



Dissertation

**Elektrochemisches Ätzen und Tempern mesoporöser
Germaniumschichten für die Verwendung als
ablösbare Epitaxievorlage**

von

Waldemar Schreiber

2021

Fachbereich Chemie
Institut für Chemie neuer Materialien

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM (Dr. rer. nat.)

Am Institut für Chemie neuer Materialien
der Universität Osnabrück

vorgelegt von

Waldemar Schreiber

geboren am 4. März 1990

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Steinhart

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Bett

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank aussprechen, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit über das poröse Germanium nicht nur erfolgreich abgeschlossen werden konnte, sondern zusätzlich eine unglaubliche Fülle an großartigen Ergebnissen hervorgebracht hat.

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Martin Steinhart für die Annahme als Doktorand und die Rolle als Erstgutachter dieser Arbeit danken. Insbesondere zur Endphase meiner Arbeit hat mir seine sehr sorgfältige Art die Dinge zu betrachten in besonderem Maße geholfen, nämlich die Besinnung auf das Wichtigste.

Prof. Dr. Andreas Bett möchte ich ebenfalls einen besonderen Dank aussprechen. Schließlich war er es, der den Glauben an das poröse Germanium nicht aufgegeben hat und große Anstrengungen unternahm, die notwendigen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit aufzubringen. Für die Übernahme der Rolle des Zweitgutachters möchte ich an dieser Stelle zusätzlich danken.

Einen mindestens ebenso großen Dank verdient mein Betreuer am Fraunhofer ISE Dr. Stefan Janz. In unzähligen Diskussionen hat mir sein Optimismus und uneingeschränkter Rat zu einer Denkweise verholfen, die unschätzbar wichtig für meinen weiteren Lebensweg sein wird. Ein Mensch, der die Fehler zuerst bei sich und nicht bei Anderen sucht ist in der heutigen Welt selten zu finden. Darüber hinaus konnte sein Glaube und ein dementsprechend daraus resultierender Tatendrang so manch geglaubte Sackgasse wieder öffnen.

Allen anderen Mitgliedern der PV - Abteilung, die mich unterstützt haben und insbesondere Charlotte Weiss, Michaela Winterhalder, Chris Mohr, Elke Gust, Jutta Zielonka, Philipp Barth, Marion Drießen, Ralf Sorgenfrei, Alexey Ivanov und Rainer Neubauer möchte ich ebenfalls danken. Ungeachtet der Probleme und Herausforderungen die auf mich zukamen, war ich mir gewiss, dass auf jede dieser Personen verlassen ist. Darüber hinaus konnte man nicht nur fachbezogen, sondern auch privat ungezwungen bei einer Tasse Kaffee miteinander plaudern.

Markus Ohnemus und Tobias Fehrenbach sei dafür gedankt, dass wir eine super Zeit während unserer Kaffee- und Vesperpausen im Verschnuufekli und Veschperplätzli hatten. Nicht zuletzt Dank des Alemannischen Wörterbuchs von Tobias konnte man auch während der Arbeit auf andere Gedanken kommen.

Meinem Masteranden Tingzhu Liu sei dafür gedankt, dass er sich ebenfalls voller Tatendrang der Erforschung des porösen Germaniums hingegeben hat und mir eine große Hilfe bei wichtigen Überlegungen war. Auch meiner Masterandin Stefanie Lawundy möchte ich danken, die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse zur Verbesserung des porösen Siliciums zu verwenden.

Für eine Welt neben der Forschung, die nur deswegen existieren konnte, weil ich meine Verlobte Jessica an meiner Seite habe, möchte ich Ihr ganz besonders danken. Einen Menschen gefunden zu haben, der immer hinter einem steht, einen aufmuntert und einem verzeiht ist das größte Glück. In dieser Hinsicht möchte ich mich ebenfalls bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Eltern bedanken. Ihre uneingeschränkte Unterstützung in jeder erdenklichen Situation ist von unschätzbarem Wert. Sie haben mir von Beginn an vermittelt, anderen Menschen zu helfen ohne dafür jegliche Gegenleistung zu erwarten und somit in erheblichem Maße mein Urteilsvermögen und meine Denkweise geprägt. Zu allerletzt bin ich der Familie meiner Verlobten nicht nur für deren Unterstützung und Großzügigkeit zu großem Dank verpflichtet, sondern auch für unser überaus freundschaftliches Verhältnis.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiburg, den 16. Juli 2021

Waldemar Schreiber

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Materialsystem	6
2.1.1	Germanium	6
2.1.2	Fluorwasserstoff	7
2.2	Halbleiter und Elektrolyte	8
2.2.1	Das Bändermodell & der Halbleiter	8
2.2.2	Dotierung von Halbleitern	11
2.2.3	Der Halbleiter - Metall Übergang	11
2.2.4	Elektrolyte	12
2.2.5	Der Halbleiter - Elektrolyt Übergang	13
2.3	Atomarer Transport in Kristallen - Festkörper- & Oberflächendiffusion	15
2.3.1	Diffusion unter dem Einfluss der Thermodynamik	16
2.3.2	Mechanismen der Selbstdiffusion	17
2.3.3	Oberflächendiffusion - Wachstum homöopolarer Kristalle	18
2.3.4	Die Ostwaldreifung	20
3	Poröses Silicium & Germanium - Stand der Forschung	21
3.1	Poröses Silicium - Entstehung und aktueller Stand	21
3.2	Poröses Germanium - Entstehung und aktueller Stand	24
3.2.1	Anodische Auflösung von Germanium	25
3.2.2	Kathodische Reduktion an einer Germaniumelektrode	26
3.2.3	Anodische Oxidation - Kinetische Betrachtung der elektrochemischen Reaktionen	29
3.2.4	Poröse Germaniumschichten	32
3.2.5	Tempern poröser Germaniumschichten	36
4	Experimentelle Grundlagen	41
4.1	Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung	41
4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie - REM	41
4.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX	43
4.1.3	Rasterkraftmikroskopie - AFM	44
4.2	Materialien	45
4.3	Probenpräparation	47
4.3.1	Ätzprozess & Annealingprozess	47
4.3.2	Focussed Ion Beam Milling	48
4.3.3	Kunststoffeinbettung, Schleifvorgang & Argonsputtern	50
4.4	Bildanalyse	52
4.4.1	Fast - Fourier - Transformation	53
4.4.2	Logarithmische Normalverteilung und statistische Maßzahlen	54
4.5	Primär verwendete Versuchsaufbauten	55
4.5.1	Ätzkammer	55

