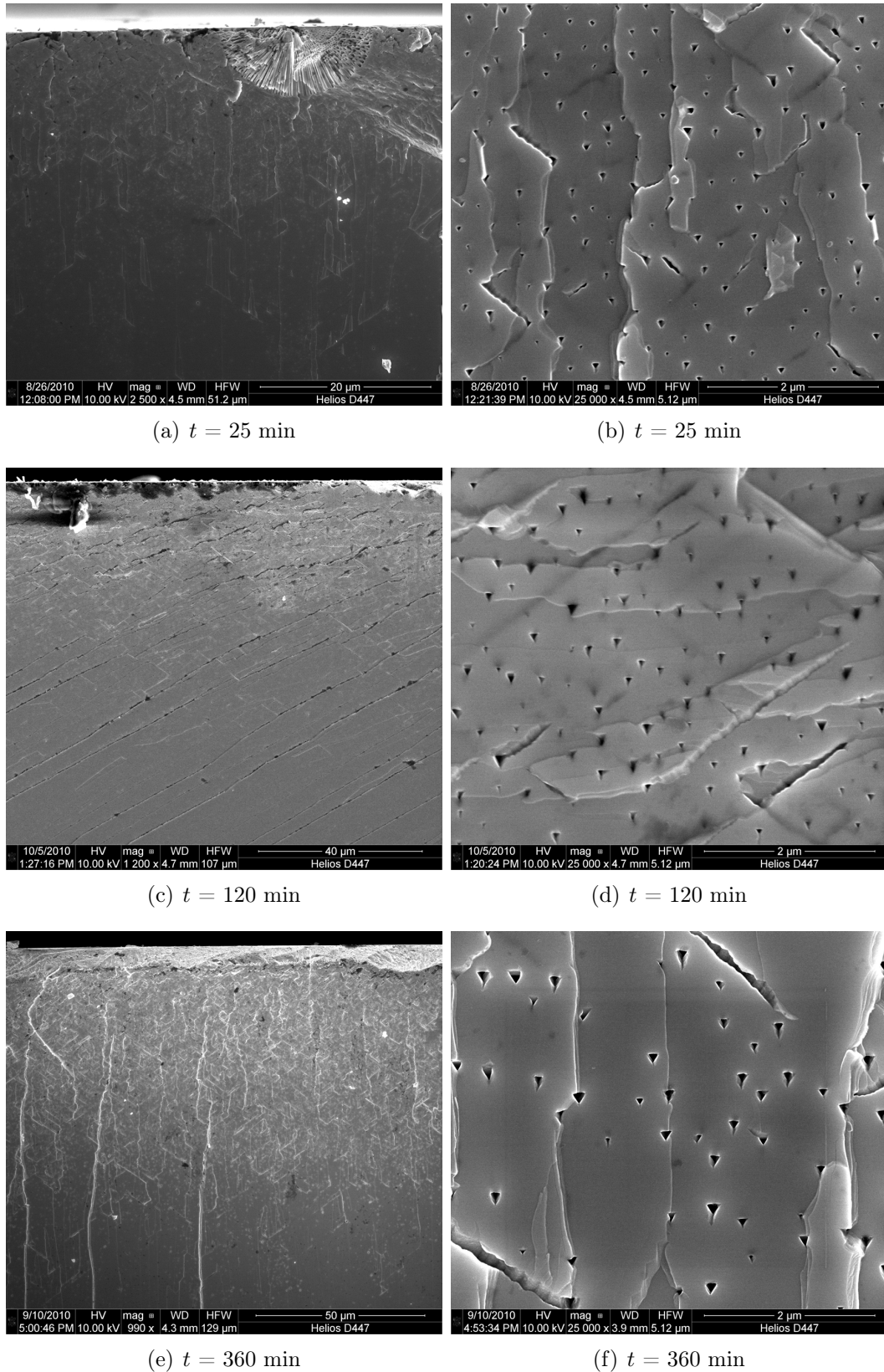


Abbildung B.6 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzeiten ((110)-Ebene). $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a), (b) $t = 25$ min, (c), (d) $t = 120$ min, (e), (f) $t = 360$ min.

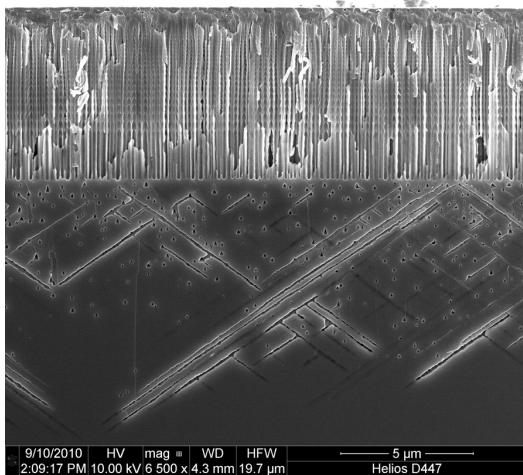
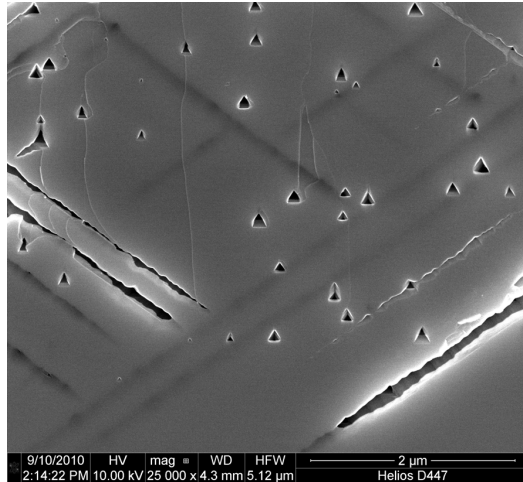
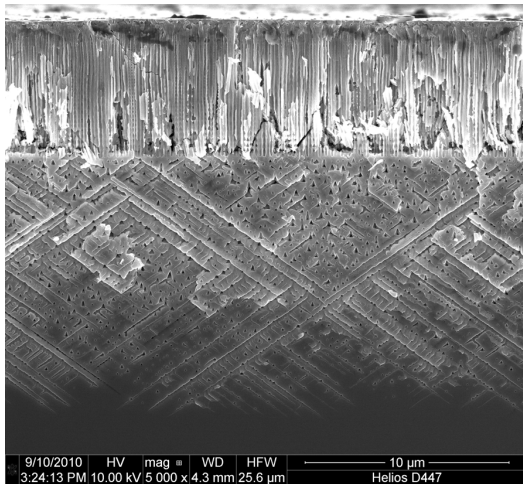
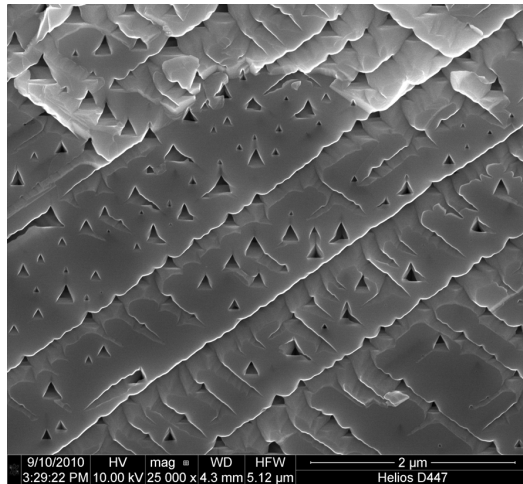
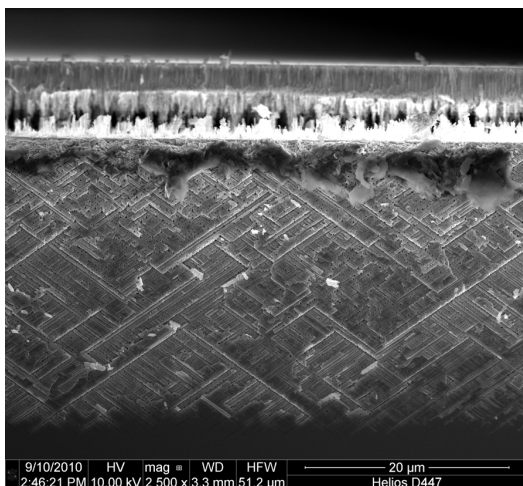
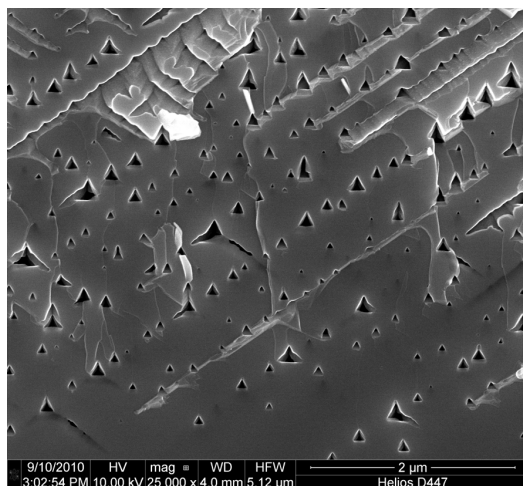
(a) $t = 30$ min(b) $t = 30$ min(c) $t = 150$ min(d) $t = 150$ min(e) $t = 360$ min(f) $t = 360$ min

Abbildung B.7 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten ($(1\bar{1}0)$ -Ebene). $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a), (b) $t = 30$ min, (c), (d) $t = 150$ min, (e), (f) $t = 360$ min.