4.5.2	RTCVD-Ofen	57
5	Analyse von REM - Bildern	59
5.1	Kunststoffinfiltration & Gold-Palladium Sputtern	61
5.2	Infiltration mittels Polystyrol	64
5.2.1	Infiltration aus der Polymerschmelze	64
5.2.2	Infiltration aus der Polymerlösung	66
5.2.3	Diskussion Infiltration poröser Germaniumschichten	69
5.3	Focussed Ion Beam Milling poröser Germaniumschichten	70
5.3.1	Diskussion FIB - Milling poröser Germaniumschichten	78
6	Bipolares elektrochemisches Ätzen poröser Ge- Schichten	79
6.1	Einstufige Ätzprozesse - Quasi einlagige & mehrlagige poröse Schichten .	83
6.1.1	Einfluss des Pulsdauerverhältnisses	85
6.1.2	Zusammenfassung - Einfluss des Pulsdauernverhältnisses	102
6.1.3	Einfluss der Gesamtätzdauer	104
6.1.4	Einfluss der Stromdichte	113
6.1.5	Einfluss des Stromdichteverhältnisses	121
6.1.6	Diskussion Einstufige Ätzprozesse	126
6.2	Mehrstufige Ätzprozesse - Ein- & Mehrlagige poröse Schichten	130
6.2.1	Zweistufige Ätzprozesse	132
6.2.2	Diskussion - Zweistufige Ätzprozesse	159
6.2.3	Drei- & Mehrstufige Ätzprozesse	162
6.2.4	Diskussion - Drei- & Mehrstufige Ätzprozesse	172
7	Tempern poröser Germaniumschichten	175
7.1	Temperaturabhängiges Tempern	176
7.1.1	Tempern von porösem Silicium & Mismatch der Ge- Oberfläche	209
7.1.2	Oberflächendiffusion & Facettierung	212
7.1.3	Volumendiffusion & Oberflächenbindungsgradienten	218
7.1.4	Diskussion Temperaturabhängiges Tempern im Bulk	223
7.2	Morphologie & Rauheit der Oberfläche	226
7.2.1	AFM- Untersuchungen getemperter poröser Ge- Oberflächen	226
7.2.2	Die Rolle der Probenoberfläche als „Atomspender“	233
7.2.3	Diskussion Morphologie & Rauheit der Oberfläche	234
8	Abschließende Zusammenfassung und Ausblick	237
	Abkürzungsverzeichnis	241
	Tabellenverzeichnis	244
	Abbildungsverzeichnis	247
	Literatur	267

1 Motivation und Problemstellung

Eine der wichtigsten Herausforderungen dieses Jahrhunderts ist die nachhaltige Energieversorgung der Menschheit. So wird bspw. bis 2040 ein Anstieg des Primärenergieverbrauchs von 13,8 Milliarden Tonnen Öläquivalent im Jahr 2016 auf 17,6 Milliarden Tonnen Öläquivalent im Jahr 2040 prognostiziert [1]. Dies entspricht einem Anstieg um ca. 28%. Eine Möglichkeit diesem Problem zu begegnen, ist es die erneuerbaren Energien weiterhin auszubauen, sowie deren Effizienz zu verbessern. Einen sehr wichtigen Beitrag zu den erneuerbaren Energien leistet die Photovoltaik. Mit ca. 9% an der Bruttostromerzeugung in Deutschland hat sich dieser Wert bspw. im Vergleich zum Jahr 2003 beinahe verneunzigfacht [2]. In [3] wird für das Jahr 2020 ein Wert von 9.2% für den Anteil der Photovoltaik am Brutto-Stromverbrauch in Deutschland angegeben. Den wichtigsten Bestandteil der für die Energieumwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie notwendigen Solarzellen, bilden die Halbleiter bzw. die Verbundhalbleiter. Für die Herstellung der Solarzellen werden verschiedene Ansätze verfolgt und stetig verbessert [4–9]. So werden für terrestrische Anwendungen überwiegend Solarzellen auf Basis von kristallinem Silicium verwendet [10], da dieses in ausreichenden Mengen auf der Erde zur Verfügung steht [11] und somit u. a. auch auf privaten Hausdächern Verwendung findet. Wie bei anderen volkswirtschaftlichen Bestrebungen werden die Produktionsprozesse stetig optimiert, um eine maximale Kostenreduzierung zu erzielen. Neben diesen Anwendungsgebieten für die breite Masse, existieren jedoch auch Anwendungsgebiete bei denen die Kosten der Solarzellen nicht so relevant sind und sich die Anforderungen unterscheiden. Hierbei handelt es sich insbesondere um extraterrestrische Anwendungsmöglichkeiten für Solarzellen. Die Versorgung von Satelliten in der Erdumlaufbahn mit Energie stellt eines ihrer wichtigsten Einsatzgebiete dar. Da der durch die verwendeten Solarzellen absorbierbare Anteil der von der Sonne emittierten Lichtenergie [12] auf die Distanz Sonne - Erde noch ausreicht um wirtschaftliche Wirkungsgrade zu erzielen, bspw. durch eine vertretbare Anzahl an Solarpanelen an einem Satelliten, kann auf den Einsatz von Radionuklidbatterien verzichtet werden [13, 14]. Insbesondere handelt es sich hierbei üblicherweise um die sogenannten Multi-Junction Solarzellen, die aus verschiedenen Halbleiterschichten aufgebaut sind [15]. So wurde 2015 mit einer Three-Junction (Non-Concentrator) Solarzelle ein Wirkungsgrad von 37.9% erzielt [16]. Einer der Grundbausteine dieser Solarzellen ist ein Germaniumsubstrat, welches üblicherweise als Wafer mit einer Dicke von ca. 150 μm vorliegt um während des Produktionsprozesses noch eine hinreichende Stabilität zu gewährleisten [17, 18]. Da der Transport von Masse ins Weltall sehr viel Energie benötigt und somit sehr kostenintensiv ist [19–21], besteht eine der Hauptbestrebungen diesem Problem zu begegnen in der maximal möglichen Massenreduzierung der ins Weltall zu befördernden Güter. Daher wird nach der Herstellung der Solarzelle, der einerseits als Substrat und andererseits als Absorber dienende Germaniumwafer, entweder mechanisch und / oder chemisch abgedünnt und auf eine Zieldicke von 30 μm - 70 μm minimiert [22]. Bei einer mechanischen Behandlung wird die Rückseite des Germaniumsubstrats abgeschliffen und durch den chemischen Anschlussprozess abgeätzt [23]. Denn um einen Teil des Sonnenspektrums zu absorbieren und gleichzeitig den in den anderen Bereichen der Multi-Junction Zelle generierten Strom abzuleiten bedarf es lediglich einer Dicke von

wenigen Mikrometern [24]. Anhand des in Abb. 1.1 a) gezeigten typischen Aufbaus einer Three-Junction Zelle, sowie der Zuordnung der einzelnen Junctions entsprechend ihres Absorptionsanteils des Sonnenspektrums in Abb. 1.1 b), geht hervor, dass die gesamte Absorberschichtdicke wesentlich kleiner ausfällt als die gesamte Germaniumsubstratdicke. Die Wiederverwendung des abgetragenen Germaniums ohne zusätzlichen Ressourcenverbrauch gestaltet sich als äußerst schwierig. Betrachtet man zusätzlich die Seltenheit des Germaniums in den für den Menschen zugänglichen Schichten der Erde [25], stellt dieser Materialverlust ein Problem dar, welchem entschlossen begegnet werden muss.

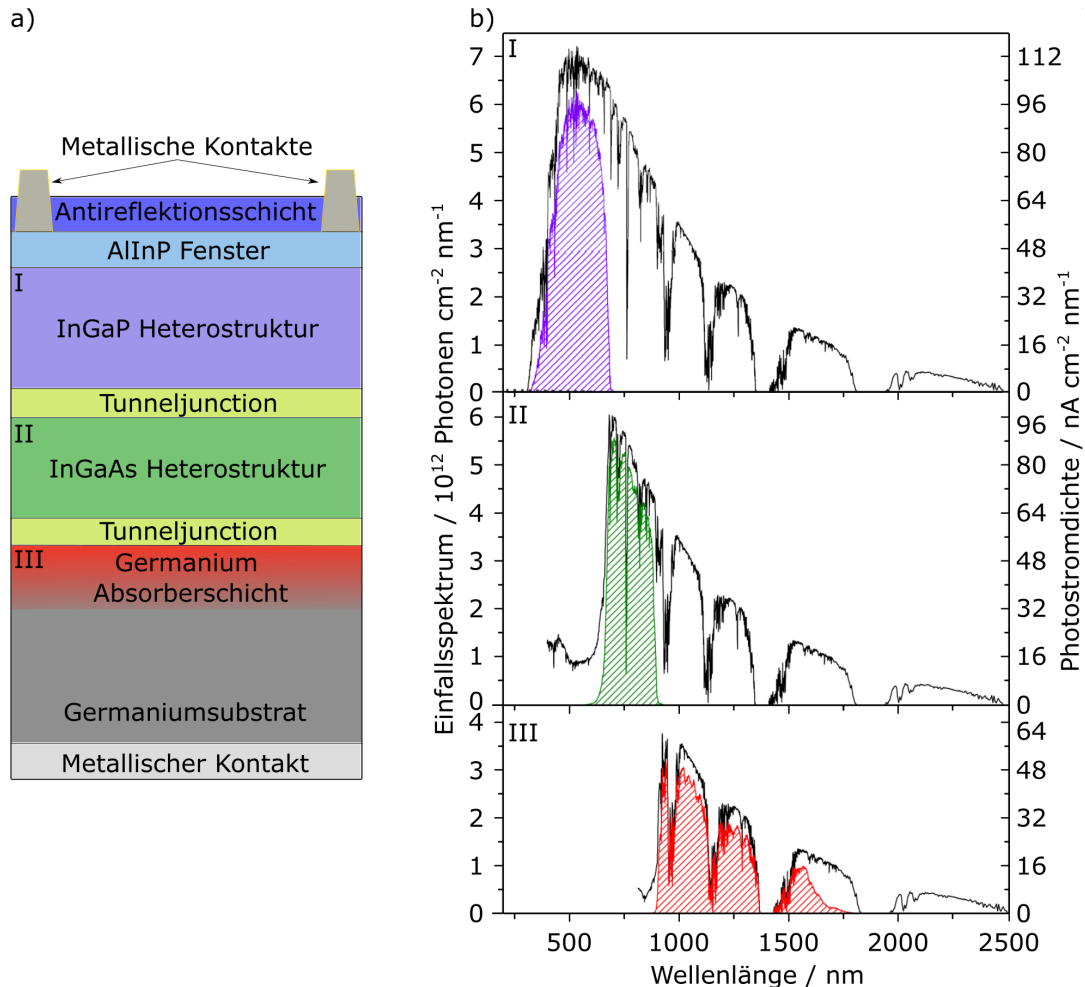


Abbildung 1.1: a) Aufbau einer Three-Junction Solarzelle. Die Bereiche I-III sind ursächlich für die Namensgebung und vermögen es die in b) gezeigten Anteile des Sonnenspektrums zu absorbieren. Abbildung basierend auf [26].

Einer der Ansätze den Verlust des Germaniumwafers zu minimieren, ist es die Multi-Junction Zelle von dem Substrat zu lösen (Lift-off Prozess). Damit ein Lift-off Prozess stattfinden kann müssen gewisse Bedingungen vorliegen. Der Bereich, der die Trennschicht bilden soll muss eine Sollbruchstelle aufweisen damit die Zelle abgelöst werden kann.

Eine mögliche Prozesssequenz für die Wiederverwendung des Germaniumwafers ist in Abb. 1.2 dargestellt. Beginnend mit einem Germaniumwafer (1.), üblicherweise einer Oberflächenorientierung von [100], folgt ein elektrochemischer Ätzvorgang (2.). Es wird eine niederporöse Schicht erzeugt durch die die Atome und Moleküle des Elektrolyts diffundieren können. Sodann wird ebenfalls mittels eines elektrochemischen Ätzprozesses eine hochporöse Schicht erzeugt (3.). Es folgt ein Hochtemperaturprozess, sodass aufgrund der Volumen- & Oberflächendiffusion der Atome, einerseits eine Epitaxievorlage und gleichzeitig eine Trennschicht entsteht (4.). Anschließend wird unter der Verwendung der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE), die notwendige Solarzellenstruktur gewachsen und danach die Solarzelle von dem Wafer abgetrennt (5.). Der Germaniumwafer steht dem Kreisprozess anschließend wieder zur Verfügung.

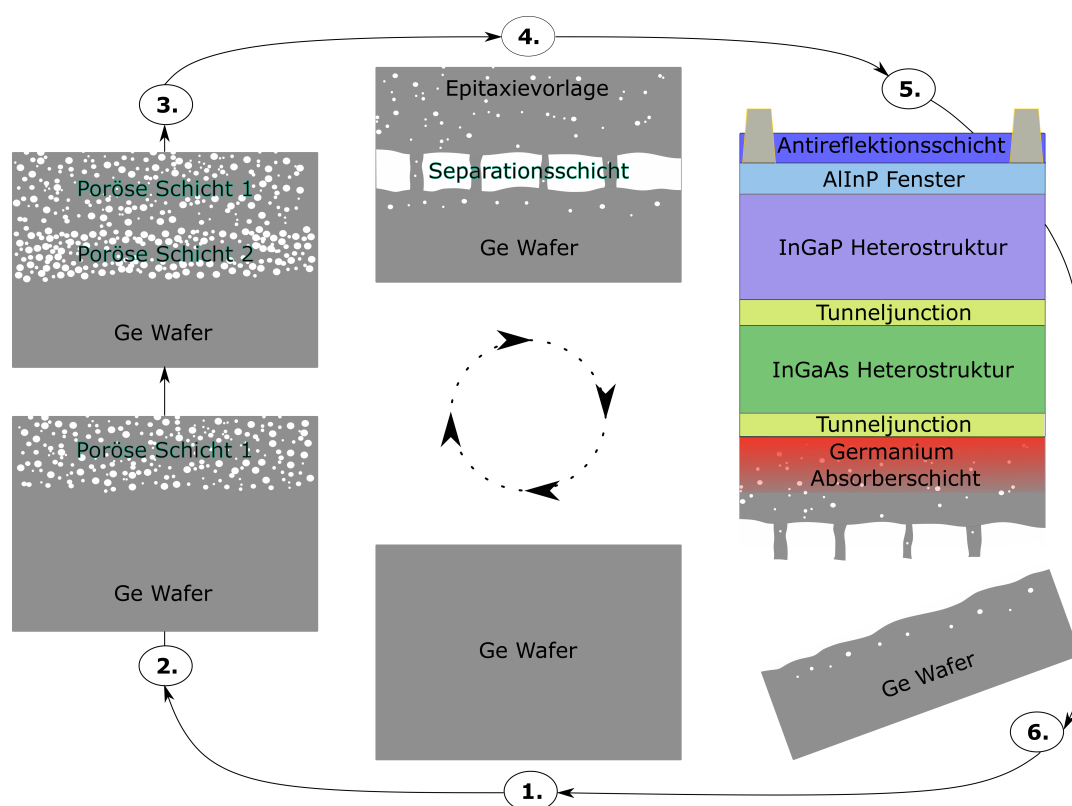


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Kreisprozesses zur Wiederverwendung eines Germaniumwafers indem mittels eines elektrochemischen Ätzprozesses ein Lift-off Vorgang ermöglicht wird. Die Prozessabfolge ist entsprechend 1. → 6. im Uhrzeigersinn dargestellt. Abbildung entnommen aus [26] und angepasst.