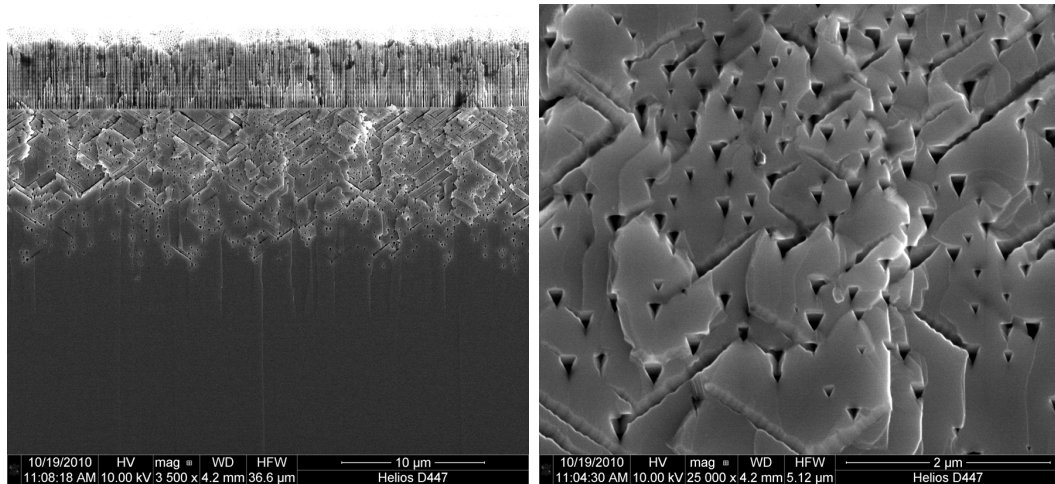
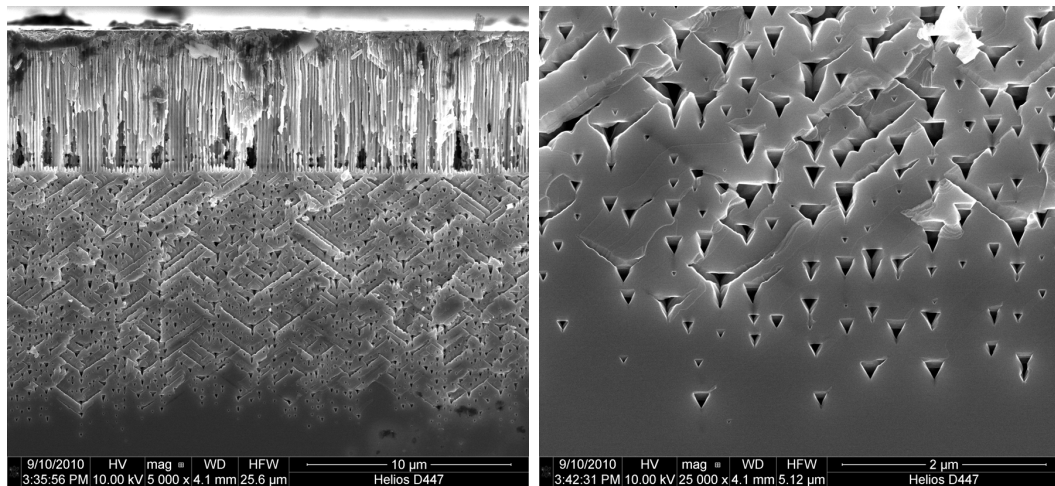
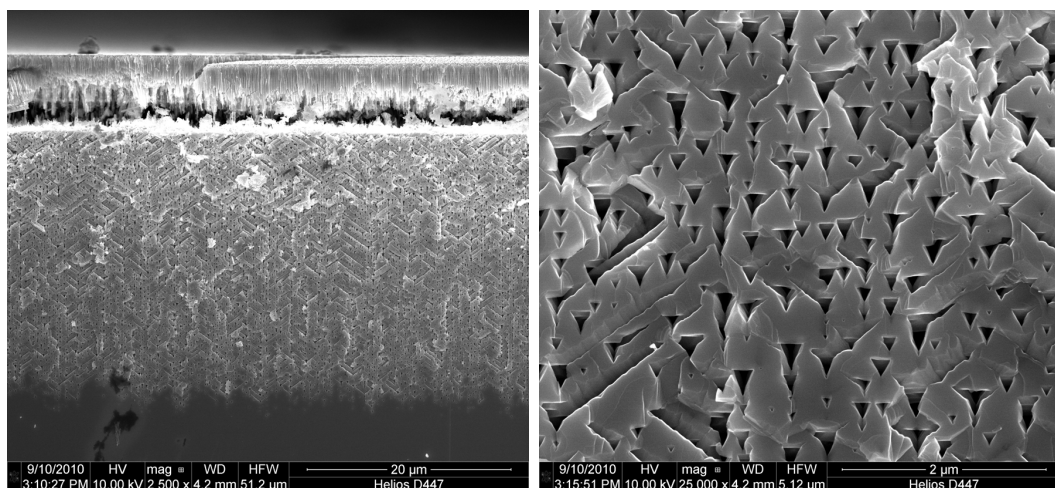
(a) $t = 45$ min(b) $t = 45$ min(c) $t = 150$ min(d) $t = 150$ min(e) $t = 360$ min(f) $t = 360$ min

Abbildung B.8 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten ((110)-Ebene). $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a), (b) $t = 45$ min, (c), (d) $t = 150$ min, (e), (f) $t = 360$ min.

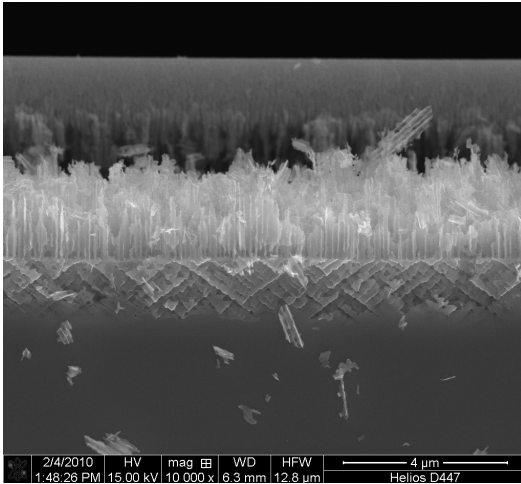
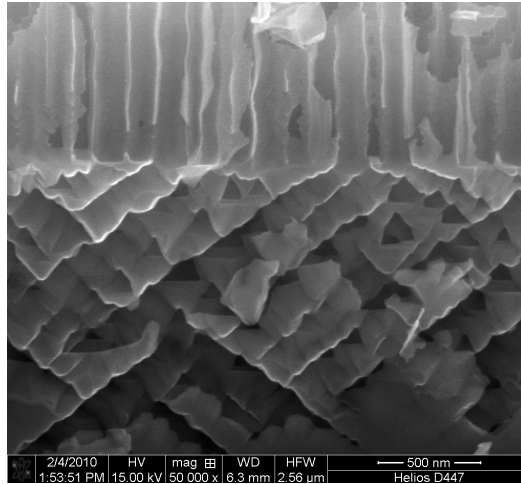
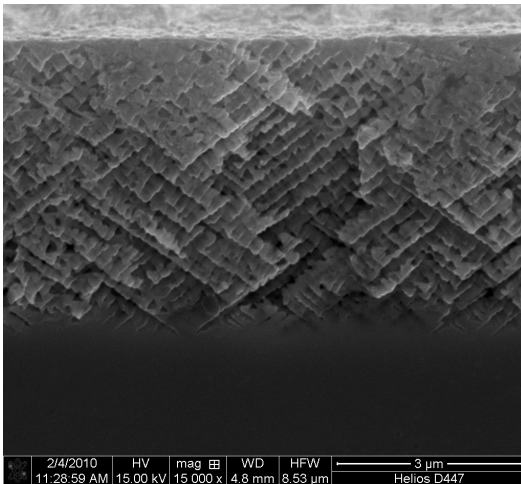
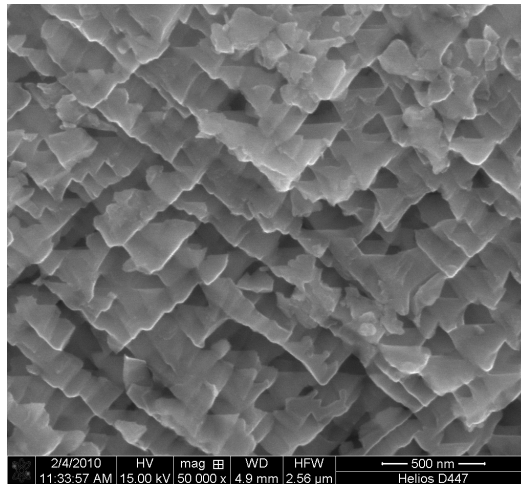
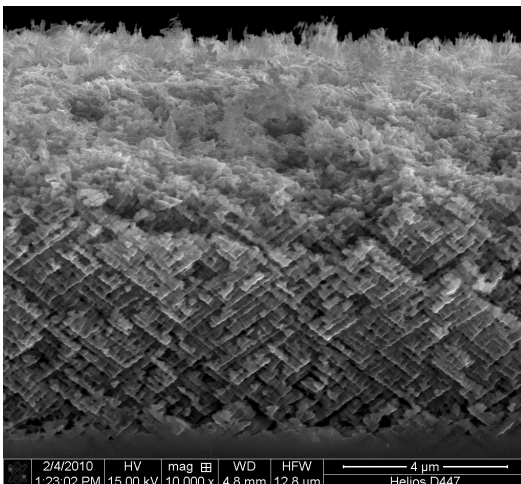
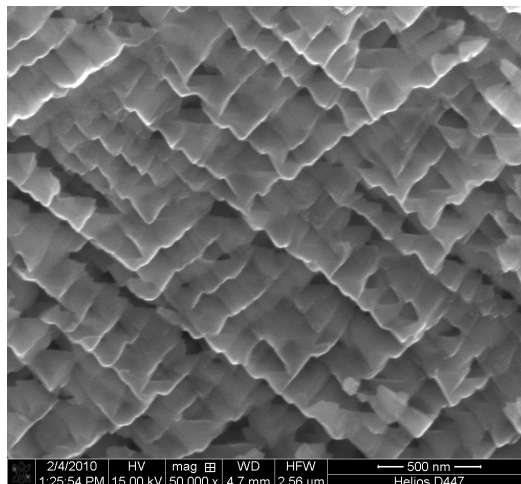
(a) $t = 30$ min(b) $t = 30$ min(c) $t = 120$ min(d) $t = 120$ min(e) $t = 240$ min(f) $t = 240$ min