Erste Experimente über das Verständnis der stattfindenden Prozesse während der Verwendung von Germanium als Elektrode in wässriger Flußsäure wurden bereits 1957 unternommen [27]. Jedoch geriet Germanium mit der Etablierung von Silicium als Standardmaterial der Halbleiterelektronik und Solarindustrie, nicht zuletzt wegen seiner Verfügbarkeit und seines Preises, in den Hintergrund. Mit dem Beginn der Porosifikation von Silicium und den erfolgreichen Ablöseexperimenten, rückte auch Germanium erneut in den Vordergrund, da dem Preis- und Seltenheitsproblem auf angemessene Weise begegnet werden konnte.

Anschließend wurden im Zusammenhang mit dem elektrochemischen Ätzen von Germanium zahlreiche Bemühungen unternommen, jedoch können und konnten die Vorgehensweisen des Siliciumätzens nur bedingt auf Germanium übertragen werden. Die Experimente an n-Typ Germaniumwafern wurden 2005 von Flamand *et al.* durchgeführt [28]. Die Ergebnisse waren jedoch nicht zufriedenstellend, sodass sich der Fokus auf p-Typ Germaniumwafer verlagerte. So gelang es bspw. Rojas *et al.* einen grundlegenden Einblick in die Porosifikation von Germanium zu geben [29–31]. Unter der Verwendung eines bipolaren elektrochemischen Ätzvorgangs gelang es eine gewisse Art von Kontrolle über die Ätzexperimente zu erlangen. Einerseits gelang die erfolgreiche Herstellung von Trennschichten nach einem Annealingprozess aber nicht. Andererseits waren die Rauigkeiten der getemperten Schichten zu hoch als dass eine sinnvolle Epitaxie stattfinden konnte [30, 32]. Anschließend beschäftigten sich Boucherif *et al.* und Tutashkonko *et al.* mit einem tieferen Verständnis des Ätzvorgangs. Es gelang nicht nur der Nachweis unterschiedlicher Formen der porösen Strukturen [26, 33, 34] sondern auch die Herstellung von Trennschichten [35]. Auch die detaillierte Untersuchung des Annealings einzelner poröser Schichten wurde durchgeführt [35–37]. Basierend auf den Resultaten wandte sich der Fokus im Laufe der Zeit jedoch vom Hauptziel der Ablösbarkeit ab und die Porosifikation wurde bspw. als Methode zur Vermeidung von Threading Dislocations verwendet [38].

Der Inhalt dieser Arbeit soll erneut beide Säulen des Lift-off Prozesses im Zusammenhang mit Germanium aufgreifen. Dabei soll Bezug nehmend zum Ätzvorgang ein tieferes Verständnis über die Entstehung der porösen Strukturen erfolgen und ein größerer Parameterraum für deren Entstehung ermittelt werden. Des Weiteren soll erstmalig die sukzessive Wirkungsweise unterschiedlicher Ätzprozesse untersucht werden. Insbesondere diese Experimente sollen ein umfassenderes Verständnis der Verarmung an Ladungsträgern und des im Vergleich zu Silicium unterschiedlichen Passivierungsvorgangs ermöglichen. Basierend auf den Erkenntnissen des Ätzkapitels wird anschließend die zweite große Säule, das Annealing poröser Schichten, untersucht. Speziell wird an dieser Stelle der Einfluss unterschiedlicher poröser Strukturen auf das Diffusionsverhalten untersucht, um dem Ziel der Entstehung einer Trennschicht und der Erzeugung einer glatten Epitaxievorlage Rechnung zu tragen.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel soll die für das Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, sowie der daraus erhaltenen Ergebnisse, notwendigen bzw. wichtigen Grundlagen vermitteln. Ein Großteil der durchgeführten Experimente bezieht sich auf den Halbleiter Germanium, der in Kontakt mit einem flüssigen Elektrolyten steht. Insofern wird darauf eingegangen werden welche Eigenschaften das Germanium in seiner kristallinen Form besitzt. Zusätzlich wird kurz Bezug zum Bändermodell genommen und insbesondere der Einfluss des Dotierens auf dieses erläutert. Anschließend wird darauf eingegangen werden, welche physikalischen Auswirkungen das Kontaktieren von Festkörpern auf das Bändermodell hat. Schließlich soll dadurch der Übergang auf die Eigenschaften von Elektrolyten erfolgen und insbesondere der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Halbleiter. Des Weiteren wird auf das Diffusionsverhalten von Atomen im Festkörper, auf der Oberfläche sowie insbesondere bei Verwendung poröser Schichten eingegangen.

2.1 Materialsystem

Die nachfolgenden beiden Unterkapitel sollen einen kurzen Überblick über die signifikanten physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften der primär für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendeten Materialien geben. Dies ist einerseits der für sämtliche Experimente verwendete Halbleiter Germanium und die für sämtliche Ätzexperimente verwendete Fluorwasserstoffsäure.

2.1.1 Germanium

Germanium besitzt das Elementsymbol Ge und zählt zu den Halbmetallen. Es hat die Ordnungszahl 32 und befindet sich in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. 1886 gelang es Clemens Winkler das Germanium zu isolieren nachdem es bereits von MENDELEJEFF als Ekasilicium vorhergesagt wurde [39]. Germanium kristallisiert in der Diamantstruktur, siehe Abb. 2.1 a) und schmilzt bei einer Temperatur von $\approx 938^\circ\text{C}$. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{Ge}} = 5.66 \text{ \AA}$. Die Atome der ersten bzw. zweiten Lage der in Abb. 2.1 a) gezeigten Volumeneinheit zelle aus der Sicht der (110)-Ebene sind in Abb. 2.1 b) gezeigt.

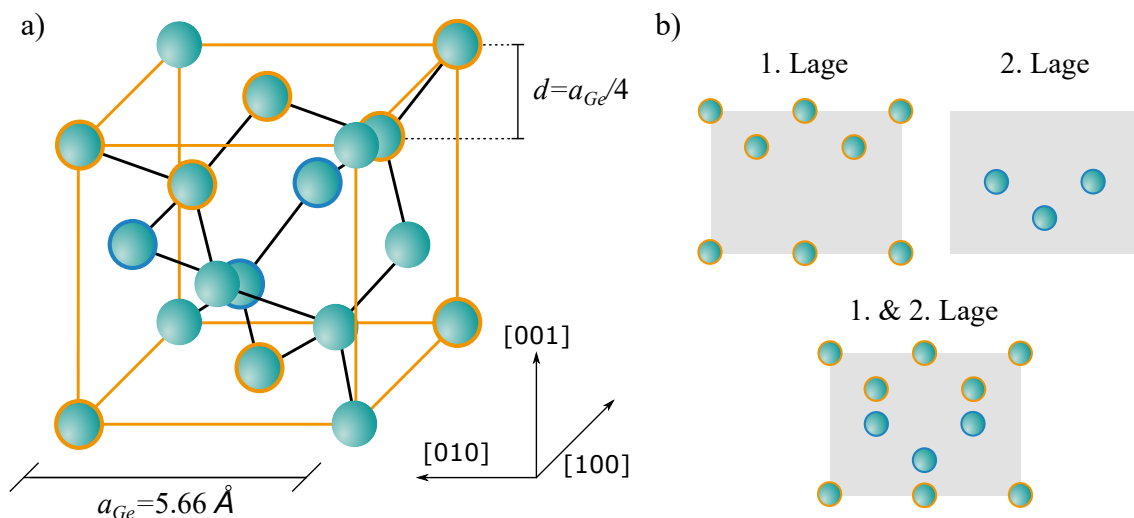


Abbildung 2.1: a) Schematischer Aufbau der Volumeneinheit zelle des Germanium mit der Gitterkonstante $a_{\text{Ge}} = 5.66 \text{ \AA}$. Der Lagenabstand ergibt sich aus $d = a_{\text{Ge}}/4$ und beträgt somit $\approx 1.42 \text{ \AA}$. Die Orientierung ist anhand der angegebenen Kristallrichtungen zu erkennen. b) Atome der ersten und zweiten Lage der (110)-Ebene innerhalb der in a) gezeigten Volumeneinheit zelle. Entsprechend der Farbe des Rings ist die Lage in der in a) gezeigten Volumeneinheit zelle zu erkennen. Orange 1. Lage bzw. blau 2. Lage.

2.1.2 Fluorwasserstoff

Der in den Ätzexperimenten dieser Arbeit verwendete Elektrolyt besteht zum größten Teil aus Fluorwasserstoff (HF). Als wässrige Lösung wird dieser auch als Flusssäure bezeichnet. In wasserfreier Form liegt HF im Intervall von $[-85, +19.6]$ °C in flüssiger Form vor [40]. Fluorwasserstoff dissoziiert insbesondere in Wasser-Ethanol-Gemischen nur schwach [41]. Die Dissoziation erfolgt in ein komplexes Kation und das Fluor als Anion [42] entsprechend:



indem der gelöste Stoff ein HF-Molekül anlagert und die Anlagerungsverbindung dissoziiert [42]. Zusätzlich reagieren die Fluoridionen in konzentrierter Flusssäure mit den HF-Molekülen:



sodass sich ein höherer Protolysegrad ergibt [43]. Die Elektronegativität von Fluor nach PAULING ist mit $\chi_{(\text{F})} = 3.98$ ähnlicher der von Sauerstoff ($\chi_{(\text{O})} = 3.44$), als den anderen Halogeniden (bspw. Cl, Br, I) [44]. Der Ionenradius von Fluor ist in [44] mit $r_{\text{F}^-} = 119$ nm angegeben und damit kleiner als der von Sauerstoff mit $r_{\text{O}^{2-}} = 126$ nm. Nach [45] vermag Flusssäure in allen Konzentrationen Quarz anzugreifen, indem sie mit den Siliciumionen leicht lösliche Verbindungen eingeht [46, 47]. In [44] wird wasserfreier Fluorwasserstoff als sehr gutes polares Lösungsmittel für organische und anorganische Verbindungen bezeichnet. Zur Herstellung von Fluorwasserstoff bedient man sich eines Hochtemperaturprozesses, indem wasserfreier Flussspat mit 100%iger Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



in einem Drehrohrofen bei 200 °C - 350 °C umgesetzt wird [44].

2.2 Halbleiter und Elektrolyte

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente in Bezug auf die Halbleiter Ätzexperimente erfordern eine sorgfältige Einführung in verschiedene Teilbereiche der Festkörperphysik sowie der Elektrochemie. Dieses Kapitel soll einerseits gesondert die Eigenschaften eines Halbleiters als Festkörper sowie eines Elektrolyts betrachten. Andererseits ist zum Verständnis der Entstehung poröser Halbleiterschichten die Betrachtung der Grenzfläche Elektrolyt / Halbleiter unabdingbar. In diesem Sinne wird zunächst das zum Verständnis der Festkörper bzgl. einer Einteilung nach der elektrischen Leitfähigkeit wichtige Bändermodell eingeführt. Sodann erfolgt eine Einführung in die gezielte Verunreinigung von Halbleitern mit Fremdatomen, die sogenannte Dotierung. In diesem Zusammenhang offenbart sich anhand des Bändermodells die besondere Rolle der Elektronen bzw. Defektelektronen in einem dotierten Halbleiter. Anschließend wird Bezug zu den Eigenschaften eines Elektrolyts genommen, sowie zu dem Ladungstransport innerhalb desselben. Schließlich werden die Auswirkungen des Kontakts eines Halbleiters mit einem Metall bzw. dem Elektrolyten diskutiert. Einen detaillierteren Überblick, insbesondere über die Theoriebildung, geben bzgl. der Festkörper-physikalischen Aspekte [49, 50], bzw. der elektrochemischen Aspekte [51, 52].

2.2.1 Das Bändermodell & der Halbleiter

Die Beschreibung der Elektronenbewegung erfolgt mittels des idealen Elektronengas-Modells für den einfachsten Fall eines Elektrons im Potentialtopf. Jeder Zustand wird durch Quantenzahlen charakterisiert und es ergibt sich für das oberste besetzte Energieniveau des 1D-Elektronengases, das FERMI-Niveau E_F , der Ausdruck [53]:

$$E_F = \frac{h^2}{32 m_e L^2} N^2. \quad (2.4)$$

Hierbei beschreibt m_e die Masse der Elektronen, L die Breite des Kastenpotentials, h das PLANCK'sche Wirkungsquantum und N die Elektronenzahl. Darüber hinaus existiert ein weiteres Modell, welches die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt. Jenes zum Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit beitragende Modell ist das Bändermodell. Zusätzlich zu der Klassifizierung der unterschiedlichen Festkörper (Isolator, Halbleiter, Metall) ermöglicht es dieses Modell Rückschlüsse auf an der Grenzfläche bspw. zu anderen Festkörpern oder Elektrolyten stattfindende Prozesse zu ziehen. Das Bändermodell basiert auf der Molekülorbitaltheorie [54, 55], welche aus dem wellen-mechanischen Atommodell nach SCHRÖDINGER entwickelt wurde [56]. Aufgrund des PAULI-Prinzips kommt es in einem Kristall zur Bildung von Energiebändern durch die Aufspaltung von Energieniveaus der Elektronen. In [57] wird von der Problemstellung der Lösung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron, unter der Annahme eines periodischen Potentials $V(\vec{r})$ gesprochen.

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.5)$$

Hierbei beschreibt \hat{H} den Hamiltonoperator. Des Weiteren beschreibt $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$, mit T dem Translationsvektor, sowie $\hbar = h/2\pi$ (h -PLANCK'sches Wirkungsquantum). Aufgrund ihrer Nähe zum Atomkern wechselwirken die Elektronen der inneren Schalen nur schwach mit den Elektronen der benachbarten Atome, sodass deren Aufspaltung geringer als die der Elektronen der äußeren Schalen ist [58]. Existieren Bereiche zwischen den Energiebändern ohne Energieniveaus, so werden diese als verbotene Zonen bezeichnet und deren Abstand zueinander als Bandlücke [58]. Je nach Größe der Bandlücke und der Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle kann es sich um einen Isolator, Halbleiter oder ein Metall handeln.

Der Halbleiter

Wie aus dem Bändermodell hervorgeht, erfolgt die allgemein übliche Klassifizierung von Festkörpern basierend auf ihrer elektronischen Struktur und ermöglicht so eine Einteilung in drei Hauptklassen. Insbesondere anhand der elektrischen Leitfähigkeiten können Festkörper als Isolatoren, Halbleiter und Metalle bezeichnet werden. Tab. 2.1 gibt einen Überblick über charakteristische Werte der einzelnen Festkörperarten bzgl. ihrer elektrischen Leitfähigkeit.

Tabelle 2.1: Einteilung der Materialien entsprechend ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit Angabe der entsprechenden Intervalle. Entnommen aus [59].