Abbildung B.9 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzzeiten ($(1\bar{1}0)$ -Ebene). $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a), (b) $t = 30$ min, (c), (d) $t = 120$ min, (e), (f) $t = 240$ min.

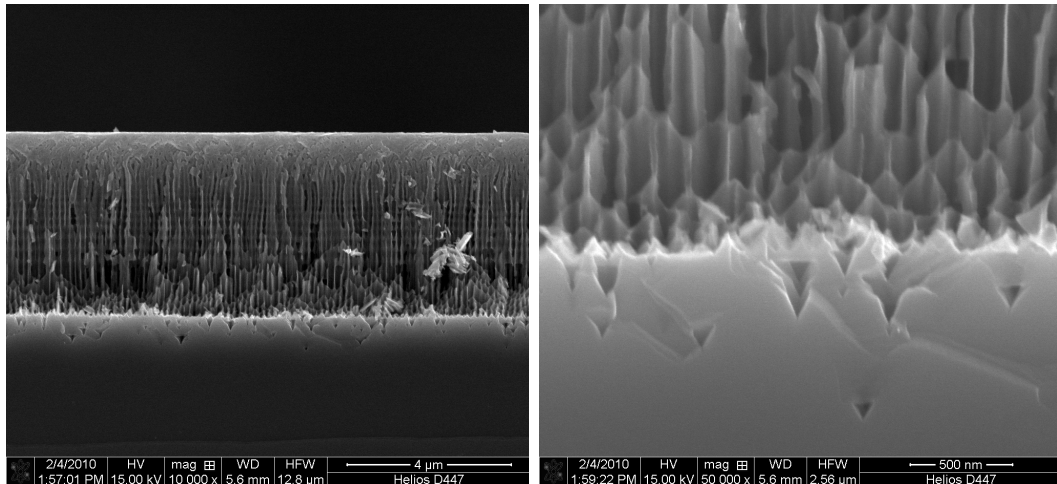
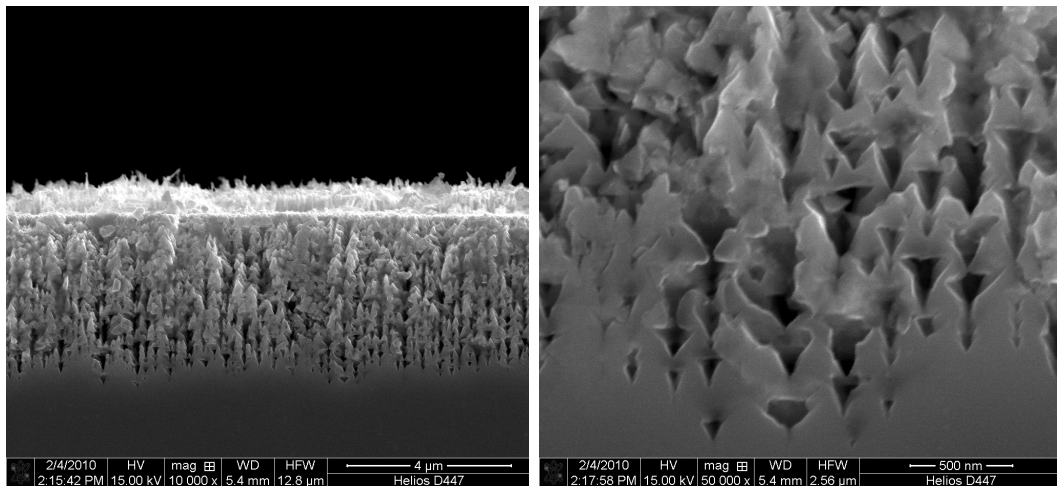
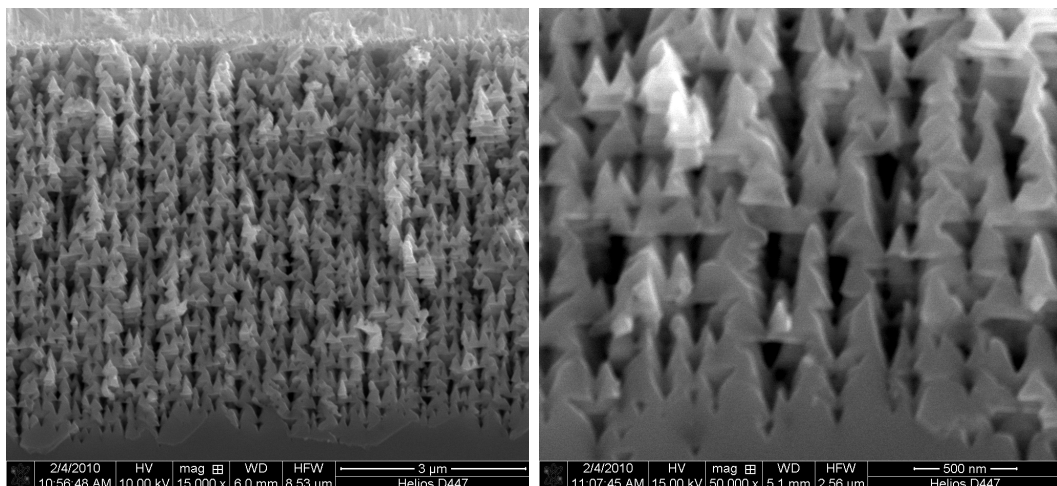
(a) $t = 10$ min(b) $t = 10$ min(c) $t = 90$ min(d) $t = 90$ min(e) $t = 150$ min(f) $t = 150$ min

Abbildung B.10 – Crysto-Poren-Morphologie für verschiedene Ätzzeiten ((110)-Ebene). $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $j = 0.4 \text{ mA/cm}^2$ für alle Experimente. (a), (b) $t = 10$ min, (c), (d) $t = 90$ min, (e), (f) $t = 150$ min.

Anhang C

Quellcode der Monte-Carlo-Simulation

C.1 Nukleationsroutine

```
procedure TMainForm.nucleate;
var x,y,i,j,k,depth: integer;
    u : byte;
    check : boolean;
    prob: double;
begin
Nucleation_Tip_No:=round(Nucleation_Tip_Density*sqr(MaxCoord_xy*del__x));
Tips_No:=0;
Pore_Length:=0;
with D3D do
case NucleationMode of
1: begin
loop_No:=1;
while (Tips_No < Nucleation_Tip_No) do
begin
x := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
y := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
check := true;
for i := -3 to 3 do
for j := -3 to 3 do
begin
get(x+i,y+j,0,u);
if (u <> 0)
then check := false;
end;
if check
then begin
put(x,y,0,7);
inc(Pore_Length,2);
put(x-1,y+1,1,1);
put(x+1,y-1,1,2);
inc(Tips_No,2);
end;
end;
end;
2: begin
loop_No:= d_nucl+1;
while (Tips_No < Nucleation_Tip_No) do
begin
x := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
y := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
check := true;
for i := -3 to 3 do
for j := -3 to 3 do
begin
get(x+i,y+j,0,u);
if (u <> 0)
then check := false;
end;
if check
then begin
depth := 2 * random(d_nucl div 2);
for k := 0 to depth do
begin
put(x,y,k,7);
end;
put(x-1,y+1,depth+1,1);
put(x+1,y-1,depth+1,2);
inc(Tips_No,2);
inc(Pore_Length,depth*2);
end;
end;
end;
3: begin
loop_No:=1;
while (Tips_No < Nucleation_Tip_No) do
```

```

begin
  x := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
  y := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
  check := true;
  for i := -3 to 3 do
  for j := -3 to 3 do
    begin
      get(x+i,y+j,0,u);
      if (u < 0)
      then check := false;
    end;
  if check
  then begin
    check := false;
    for i := -10 to 10 do
    for j := -10 to 10 do
      begin
        get(x+i,y+j,0,u);
        if (u < 0)
        then check := true;
      end;
    if check
    then begin
      put(x,y,0,7);
      inc(Pore_Length,2);
      put(x-1,y+1,1,1);
      put(x+1,y-1,1,2);
      inc(Tips_No,2);
    end
    else begin
      prob:=ran3(idum);
      if (prob < 0.1)
      then begin
        put(x,y,0,7);
        inc(Pore_Length,2);
        put(x-1,y+1,1,1);
        put(x+1,y-1,1,2);
        inc(Tips_No,2);
      end;
    end;
  end;
end;
end;
4: begin
  loop_No:= d_nucl+1;
  while (Tips_No < Nucleation_Tip_No) do
  begin
    x := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
    y := 2*random((MaxCoord div 2)-1);
    check := true;
    for i := -3 to 3 do
    for j := -3 to 3 do
      begin
        get(x+i,y+j,0,u);
        if (u < 0)
        then check := false;
      end;
    if check
    then begin
      check := false;
      for i := -10 to 10 do
      for j := -10 to 10 do
        begin
          get(x+i,y+j,0,u);
          if (u < 0)
          then check := true;
        end;
      if check
      then begin
        depth := 2 * random(d_nucl div 2);
        for k := 0 to depth do
          begin
            put(x,y,k,7);
          end;
          put(x-1,y+1,depth+1,1);
          put(x+1,y-1,depth+1,2);
          inc(Tips_No,2);
          inc(Pore_Length,depth*2);
        end
      else begin
        prob:=ran3(idum);
        if (prob < 0.1)
        then begin
          depth := 2 * random(d_nucl div 2);
          for k := 0 to depth do
            begin
              put(x,y,k,7);
            end;
            put(x-1,y+1,depth+1,1);
            put(x+1,y-1,depth+1,2);
            inc(Tips_No,2);
            inc(Pore_Length,depth*2);
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
end;