Material	elektrische Leitfähigkeit $\sigma / \text{S cm}^{-1}$
Isolator	$10^{-18} - 10^{-8}$
Halbleiter	$10^{-8} - 10^{-4}$
Metall	$10^{-4} - 10^{-6}$

Germanium wird zu den Halbleitern gezählt und besitzt eine Leitfähigkeit von $10^{-2} \text{ S/cm} - 10^2 \text{ S/cm}$ [59]. Bei reinen Germaniumkristallen, sowie bei allen anderen reinen Halbleitern hängt die Eigenleitung von der Temperatur ab, sodass diese sich nur bei sehr tiefen Temperaturen wie Isolatoren verhalten [60]. Die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$, welche die erlaubten Energiewerte als Funktion der Wellenzahl beschreibt, zeigt eine Asymmetrie aufgrund der unterschiedlichen Periodizitäten in unterschiedliche Richtungen des Kristalls [57]. Das Hauptmerkmal eines Halbleiters ist das vom leeren Leitungsband durch eine Energielücke getrennte vollbesetzte Valenzband. Aufgrund der Asymmetrie von $E(\vec{k})$ existieren im Valenzband Maxima, sowie im Leitungsband Minima. Der kleinste Abstand zwischen dem globalen Minimum des Leitungsbandes und dem globalen Maximum des Valenzbandes beschreibt die kleinste Energiedifferenz zwischen beiden Bändern. Abhängig von der Wellenzahl dieser Extrema kann zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterschieden werden. Sind die Wellenzahlen identisch, dann handelt es sich um einen direkten Halbleiter. Bei unterschiedlichen Wellenzahlen spricht man von indirekten Halbleitern. Abb. 2.2 a), b) & c) zeigt beispielhaft die Gitterstrukturen und die Bandstrukturen von Germanium, Silicium und Galliumarsenid.

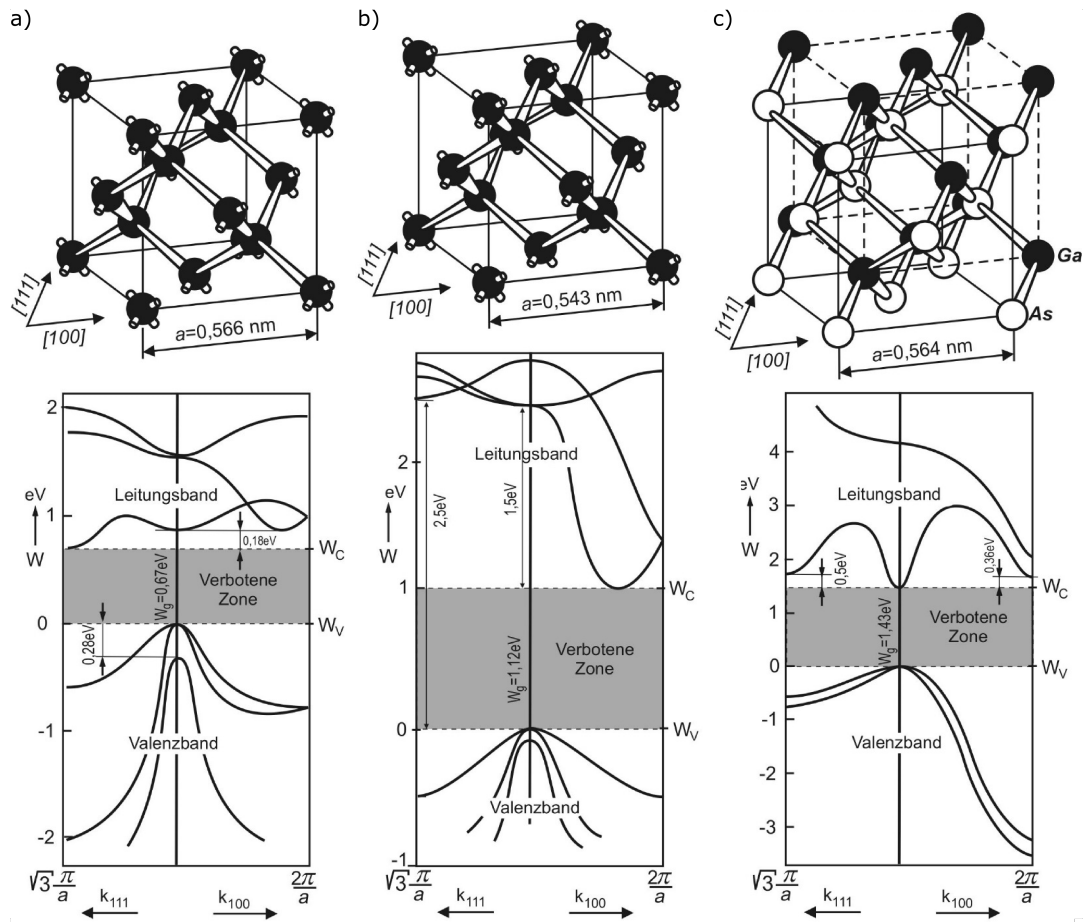


Abbildung 2.2: Gitter- und Bandstrukturen für a) Germanium, b) Silicium und c) Galliumarsenid mit den Gitterbausteinen Gallium (Ga) und Arsen (As). Die Gitterkonstante ist mit a benannt. W bezeichnet die Energie und k den Wellenvektor. W_V beschreibt die Energie des Valenzbandmaximums bzw. W_C die Energie des Leitungsbandminimums. Weiterhin gilt für die Energie der Bandlücke $W_G = W_C - W_V$. Abbildung entnommen aus [61].

Anhand der Richtungen in der Gitterstruktur wird der Zusammenhang der Dispersionsrelationen ersichtlich. Der Ausgangspunkt der Dispersionsrelation wird üblicherweise als Γ -Punkt (000) bezeichnet und bildet das Zentrum der ersten BRILLOUIN-Zone. Das Maximum des Valenzbandes befindet sich für Silicium und Germanium an der Stelle von Γ . Das Minimum des Leitungsbandes für Germanium befindet sich jedoch in $[111]$ -Richtung. Bei Silicium in $[100]$ -Richtung. Zum Vergleich ist in Abb. 2.2 c) die Gitter- und Bandstruktur für Galliumarsenid, einem Verbundhalbleiter, gezeigt. Hier befinden sich beide Extrema an der Stelle des Γ -Punktes. Ein wichtiges Maß zur Charakterisierung von Halbleitern ist der energetische Abstand W_G des Leitungsbandminimums zum Valenzbandmaximum. Dieser wird als verbotene Zone bezeichnet.

2.2.2 Dotierung von Halbleitern

Wie anhand des Bändermodells ersichtlich, besitzen Halbleiter aufgrund ihrer geraden Anzahl an Elektronen pro Elementarzelle zwar ein unbesetztes Leitungsband, sind aber gleichzeitig Halbleiter sodass es zu einer Eigenleitung durch die Anregung mittels thermischer Schwingungen kommt [53]. Durch Verunreinigungen bzw. Defekte im Kristall kann die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen zunehmen [57], sodass die Eigenschaften gezielt entsprechend des Anwendungszweckes angepasst werden können. Eine wichtige Methode der gezielten Verunreinigung ist die Dotierung. Diese basiert auf der Beimengung von Fremdatomen in das Kristallgitter [58]. Üblicherweise verwendet man zum Dotieren Elemente der dritten bzw. fünften Hauptgruppe. Man unterscheidet in p-dotierte bzw. n-dotierte Halbleiter. Im Falle der n-Dotierung befindet sich das nicht an der Kristallbindung beteiligte Valenzelektron auf dem unterhalb der Leitungsbandkante liegenden Donatorniveau [58]. Im Falle der p-Dotierung existiert ein Akzeptorniveau oberhalb der Valenzbandkante, welches von einem Elektron besetzt werden muss um das vom Akzeptor erzeugte Loch aufzufüllen [58]. Weiterführende Informationen bzgl. der Dotierung finden sich bspw. in [62].

2.2.3 Der Halbleiter-Metall Übergang

Werden zwei Materialien verschiedener Bandlückenenergien zueinander in Kontakt gebracht, so liegt ein Heteroübergang vor [63]. Die Oberflächen laden sich gegeneinander auf. Es findet ein Elektronenfluss statt getrieben von den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektronen beider Metalle [64, 65]. Die resultierende Verbiegung des Potentials $\varphi(x)$ lässt sich mit Hilfe der POISSON-Gleichung bestimmen [48]:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2.6)$$

Hierbei beschreibt $\rho(x)$ die Ladungsverteilung entlang der Koordinate x , ε die Permittivität und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Zusätzlich folgt aus:

$$\vec{E} = -\nabla\varphi \quad (2.7)$$

die Existenz eines elektrischen Feldes im Bereich der Kontaktfläche. Dem Bereich der Bandverbiegung kommt besondere Bedeutung zu, sodass dieser als Raumladungszone bezeichnet wird. Die Ausdehnung der Raumladungszone d_{RLZ} ergibt sich aus [30] zu:

$$d_{\text{RLZ}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{\Delta E_{\text{F}}}{e} - U\right)}{e^2 N_{\text{D}}}}. \quad (2.8)$$

Dabei ist U die extern angelegte Spannung, $\frac{\Delta E_{\text{F}}}{e}$ das Ausmaß der Bandverbiegung, e die Elementarladung und N_{D} die Dotierstoffkonzentration.

2.2.4 Elektrolyte

Elektrolytlösungen unterscheiden sich von Metallen und Halbleitern in der Hinsicht, dass für den Ladungstransport Ionen anstatt Elektronen verantwortlich sind. Die Leitfähigkeit des Elektrolyts basiert auf der Dissoziation seiner Moleküle in einem Lösungsmittel in Ionen [66, 67]. Der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt kann den Fluiden zugeordnet werden, sodass die Bewegung der Ionen durch Drift, Diffusion sowie Konvektion erfolgen kann [30]. Prinzipiell besagt das Bändermodell, dass ein Ladungsaustausch zwischen einer Elektrode und einem sich in dem Elektrolyten befindlichen Ion durch den Transfer von Elektronen aus den Energieniveaus der Oberflächenzustände der Elektrode in die Energieniveaus des Elektrolyten erfolgt [48]. Die Energieniveaus des Elektrolyten befinden sich in den Orbitalen der Ionen [48]. Die Aufnahme oder Abgabe von Elektronen in diese Energieniveaus ist in diesem Fall jedoch mit einer chemischen Reaktion verbunden [48, 68]. Man unterscheidet hierbei zwei Fälle. Die Oxidation bzw. die Reduktion. Ionen die Elektronen aus der Elektrode aufnehmen (*Ox*) bzw. Ionen die Elektronen an die Elektrode abgeben (*Red*):



Die Ionen im Elektrolyten haben zwar diskrete Energiezustände, sind im Gegensatz zu den Atomen eines Halbleiters allerdings nicht ortsfest [48]. Sie unterliegen bspw. einer thermischen Fluktuation und besitzen zudem eine sie umgebende Solvathülle. Weiterhin kann sich die Solvathülle von Ionen unterschiedlicher Position unterscheiden [48]. Nicht zuletzt deswegen existieren für den Elektrolyten als ganzes keine diskreten Energieniveaus bzw. Energiebänder. Die Reduktion bzw. Oxidation kann durch eine Besetzungswahrscheinlichkeit ausgedrückt werden und genügt einer Gaußverteilung [48]. Betrachtet man Abb. 2.3, so wird ersichtlich, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit um bestimmte Energiewerte variiert.

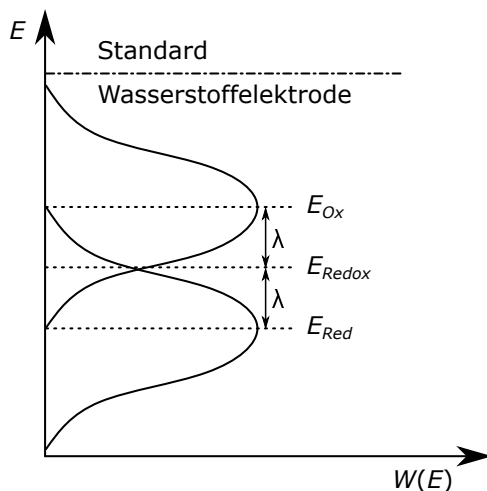


Abbildung 2.3: GAUSS-verteilte Besetzungswahrscheinlichkeiten für eine im Elektrolyten stattfindende Oxidation bzw. Reduktion. Die Oxidationsenergie ist mit E_{Ox} , sowie die Reduktionsenergie mit E_{Red} benannt. Die Energie des Redoxpotentials, vgl. Gl. 2.11, ist mit E_{Redox} gekennzeichnet. Der Abstand vom Redoxpotential zum oxidierenden bzw. reduzierenden Energieniveau beträgt λ . Basierend auf [30].

Dabei handelt es sich um das reduzierte (E_{red}) und das oxidierte Energieniveau (E_{ox}). Auch deshalb existiert im Elektrolyten keine FERMI-Energie sondern ein elektrochemisches Potential. Als Referenz entsprechend dem Vakuumniveau für die Elektronen eines Festkörpers dient in der Elektrochemie das Redoxpotential. Das Redoxpotential ergibt sich aus [69]:

$$E_{Redox} = \frac{E_{ox} + E_{red}}{2} + k_B T \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right). \quad (2.11)$$

Hierbei beschreiben E_{ox} bzw. E_{red} die Energiezustände mit der höchsten Besetzungswahrscheinlichkeit für eine Oxidation bzw. Reduktion. Weiterhin beschreibt T die absolute Temperatur, sowie k_B die BOLTZMANN-Konstante. Die Konzentration der reduzierenden bzw. der oxidierenden Spezies ist mit c_{red} bzw. c_{ox} benannt.

2.2.5 Der Halbleiter - Elektrolyt Übergang

Taucht man einen Halbleiter in einen Elektrolyten ein, so kommt es an der Grenzfläche, ähnlich wie es beim Metall-Halbleiter Kontakt der Fall ist, zu einer Bandverbiegung [48]. Mitentscheidend für die Art der Bandverbiegung ist die Art der Dotierung des Halbleiters. Entweder kommt es zu einer Ansammlung von Elektronen (p-Typ Halbleiter) oder zu einer Verarmung von Elektronen (n-Typ Halbleiter). Im ersten Fall gehen Elektronen aus dem Elektrolyten in den Halbleiter und verdrängen die Defektelektronen im letzteren Fall gehen Elektronen aus dem Halbleiter in den Elektrolyten und hinterlassen ortsfeste positiv ionisierte Atomrümpfe. Demnach fließt solange ein Strom, bis das Redoxpotential des Elektrolyten und das FERMI-Niveau des Halbleiters sich angeglichen haben [48]. Das Zustandekommen der Bandverbiegung für den Fall eines in Kontakt mit einem Elektrolyten stehenden p-Typ Halbleiters, ist in Abb. 2.4 gezeigt.