```

```

    end;
  end;
end;

```

C.2 Checkfree-Routine

```

function TD3Base.check_free(x,y,z,dx,dy,dz,l: integer): boolean;
var i,j,k: integer;
    v: byte;
    is_ok: boolean;
begin
  x:=x+dx*(l+1);
  y:=y+dy*(l+1);
  z:=z+dz*(l+1);
  is_ok:=true;
  for i:=-l to l do
  for j:=-l to l do
  for k:=-l to l do
    begin
      get(x+i,y+j,z+k,v);
      if (v>4)
      then is_ok:=false;
    end;
  check_free:=is_ok;
end;

```

C.3 Branch-Routine

```

procedure TMainForm.calc_probs(sc: double);
begin
  time_scale:=Tips_No/Nucleation_Tip_No;
  ptips := 1-exp(time_scale*ln(1-(0.001*p_tips*Current*sc/z_branch_avg/(time_scale*
    Nucleation_Tip_Density)))));
  pwalls := 1-exp(time_scale*ln(1-(0.001*p_walls*Current*sc/z_branch_avg/(time_scale*
    Nucleation_Tip_Density)))));
end;

```

C.4 Hauptroutine

```

procedure TMainForm.loopdown(D3B: TD3Base; var D1_Arr, D2_Arr: TDiArr);
var x,y,z: integer;
    v,u: byte;
    prob, expzA: double;
begin
  n_branch:=0;
  z_branch:=0;
  with D3B do
    begin
      gotofirst;
      for z:= 0 to loop_No do
        begin
          expzA:=exp(-z*z_add_prob);
          calc_probs(expzA);

          for y:= 0 to (MaxCoordxy-1) do
            for x:= 0 to (MaxCoordxy-1) do
              begin
                next(x,y,z,v);
                case v of
                  3: begin
                      inc(D2_Arr[z+1]);
                      if check_free(x,y,z,1,1,-1,f_L) and (z<>0)
                      then begin
                          put(x+1,y+1,z-1,3);
                          put(x,y,z,6);
                          get(x,y,z,u);
                          prob:=ran3(idum);
                          if (prob < ptips)
                          then begin
                              if check_free(x,y,z,-1,-1,-1,f_L)
                              then begin
                                  put(x-1,y-1,z-1,4);
                                  if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
                                  then begin
                                      inc(Tips_No);
                                      inc(n_branch);
                                      z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
                                      calc_probs(expzA);
                                      ReleaseMutex(ThreadMutex);
                                    end;
                                  put(x,y,z,8);
                                  from_to(x,y,z,-1,-1,1,6,8);
                                end;
                              end;
                            end;
                          end;
                        end;
                      else begin

```

```

put(x,y,z,8);
if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
  then begin
    dec(Tips_No);
    calc_probs(expzA);
    ReleaseMutex(ThreadMutex);
  end;
from_to(x,y,z,-1,-1,1,6,8);
end;
end;
4: begin
  inc(D2_Arr[z+1]);
  if check_free(x,y,z,-1,-1,-1,f_L) and (z<>0)
    then begin
      put(x-1,y-1,z-1,4);
      put(x,y,z,6);
      prob:=ran3(idum);
      if (prob < ptips)
        then begin
          if check_free(x,y,z,1,1,-1,f_L)
            then begin
              put(x+1,y+1,z-1,3);
              if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
                then begin
                  inc(Tips_No);
                  inc(n_branch);
                  z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
                  calc_probs(expzA);
                  ReleaseMutex(ThreadMutex);
                end;
              put(x,y,z,8);
              from_to(x,y,z,1,1,1,6,8);
            end;
          end;
        end;
      end;
    else begin
      put(x,y,z,8);
      if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
        then begin
          dec(Tips_No);
          calc_probs(expzA);
          ReleaseMutex(ThreadMutex);
        end;
      from_to(x,y,z,1,1,1,6,8);
    end;
  end;
end;
5: begin
  inc(D1_Arr[z+1]);
  prob:=ran3(idum);
  if (prob < pwalls)
    then begin
      if (prob < pwalls/2)
        then begin
          if check_free(x,y,z,1,1,-1,f_L)
            then begin
              put(x+1,y+1,z-1,3);
              if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
                then begin
                  inc(Tips_No);
                  inc(n_branch);
                  z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
                  calc_probs(expzA);
                  ReleaseMutex(ThreadMutex);
                end;
              put(x,y,z,7);
              from_to(x,y,z,1,-1,-1,5,7);
              from_to(x,y,z,-1,1,1,5,7);
              from_to(x,y,z,-1,1,-1,5,7);
              from_to(x,y,z,1,-1,1,5,7);
            end;
          end;
        else begin
          if check_free(x,y,z,-1,-1,-1,f_L)
            then begin
              put(x-1,y-1,z-1,4);
              if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
                then begin
                  inc(Tips_No);
                  inc(n_branch);
                  z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
                  calc_probs(expzA);
                  ReleaseMutex(ThreadMutex);
                end;
              put(x,y,z,7);
              from_to(x,y,z,1,-1,-1,5,7);
              from_to(x,y,z,-1,1,1,5,7);
              from_to(x,y,z,-1,1,-1,5,7);
              from_to(x,y,z,1,-1,1,5,7);
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
7: begin
  inc(D1_Arr[z+1]);
end;
end;

```

```

    end;
  end;
end;
end;

procedure TMainForm.loopup(D3B: TD3Base; var D1_Arr, D2_Arr: TDiArr);
var x,y,z: integer;
    v,u: byte;
    prob, expzA: double;
begin
  with D3B do
  begin
    gotolast(loop_No);
    for z:= loop_No downto 0 do
    begin
      expzA:=exp(-z*z_add_prob);
      calc_probs(expzA);
      for y:= (MaxCoordxy-1) downto 0 do
      for x:= (MaxCoordxy-1) downto 0 do
      begin
        prev(x,y,z,v);
        case v of
          1: begin
              inc(D1_Arr[z+1]);
              if (check_free(x,y,z,-1,1,1,f_L) or (z=loop_No))
              then begin
                put(x,y,z,5);
                get(x-1,y+1,z+1,u);
                if (u=2)
                then begin
                  put(x-2,y+2,z,7);
                  put(x,y,z,7);
                  prob:=ran3(idum);
                  if prob > 0.5
                  then begin
                    put(x-1,y+1,z+1,1);
                  end
                  else begin
                    put(x-1,y+1,z+1,2);
                  end;
                  dec(Tips_No);
                end
                else put(x-1,y+1,z+1,1);
                prob:=ran3(idum);
                if (prob < ptips)
                then begin
                  if check_free(x,y,z,1,-1,1,f_L)
                  then begin
                    put(x+1,y-1,z+1,2);
                    if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
                    then begin
                      inc(Tips_No);
                      inc(n_branch);
                      z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
                      calc_probs(expzA);
                      ReleaseMutex(ThreadMutex);
                    end;
                    put(x,y,z,7);
                    from_to(x,y,z,1,-1,-1,5,7);
                  end;
                end;
              end
            end;
          else begin
              put(x,y,z,7);
              if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
              then begin
                dec(Tips_No);
                calc_probs(expzA);
                ReleaseMutex(ThreadMutex);
              end;
              from_to(x,y,z,1,-1,-1,5,7);
            end;
          end;
        2: begin
              inc(D1_Arr[z+1]);
              if (check_free(x,y,z,1,-1,1,f_L) or (z=loop_No))
              then begin
                put(x,y,z,5);
                get(x+1,y-1,z+1,u);
                if (u=1)
                then begin
                  put(x+2,y-2,z,7);
                  put(x,y,z,7);
                  prob:=ran3(idum);
                  if prob > 0.5
                  then begin
                    put(x+1,y-1,z+1,1);
                  end
                  else begin
                    put(x+1,y-1,z+1,2);
                  end;
                  dec(Tips_No);
                end
                else put(x+1,y-1,z+1,2);
                prob:=ran3(idum);
                if (prob < ptips)

```

```

then begin
  if check_free(x,y,z,-1,1,1,f_L)
  then begin
    put(x-1,y+1,z+1,1);
    if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
    then begin
      inc(Tips_No);
      inc(n_branch);
      z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
      calc_probs(expzA);
      ReleaseMutex(ThreadMutex);
    end;
    put(x,y,z,7);
    from_to(x,y,z,-1,1,-1,5,7);
  end;
end;
else begin
  put(x,y,z,7);
  if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
  then begin
    dec(Tips_No);
    calc_probs(expzA);
    ReleaseMutex(ThreadMutex);
  end;
  from_to(x,y,z,-1,1,-1,5,7);
end;
end;
6: begin
  inc(D2_Arr[z+1]);
  prob:=ran3(idum);
  if (prob < pwalls)
  then begin
    if (prob < pwalls/2)
    then begin
      if check_free(x,y,z,-1,1,1,f_L)
      then begin
        put(x-1,y+1,z+1,1);
        if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
        then begin
          inc(Tips_No);
          inc(n_branch);
          z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
          calc_probs(expzA);
          ReleaseMutex(ThreadMutex);
        end;
        put(x,y,z,8);
        from_to(x,y,z,-1,-1,1,6,8);
        from_to(x,y,z,1,1,-1,6,8);
        from_to(x,y,z,1,1,1,6,8);
        from_to(x,y,z,-1,-1,-1,6,8);
      end;
    end;
  else begin
    if check_free(x,y,z,1,-1,1,f_L)
    then begin
      put(x+1,y-1,z+1,2);
      if WaitForSingleObject(ThreadMutex,infinite)=Wait_Object_0
      then begin
        inc(Tips_No);
        inc(n_branch);
        z_branch:=z_branch+exp(-z*z_add_prob);
        calc_probs(expzA);
        ReleaseMutex(ThreadMutex);
      end;
      put(x,y,z,8);
      from_to(x,y,z,-1,-1,1,6,8);
      from_to(x,y,z,1,1,-1,6,8);
      from_to(x,y,z,1,1,1,6,8);
      from_to(x,y,z,-1,-1,-1,6,8);
    end;
  end;
end;
end;
8: begin
  inc(D2_Arr[z+1]);
end;
end;
end;
end;
if (n_branch > 0)
then z_branch_avg:=z_branch/n_branch
else z_branch_avg:=1;
end;

```

Literaturverzeichnis

- [1] V. Lehmann and H. Föll. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 137(2):653–659, 1990.
- [2] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: a quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.*, 58(8):856–858, 1991.
- [3] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57(10):1046–1048, 1990.
- [4] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [5] X.G. Zhang. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic - Plenum Publishers, New York, 2001.
- [6] H. Föll, M. Leisner, A. Cojocaru, and J. Carstensen. Self-organization phenomena at semiconductor electrodes. *Electrochim. Acta*, 55(2):327–339, 2009.
- [7] H. Föll, M. Leisner, A. Cojocaru, and J. Carstensen. Macroporous semiconductors. *Materials*, 3:3006–3076, 2010.
- [8] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, S. Lölkes, M. Christophersen, and I.M. Tiginyanu. Review: Pores in III-V Semiconductors. *Adv. Mater.*, 15(3):183–198, 2003.
- [9] C. Fang, H. Föll, and J. Carstensen. Electrochemical pore etching in germanium. *J. Electroanal. Chem.*, 589:259–288, 2006.
- [10] R.B. Wehrspohn. *Ordered Porous Nanostructures and Applications*. Springer, Berlin, 2005.
- [11] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo. *Light emitting silicon for microphotonics*. Springer, Berlin, 2003.
- [12] A. Langner, F. Müller, and U. Gösele. Macroporous silicon. In O. Hayden, K. Nielsch, and D. Wang, editors, *Molecular- and nano-tubes*, 2008.
- [13] J.N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn, and F. Ozanam. Electrochemical preparation of porous semiconductors from phenomenology to understanding. *Mat. Sci. Eng. B*, 69-70:1–10, 2000.
- [14] M.P. Stewart and J.M. Buriak. Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Adv. Mat.*, 12(12):859, 2000.

- [15] A. Birner, R. Wehrspohn, F. Müller, U. Gösele, and K. Busch. Silicon-based photonic crystals. *Adv. Mat.*, 13(6):377–388, 2001.
- [16] V. Kochergin and H. Föll. *Porous semiconductors: Optical properties and applications*. Springer, London, 2009.
- [17] V. Lehmann. Biosensors: Barcoded Molecules. *Nat. Mat.*, 1:12–13, 2002.
- [18] H. Föll, H. Hartz, E.K. Ossei-Wusu, J. Carstensen, and O. Riemenschneider. Si nanowires arrays as anodes in Li ion batteries. *Phys. Stat. Sol. RRL*, 4(1):4–6, 2010.
- [19] E.J. Anglin, L. Cheng, W.R. Freeman, and M.J. Sailor. Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 60(11):1266–1277, 2008.
- [20] A. Cojocaru, J. Carstensen, J. Boor, D.S. Kim, V. Schmidt, and H. Föll. Production and investigation of porous Si-Ge structures for thermoelectric application. *ECS Trans.*, 33(16):193, 2011.
- [21] R. Brendel. Review of layer transfer processes for crystalline thin-film silicon solar cells. *Japan J. Appl. Phys., Part 1*, 40(7):4431–4439, 2001.
- [22] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, and N.H. Voelcker. Porous silicon biosensors on the advance. *Trends Biotechnol.*, 27(4):230–239, 2009.
- [23] M.-D. Gerngroß, V. Sprincean, M. Leisner, J. Carstensen, H. Föll, and I. Tiginyanu. Porous InP as piezoelectric component in magneto-electric composite sensors. *ECS Trans.*, 35(8):67–72, 2011.
- [24] L.T. Canham and V.P. Parkhutik (Eds.). Proceedings of the 2nd International Conference on Porous Semiconductors - Science and Technology, Madrid, Spain, 12-17 March, 2000. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182(1), 2000.
- [25] L.T. Canham, A. Nassiopoulou, and V. Parkhutik (Eds.). Proceedings, 3rd International Conference, Porous Semiconductors - Science and Technology, Tenerife, Spain, 10-15 March, 2002. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 197, 2003.
- [26] L.T. Canham, A. Nassiopoulou, and V. Parkhutik (Eds.). Proceedings, 4th International Conference, Porous Semiconductors - Science and Technology, Valencia, Spain, 14-19 March, 2004. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 202(8), 2005.
- [27] V. Parkhutik, A. Nassiopoulou, M. Sailor, and L.T. Canham (Eds.). Proceedings, 5th International Conference, Porous Semiconductors - Science and Technology, Sitges, Spain, 12-17 March, Barcelona, 2006. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204(5), 2007.
- [28] A. Nassiopoulou, M. Sailor, L. Canham, and P. Schmuki (Eds.). Proceedings, 6th International Conference, Porous Semiconductors - Science and Technology, Sa Coma, Mallorca, Spain, 10-14 March, 2008. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 206(6), 2009.
- [29] H. Artmann, F. Schaefer, G. Lammel, S. Armbruster, H. Benz, C. Schelling, H. Weber, H.-G. Vossen, R. Gampp, J. Muchow, F. Laermer, and S. Finkbeiner. Monocrystalline Si membranes for pressure sensors fabricated by a novel surface micromachining process using porous silicon. *Proc. SPIE*, 4981:65–70, 2003.

- [30] V. Parkhutik and E.A. Ibarra. The role of hydrogen in the formation of porous structures in silicon. *Mater. Sci. Eng. B*, 58:95, 1999.
- [31] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, and A.G. Cullis. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *J. Cryst. Growth*, 73:622, 1985.
- [32] R.L. Smith and S.D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *J. Appl. Phys.*, 71(8):R1, 1992.
- [33] V. Lehmann. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 140(10):2836, 1993.
- [34] J.-N. Chazalviel, B.H. Erne, F. Maroun, and F. Ozanam. New directions and challenges in modern electrochemistry: in situ infrared spectroscopy of the semiconductor - electrolyte interface. *J. Electroanal. Chem.*, 502:180–190, 2001.
- [35] J.-N. Chazalviel, B.H. Erne, F. Maroun, and F. Ozanam. In situ infrared spectroscopy of the semiconductor - electrolyte interface. *J. Electroanal. Chem.*, 509:108–118, 2001.
- [36] G.S. Popkirov and R.N. Schindler. A new impedance spectrometer for the investigation of electrochemical systems. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:5366–5372, 1992.
- [37] G.S. Popkirov. FFT-Impedanzspektrometer. *GIT Fachz. Lab.*, 38(9):913–914, 916–918, 1994.
- [38] J. Carstensen, E. Foca, S. Keipert, H. Föll, M. Leisner, and A. Cojocar. New modes of FFT impedance spectroscopy applied to semiconductor pore etching and materials characterization. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 205(11):2485–2503, 2008.
- [39] Z. Hens and W.P. Gomes. On the electrochemical impedance of InP and GaAs electrodes in indifferent electrolyte Part 1. analytical description of the frequency dispersion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(15):3607–3615, 1999.
- [40] Z. Hens and W.P. Gomes. On the electrochemical impedance of InP and GaAs electrodes in indifferent electrolyte Part 2. experimental study on the factors influencing the frequency dispersion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(15):3617–3625, 1999.
- [41] J. Schefold. An in situ characterization of the p-InP-In / electrolyte contact formed by cathodic corrosion of the semiconductor. *J. Phys. Chem.*, 96(22):8692–8694, 1992.
- [42] J.P. Basly and G. Allais. Electrochemical characteristics of InP/HCl interfaces. *Mat. Lett.*, 9(11):465–468, 1990.
- [43] J.-N. Chazalviel and F. Ozanam. *Macropores in p-type silicon*. Springer, 2005.
- [44] A. Cojocar, M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Comparison of currentline pore growth in n-type InP and in n-type Si. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 8:1779–1782, 2011.

- [45] X.G. Zhang. Mechanism of pore formation on n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 138(12):3750–3756, 1991.
- [46] H. Föll. *Einführung in die Materialwissenschaft II*. Hyperskript, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004.
- [47] S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley & Sons, New York, 1981.
- [48] S.M. Sze and G. Gibbons. Avalanche breakdown voltages of abrupt and linearly graded p-n junctions in Ge, Si, GaAs, and GaP. *Appl. Phys. Lett.*, 8(5):111–113, 1966.
- [49] H. Kroemer. Negative conductance in semiconductors. *IEEE Spectr.*, 5(1):47–56, 1968.
- [50] H.L.F. von Helmholtz. Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Physik*, 243(7):337–382, 1879.
- [51] L.G. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Compt. Rend.*, 149:654–657, 1909.
- [52] D.L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, 25:475–481, 1913.
- [53] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [54] O. Stern. Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Z. Elektrochemie*, 30:508–516, 1924.
- [55] E. Warburg. Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Ann. Phys. u. Chem.*, 303(3):493–499, 1899.
- [56] M.E. Orazem and B. Tribollet. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley-VCH, 2008.
- [57] W. Shockley. Negative resistance arising from transit time in semiconductor diodes. *Bell Syst. Tech. J.*, 33(4):799–826, 1954.
- [58] T. Misawa. Negative resistance in p-n junctions under avalanche breakdown conditions, part I. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 13(1):137–143, 1966.
- [59] W.T. Read. A proposed high-frequency, negative-resistance diode. *Bell Syst. Tech. J.*, 37(2):401–446, 1958.
- [60] T. Misawa. Negative resistance in p-n junctions under avalanche breakdown conditions, part II. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 13(1):143–151, 1966.
- [61] M. Gildea and M.E. Hines. Electronic tuning effects in the Read microwave avalanche diode. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 13(1):169–175, 1966.
- [62] H.C. Bowers. Space-charge-induced negative resistance in avalanche diodes. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 15(6):343–350, 1968.

- [63] G.S. Popkirov and R.N. Schindler. Effect of sample nonlinearity on the performance of time domain electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 40(15):2511–2517, 1995.
- [64] G.S. Popkirov and R.N. Schindler. Optimization of the perturbation signal for electrochemical impedance spectroscopy in the time domain. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(11):3111–3115, 1993.
- [65] H.C. Gatos and M.C. Lavine. Characteristics of the (111) surfaces of the III-V intermetallic compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 108(7):645–649, 1960.
- [66] A.N. Mariano and G.A. Wolff. Polarity identification of some AB compounds of tetrahedral coordination. *Z. Kristallogr.*, 126(4):244–261, 1968.
- [67] B. Tuck and A.J. Baker. Chemical etching of (111) and (100) surfaces of InP. *J. Mater. Sci.*, 8:1559–1566, 1973.
- [68] H.C. Gatos and M.C. Lavine. Etching behavior of the (110) and (100) surfaces of InSb. *J. Electrochem. Soc.*, 107(5):433–436, 1960.
- [69] S. Adachi and H. Kawaguchi. Chemical etching characteristics of (001) InP. *J. Electrochem. Soc.*, 128(6):1342–1349, 1981.
- [70] H. Gerischer and W. Mindt. The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction. *Electrochim. Acta*, 13(6):1329–1341, 1968.
- [71] B.H. Ern e, D. Vanmaekelbergh, and I.E. Vermeir. The anodic dissolution of InP studied by the optoelectrical impedance method - 1. competition between electron injection and hole capture at InP photoanodes. *Electrochim. Acta*, 38(17):2559–2567, 1993.
- [72] I.E. Vermeir, W.P. Gomes, B.H. Ern e, and D. Vanmaekelbergh. The anodic dissolution of InP studied by the optoelectrical impedance method - 2. interaction between anodic and chemical etching of InP in iodic acid solutions. *Electrochim. Acta*, 38(17):2569–2575, 1993.
- [73] P.A. Kohl, C. Wolowodiuk, and Jr. F.W. Ostermayer. The photoelectrochemical oxidation of (100), (111), and (-1-1-1) n-InP and n-GaAs. *J. Electrochem. Soc.*, 130(11):2288–2293, 1983.
- [74] S. Preusser, M. Herlem, A. Etcheberry, and J. Jaume. The photodissolution of InP. *Electrochim. Acta*, 37(2):289–295, 1992.
- [75] H.F. Hsieh and H.C. Shih. Synergism between chloride and photons in the InP dissolution mechanism. *J. Electrochem. Soc.*, 137(5):1348–1353, 1990.
- [76] P. Allongue and S. Blonkowski. Corrosion of III-V compounds; a comparative study of GaAs and InP - II. Reaction scheme and influence of surface properties. *J. Electroanal. Chem.*, 317:77–99, 1991.

- [77] P.H.L. Notten. The etching of InP in HCl solutions: a chemical mechanism. *J. Electrochem. Soc.*, 131(11):2641–2644, 1984.
- [78] D. Kikuchi, Y. Matsui, and S. Adachi. Chemically treated InP(100) surfaces in aqueous HCl solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 147(5):1973–1978, 2000.
- [79] S. Osakabe and S. Adachi. Study of GaAs(001) surfaces treated in aqueous HCl solutions. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 36(12A):7119–7125, 1997.
- [80] U. Schlierf, D.J. Lockwood, M.J. Graham, and P. Schmuki. Structural and optical properties of p-InP(100) anodized in halogenic acids. *Electrochim. Acta*, 49:1743–1749, 2004.
- [81] IUPAC manual of symbols and Part 1 technology, Appendix 2. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure and Appl. Chem.*, 31:578–638, 1972.
- [82] E. Garralaga Rojas, B. Terheiden, H. Plagwitz, C. Hampe, D. Tutuc, R. Haug, and R. Brendel. Mesoporous GaAs double layers for layer transfer processes. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 206(12):2872–2875, 2009.
- [83] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu, and K. Dichtel. Pore Etching in Compound Semiconductors for the Production of Photonic Crystals. In R.B. Wehrspohn, S. Noda, C. Soukoulis, and R. März, editors, *MRS Proceedings Spring Meeting: Materials and Devices for Optoelectronics and Microphotonics*, volume 722, pages L6.4.1–L6.4.11, 2002.
- [84] H. Tsuchiya, M. Hueppe, T. Djenizian, and P. Schmuki. Electrochemical formation of porous superlattices on n-type (100) InP. *Surface Science*, 547(3):268–274, 2003.
- [85] H. Tsuchiya, M. Hueppe, T. Djenizian, P. Schmuki, and S. Fujimoto. Morphological characterization of porous InP superlattices. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 5(1/2):119–123, 2004.
- [86] E. Kikuno, M. Amiotti, T. Takizawa, and S. Arai. Anisotropic refractive index of porous InP fabricated by anodization of (111)A surface. *Japan J. Appl. Phys.*, 34(1, 1):177–178, 1995.
- [87] S. Langa, I.M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, and H. Föll. Self-organized growth of single crystals of nanopores. *Appl. Phys. Lett.*, 82(2):278–280, 2003.
- [88] A. Hamamatsu, C. Kaneshiro, H. Fujikura, and H. Hasegawa. Formation of <001>-aligned nano-scale pores on (001) n-InP surfaces by photoelectrochemical anodization in HCl. *J. Electroanal. Chem.*, 473:223–229, 1999.
- [89] V. Sprincean, A. Cojocaru, E. Monaico, I.M. Tiginyanu, and H. Föll. Comparison of morphologies of porous InP layers obtained in different electrolytes. In *Proceedings of the 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Moldova.

- [90] A.M. Gonçalves, L. Santinacci, A. Eb, I. Gerard, C. Mathieu, and A. Etcheberry. Pore formation on n-InP(100) in acidic liquid ammonia at 223 K a true water-free etching process. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(4):D35–D37, 2007.
- [91] T. Fujino, T. Sato, and T. Hashizume. Size-controlled porous nanostructures formed on (001) InP substrates by two-step electrochemical process. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(7A):4375–4380, 2007.
- [92] J. Wloka, K. Mueller, and P. Schmuki. Pore morphology and self-organization effects during etching of n-type GaP(100) in bromide solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(12):B72–B75, 2005.
- [93] M.A. Stevens-Kalceff, I.M. Tiginyanu, S. Langa, and H. Föll. Correlation between morphology and cathodoluminescence in porous GaP. *J. Appl. Phys.*, 89(5):2560–2565, 2001.
- [94] J. Wloka and P. Schmuki. Morphology of porous n-GaP anodically formed in different mineral acids. *J. Electroceram.*, 16(1):23–28, 2006.
- [95] K. Tomioka and S. Adachi. Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching. *J. Appl. Phys.*, 98:073511, 2005.
- [96] Y.C. Shen, M.H. Hon, I.C. Leu, and L.G. Teoh. Morphological characterization of porous GaP prepared by electrochemical etching. *Appl. Phys. A*, 98(2):429–434, 2010.
- [97] K. Müller, J. Wloka, and P. Schmuki. Novel pore shape and self-organization effects in n-GaP(111). *J. Solid State Electrochem.*, 13(5):807–812, 2009.
- [98] E. Monaico, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, A. Saruna, M. Kuball, D.D. Nedeoglo, and V.P. Sirkeli. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured ZnSe templates. *Semicond. Sci. Technol.*, 22:1115–1121, 2007.
- [99] I.M. Tiginyanu, E. Monaico, V.V. Ursaki, V.E. Tezlevan, and R.W. Boyd. Fabrication and photoluminescence properties of porous CdSe. *Appl. Phys. Lett.*, 86(6):063115, 2005.
- [100] M.M. Faktor, D.G. Fiddymont, and M.R. Taylor. Electrochemically etched tunnels in gallium arsenide. *J. Electrochem. Soc.*, 122(11):1566–1567, 1975.
- [101] B.D. Chase and D.B. Holt. Jet polishing of semiconductors II. Electrochemically formed tunnels in GaP. *J. Electrochem. Soc.*, 119(3):314–317, 1972.
- [102] T. Takizawa, S. Arai, and M. Nakahara. Fabrication of vertical and uniform-size porous InP structure by electrochemical anodization. *Japan J. Appl. Phys.*, 137(2, 5A):L643–L645, 1994.
- [103] C. O'Dwyer, D.N. Buckley, D. Sutton, and S.B. Newcomb. Anodic formation and characterization of nanoporous InP in aqueous KOH electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 153(12):G1039–G1046, 2006.

- [104] C. O'Dwyer, D.N. Buckley, D. Sutton, M. Serantoni, and S.B. Newcomb. An investigation by AFM and TEM of the mechanism of anodic formation of nanoporosity in n-InP in KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2):H78–H85, 2007.
- [105] O. Volciuc, E. Monaico, M. Enachi, V.V. Ursaki, D. Pavlidis, V. Popa, and I.M. Tiginyanu. Morphology, luminescence, and electrical resistance response to H₂ and CO gas exposure of porous InP membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. *Appl. Surf. Sci.*, 257(3):827–831, 2009.
- [106] Z. Weng, W. Zhang, C. Wu, H. Cai, C. Li, Z. Wang, Z. Song, and A. Liu. Selective etching of InP in NaF solution. *Appl. Surf. Sci.*, 256(7):2052–2065, 2010.
- [107] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll, and I.M. Tiginyanu. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 78(8):1074–1076, 2001.
- [108] G. Oskam, A. Natarajan, P.C. Searson, and F.M. Ross. The formation of porous GaAs in HF solutions. *Appl. Surf. Sci.*, 119:160–168, 1997.
- [109] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, E. Monaico, E. Foca, and H. Föll. Pore etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(11):D127–D129, 2007.
- [110] R.W. Tjerkstra, J. Gómez-Rivas, D. Vanmaekelbergh, and J.J. Kelly. Porous GaP multilayers formed by electrochemical etching. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5(5):G32–G35, 2002.
- [111] R.W. Tjerkstra. Electrochemical formation of porous GaP in aqueous HNO₃. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9(5):C81–C84, 2006.
- [112] A. Delimitis, P. Komninou, T. Kehagias, E. Pavlidou, T. Karakostas, P. Gladkov, and D. Nohavica. Controlled growth of porous networks in phosphide semiconductors. *J. Por. Mat.*, 15(1):75–81, 2008.
- [113] E. Spiecker, M. Rudel, W. Jäger, M. Leisner, and H. Föll. Morphology, interface polarity and branching of electrochemically etched pores in InP. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 202(15):2950–2962, 2005.
- [114] S. Langa. *Electrochemical pore etching in III-V compounds*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004.
- [115] Inc. Crystacomm. <http://crystacomm.com/>.
- [116] S. Langa, I.M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, and H. Föll. Formation of porous layers with different morphologies during anodic etching of n-InP. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3(11):514–516, 2000.
- [117] ET&TE Etch and Technology GmbH. <http://www.et-te.com>.
- [118] S. Langa, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, M. Christophersen, and H. Föll. Self induced voltage oscillations during anodic etching of n-InP and possible applications for three-dimensional microstructures. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4(6):G50–G52, 2001.

- [119] S. Langa, M. Christophersen, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, and H. Föll. Single crystalline 2D porous arrays obtained by self-organization in n-InP. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 197(1):77–82, 2003.
- [120] P. Allongue, J.-N. Chazalviel, C. Henry de Villeneuve, and F. Ozanam. Analysis of capacitance-potential measurements at the silicon-electrolyte interface revisited. *J. Phys. Chem. C*, 111(14):5497–5499, 2007.
- [121] J. Carstensen, R. Prange, G.S. Popkirov, and H. Föll. A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients. *Appl. Phys. A*, 67(4):459–467, 1998.
- [122] J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, and H. Föll. Parameter dependence of pore formation in silicon within a model of local current bursts. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182(1):63–69, 2000.
- [123] E. Foca, J. Carstensen, and H. Föll. Modeling electrochemical current and potential oscillations at the Si electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 603:175–202, 2007.
- [124] J. Schefold. Flatband potentials, barrier heights, and charge transfer at the p-InP/electrolyte contact. *J. Electrochem. Soc.*, 139(10):2862–2871, 1992.
- [125] M. Leisner, D. Dorow-Gerspach, J. Carstensen, and H. Föll. Influence of the doping concentration on crystallographic pore growth on n-type InP and GaAs. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 208(6):1378–1382, 2011.

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die vielseitige Unterstützung zahlreicher Menschen, denen ich hiermit meinen Dank aussprechen möchte.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Helmut Föll für die mir gebotene Möglichkeit meiner Promotion. Ich danke Ihnen für Ihren großen Vertrauensvorsprung, der es mir ermöglicht hat, völlig frei meiner Forschung nachzugehen. Daneben hat die Promotion mir ermöglicht, meine Arbeit auf internationalen Konferenzen präsentieren zu können und nebenbei noch etwas von der Welt zu sehen, was mir immer außerordentlich Spaß gemacht hat. Zudem hat meine ausgiebige Involvierung in den Lehrbetrieb, neben dem großen Wissenszugewinn, auch stark zu meiner menschlichen Entwicklung beigetragen, worüber ich sehr froh bin. Ich habe nicht nur fachlich sondern auch menschlich vieles von Ihnen gelernt und werde die Erfahrung unserer Zusammenarbeit niemals vergessen.

Herrn Dr. Jürgen Carstensen bin ich zu großem Dank verpflichtet für die ausgiebige wissenschaftliche Unterstützung dieser Arbeit. Ich habe in den vergangenen Jahren eine unglaubliche Menge an Wissen in unzähligen Diskussionen über meine Arbeit, die Lehre sowie allgemeine Themen dazu gewonnen. Ich bin Dir besonders dankbar für das Aufzeigen potentieller Lösungswege, wenn es für mich mal wieder so aussah, als ob die Arbeit in einer Sackgasse stecken würde.

Frau Dr. Ala Cojocar u gilt mein Dank für zahlreiche REM-Aufnahmen sowie für die äußerst angenehme und enge Zusammenarbeit in den letzten vier Jahren. Ich danke Dir ferner für die persönliche Unterstützung, gerade wenn es mal nicht so lief, und wünsche Dir, daß Dir neben dem persönlichen Glück auch eine glänzende berufliche Zukunft bevorsteht.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Schütt gilt mein Dank für die langjährige Zusammenarbeit während Studium und Promotion. Ich wünsche Dir neben dem Gelingen Deiner Arbeit, daß Du Beruf und Familie „lokal unter einen Hut bekommst“.

Den Herren Dipl.-Ing. Anselm Pape und M.Sc. Mark-Daniel Gerngroß, ihreszeichens Langzeitbüromitinsassen, gilt mein Dank für die Verwandlung des üblicherweise drögen und ruhigen Büroalltags in ein Biotop voll abwechslungsreichem Humor und Diskussionen über ein breites Themenspektrum. Ich hoffe, Ihr haltet es ohne mich aus und bin mir sicher, daß Ihr Euren Weg gehen werdet. Dazu wünsche ich Anselm die nötige mentale Resilienz und das Vertrauen in Deine eigenen Fähigkeiten, dann geht es aufwärts, wo auch immer. Mark-Daniel wünsche ich genügend Geduld und eine große Portion Demut, dann wird aus dem Kleinen auch mal ein Großer. Letztlich bleibt mir noch zu sagen: Lothar Matthäus Eltern wären Stolz auf Euch!

Herrn Dr. habil. Georgi Popkirov danke ich für die von ihm entwickelten und gebauten spezifischen Meßgeräte, welche diese Arbeit erst ermöglicht haben, und deren hoher Grad an Automatisierung genügend Raum für ausführliche wissenschaftliche wie auch nicht-

wissenschaftliche Diskussionen ließen, welche ich immer sehr genossen und geschätzt habe. Im Zusammenhang unserer Diskussionsrunden darf natürlich Herr Dipl.-Ing. (FH) Jörg Bahr nicht fehlen. Ihm gilt ferner mein Dank für die technische Unterstützung meiner Arbeit, es hat mir von dieser Seite an nichts gefehlt.

M.Sc. Emmanuel Ossei-Wusu gilt mein Dank für zahlreiche REM-Aufnahmen, welche eine große Datengrundlage für diese Arbeit geschaffen haben, sowie für oftmalige Hilfe im Labor. Ich wünsche Dir einen erfolgreichen und hoffentlich baldigen Abschluß Deiner eigenen Arbeit.

Dr. Jan-Martin Wagner, dem Galshüter der deutschen Rechtschreibung, danke ich für die große Hilfe beim formalen Feinschliff meiner Arbeit. Die Erscheinung dieser Arbeit hat stark von dieser Überarbeitung profitiert. Aus unserer Zusammenarbeit habe ich sehr viel gelernt und kann sie nur jedem weiterempfehlen, sofern genügend Zeit und ein stabiles Nervenkostüm vorhanden sind.

Ich danke Dr. Stefan Frey und Dr. Eugen Foca für die Unterstützung und sehr gute Zusammenarbeit zu Beginn meiner Zeit am Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Allgemeine Materialwissenschaft für Eure Unterstützung bedanken. Mir hat meine Zeit hier sehr gut gefallen, insbesondere der menschlich angenehme Umgang. Ich hoffe Ihr alle behaltet Eure freundliche und hilfsbereite Art. Insbesondere fällt mir – und wahrscheinlich jedem anderen Kundigen – in diesem Zusammenhang sofort Frau Katrin Brandenburg ein, die meine Arbeit administrativ begleitet hat. Mit Herrn Dr. Oliver Riemenschneider und Herrn Dr. Enrique Quiroga González war die zeitliche Überschneidung unserer Tätigkeiten nur kurz, aber dennoch immer angenehm, produktiv und kollegial.

Ich danke meinen ehemaligen Master- und Bachelor-Studenten M.Sc. Nando Budhiman, M.Sc. Dimas Surya Al Faruq, M.Sc. Qi Zhong und B.Sc. Daniel Dorow-Gerspach für die fruchtbare Zusammenarbeit. Eure Arbeiten waren nicht nur wissenschaftlich eine tolle Erfahrung für mich.

Last but not least gilt mein Dank meiner Familie für die Unterstützung während meiner Arbeit. Diese Arbeit war mental schon oftmals eine Achterbahnfahrt, daher war es für mich immer beruhigend, auf diese Konstanten in meinem Leben zurückgreifen zu können.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich:

Diese Dissertation mit dem Titel „Untersuchung und Modellierung des elektrochemischen Porenwachstums in InP mit In-situ-FFT-Impedanzspektroskopie und Monte-Carlo-Simulation“ habe ich noch nie, weder ganz noch teilweise im Rahmen eines anderen Promotionsverfahrens vorgelegt oder veröffentlicht. Ich habe mich bislang noch keiner mündlichen Prüfung im Rahmen eines Promotionsverfahrens unterzogen. Die vorliegende Arbeit habe ich ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Dr. Jürgen Carstensen, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft, CAU zu Kiel

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Teilveröffentlichungen

Wissenschaftliche Zeitschriften

1. A. Cojocaru, E. Foca, J. Carstensen, M. Leisner, I.M. Tiginyanu, and H. Föll. Impedance spectroscopy as a powerful tool for better understanding and controlling the pore growth mechanism in semiconductors. In *Proceedings of the 5th international conference on Microelectronics and computer science* (Volume 1), page 133, Technical University of Moldova, Chisinau, 2007.
2. J. Carstensen, E. Foca, S. Keipert, H. Föll, M. Leisner, and A. Cojocaru. New modes of FFT impedance spectroscopy applied to semiconductor pore etching and materials characterization. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **205(11)**:2485–2503, 2008.
3. M. Leisner, J. Carstensen, A. Cojocaru, and H. Föll. In-situ FFT impedance spec-

- troscopy during the growth of crystallographically oriented pores in InP. *ECS Trans.*, **16(3)**:133–142, 2008.
4. H. Föll, M. Leisner, A. Cojocaru, and J. Carstensen. Self-organization phenomena at semiconductor electrodes. *Electrochim. Acta*, **55(2)**:327–339, 2009.
 5. H. Föll, M. Leisner, J. Carstensen, and P. Schauer. Growth mode transition of cristo and curro pores in III-V semiconductors. *ECS Trans.*, **19(3)**:329–345, 2009.
 6. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Simulating crystallographic pore growth on III-V semiconductors. *ECS Trans.*, **19(3)**:321–328, 2009.
 7. J. Carstensen, H. Föll, A. Cojocaru, and M. Leisner. In-situ FFT impedance spectroscopy in new modes applied to pore growth in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **6(7)**:1629–1633, 2009.
 8. M. Leisner, J. Carstensen, A. Cojocaru, and H. Föll. Pore growth on n-InP investigated by in situ FFT impedance spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **206(7)**:1566–1570, 2009.
 9. H. Föll, M. Leisner, A. Cojocaru, and J. Carstensen. Macroporous semiconductors. *Materials*, **3**:3006–3076, 2010.
 10. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Pores in n-type InP - a model system for electrochemical pore etching. *Nanoscale Res. Lett.*, **5(7)**:1190–1194, 2010.
 11. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Quantitative analysis of curro pore growth on n-type InP. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **8(6)**:1923–1927, 2011.
 12. M. Leisner, D. Dorow-Gerspach, J. Carstensen, and H. Föll. Influence of the doping concentration on crystallographic pore growth on n-type InP and GaAs. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **208(6)**:1378–1382, 2011.
 13. A. Cojocaru, M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Comparison of currentline pore growth in n-type InP and in n-type Si. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **8(6)**:1779–1782, 2011.
 14. M.-D. Gerngroß, V. Sprincean, M. Leisner, J. Carstensen, H. Föll, and I. Tiginyanu. Porous InP as piezoelectric component in magneto-electric composite sensors. *ECS Trans.*, **35(8)**:67–72, 2011.
 15. H. Föll, M. Leisner, and J. Carstensen. Modeling some „meta“ aspects of pore growth in semiconductors. *ECS Trans.*, **35(8)**:49–60, 2011.

Buchartikel

1. A. Cojocaru, E. Foca, J. Carstensen, M. Leisner, I.M. Tiginyanu, and H. Föll. *Impedance spectroscopy as a powerful tool for better understanding and controlling the pore growth mechanism in semiconductors*. in *Nanoscale phenomena*, ed. H. Hahn, A. Sidorenko, and I. Tiginyanu, Springer, Berlin, 2009.
2. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. *A meta model for electrochemical pore growth in semiconductors* in *Nanostructured semiconductors: from basic research to applications*, ed. P. Granitzer, Springer, in print.

Vorträge auf Tagungen

1. M. Leisner, J. Carstensen, A. Cojocaru, and H. Föll. In-situ FFT impedance spectroscopy during the growth of crystallographically oriented pores in InP. *PRiME 2008, 214th Meeting of the ECS*, Honolulu, USA, 12.-17. Oktober, 2008.
2. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Simulating crystallographic pore growth on III-V semiconductors. *215th Meeting of the ECS*, San Francisco, USA, 24.-29. Mai, 2009.

Posterbeiträge

1. M. Leisner, J. Carstensen, A. Cojocaru, and H. Föll. Pore growth on n-InP investigated by in situ FFT impedance spectroscopy. *Porous Semiconductors - Science and Technology 2008*, Sa Coma - Mallorca, Spanien, 10.-14. März 2008.
2. M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Quantitative analysis of curro pore growth on n-type InP. *Porous Semiconductors - Science and Technology 2010*, Valencia, Spanien, 14.-19. März 2010.
3. M. Leisner, D. Dorow-Gerspach, J. Carstensen, and H. Föll. Influence of the doping concentration on crystallographic pore growth on n-type InP and GaAs. *Porous Semiconductors - Science and Technology 2010*, Valencia, Spanien, 14.-19. März 2010.
4. A. Cojocaru, M. Leisner, J. Carstensen, and H. Föll. Comparison of currentline pore growth in n-type InP and in n-type Si. *Porous Semiconductors - Science and Technology 2010*, Valencia, Spanien, 14.-19. März 2010.

Malte Leisner

Kiel, den 17. März 2011

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Malte Leisner
Anschrift: Schauenburgerstraße 66, 24118 Kiel
Geburtsdatum: 27.07.1979 in Kiel
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch und schweizerisch
Eltern: Dr. med. Ines Heidi Leisner-Faes und Dr. med. Wolfgang Leisner

Schulbildung

1986 - 1990 Grundschole Heikendorf
1990 - 1999 Heinrich-Heine-Gymnasium, Heikendorf
Juni 1999 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Sep. 1999 - Juni 2000 Grundwehrdienst in Heide bzw. Stadum

Universitäre Ausbildung

Okt. 2000 - Okt. 2006 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Okt. 2002 Vordiplom
April 2004 - Okt. 2004 Studienarbeit „Parameteroptimierung der elektrochemischen Ätzung von dreidimensionalen photonischen Kristallen in InP“ am Lehrstuhl für allgemeine Materialwissenschaft (Prof. Dr. Föll)
März 2006 - Okt. 2006 Diplomarbeit „Untersuchung des anodischen Oxidwachstums auf Si mit in situ FFT-Impedanzspektroskopie“ am Lehrstuhl für allgemeine Materialwissenschaft (Prof. Dr. Föll)
Okt. 2006 Diplom - Ing. (Materialwissenschaft)
Nov. 2006 - heute Promotionsstudent / wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft (Prof. Dr. Föll)