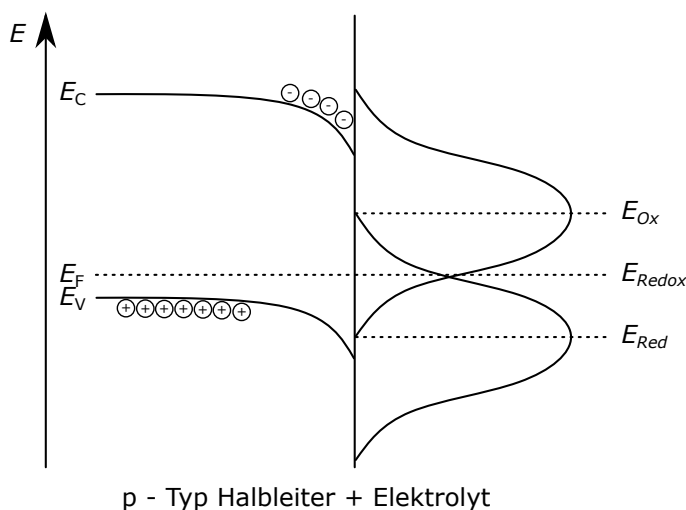


Abbildung 2.4: Bändermodell eines in Kontakt mit einem Elektrolyten stehenden p-Typ Halbleiters. E_C , E_V und E_F beschreiben entsprechend die Energien der Leitungsband- und der Valenzbandkante, sowie des FERMI-Niveaus. Die Energien des oxidierenden bzw. reduzierenden Energieniveaus sind mit E_{Ox} und E_{Red} , sowie die Energie des Redoxpotential mit E_{Redox} benannt. Entnommen aus [30].

Die Randschicht im p-Typ Halbleiter verarmt an Defektelektronen und es kommt zur Ausbildung einer negativen Raumladungszone (RLZ). Die Bandverbiegung im Halbleiter

erfolgt wie beim Metall-Halbleiter Kontakt in Richtung kleinerer Energie basierend auf einer geringeren Austrittsarbeit der Elektronen des Metalls als der Austrittsarbeit der Elektronen des Halbleiters. Das Ausmaß der Bandverbiegung ergibt sich aus der Differenz der Potentiale des Festkörpers φ_{FK} , sowie der Oberfläche φ_{OF} multipliziert mit der Ladung q [30]:

$$q(\varphi_{\text{FK}} - \varphi_{\text{OF}}) = q \varphi_{\text{RLZ}}. \quad (2.12)$$

Hierbei beschreibt φ_{RLZ} das Potential innerhalb der Raumladungszone und es kann, wie im Falle des Metall-Halbleiter Kontaktes, die Dicke der Raumladungszone nach [30] zu:

$$d_{\text{RLZ}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 \varphi_{\text{RLZ}}}{q N_{\text{D}}}} \quad (2.13)$$

bestimmt werden. Wobei N_{D} die Dotierstoffkonzentration beschreibt. Anders als im Metall findet auf der Seite des Elektrolyten der Ausgleich der Raumladungen durch die Ausbildung der HELMHOLTZ-Doppelschicht, bestehend aus solvatisierten Ionen statt [48]. Im Metall sind ausschließlich die Elektronen dafür verantwortlich. Nach dem HELMHOLTZ-Modell wird angenommen, dass eine Schicht aus Ionen an der Grenzfläche zum Halbleiter für den Ladungsausgleich verantwortlich ist [70]. Nach den im GOUY-CHAPMAN-Modell gemachten Annahmen sind die Ionen und Lösungsmittelmoleküle aufgrund thermischer Fluktuationen mobil und formen somit eine diffuse Schicht, die sogenannte GOUY-Schicht [71, 72]. Dass es sich um eine Kombination beider Modelle handelt, nimmt das STERN-Modell an [73]. Die sich so einstellende STERN-Doppelschicht eines Elektrolyten in Kontakt mit einem p-Typ Halbleiter ist in Abb. 2.5 a) gezeigt.

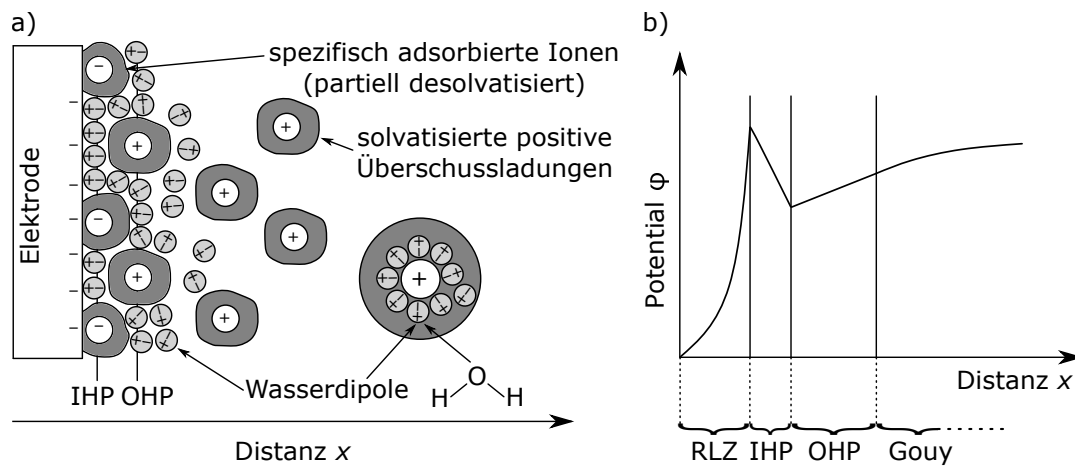


Abbildung 2.5: a) Ionen- und Wassermolekülverteilung vor einer im Elektrolyten eingetauchten p-Typ Halbleiterelektrode. b) Potentialverlauf entlang der x Koordinate für die in a) abgebildete Ionenverteilung. Die HELMHOLTZ-Schicht setzt sich aus der „Inner Helmholtz Plane“ (IHP), sowie der „Outer Helmholtz Plane“ (OHP) zusammen. Daran schließt die diffuse GOUY-Schicht an. Die Raumladungszone (RLZ) des p-Typ Halbleiters ist negativ geladen. Abbildung entnommen aus [48] und angepasst.

Die zu einem Teil des Ladungsausgleichs dienende HELMHOLTZ - Schicht des Elektrolyten bildet hingegen keine Einzelschicht, sondern kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. Die innere bzw. äußere HELMHOLTZ - Schicht. Innerhalb der inneren HELMHOLTZ - Schicht adsorbieren u. a., entsprechend der negativen Raumladungszone des Halbleiters ausgerichtete, Wassermoleküle [48]. Zusätzlich befinden sich innerhalb der inneren HELMHOLTZ - Schicht spezifisch an der Elektrode adsorbierte Ionen (partiell desolvatisiert) [48]. Der Abstand des Ladungsschwerpunktes der Wassermoleküle, sowie der teilweise desolvatisierten Ionen kann als Maß für die Ausdehnung der inneren HELMHOLTZ - Schicht interpretiert werden [48]. Solvatisierte positive Ionen können demnach die Elektrode nur bis zu einem Abstand eines Wassermoleküls erreichen, sodass Die Ausdehnung der gesamten HELMHOLTZ - Schicht maximal 0.5 nm beträgt. Die Ausdehnung der HELMHOLTZ - Schicht ist allerdings zu klein als das dort ausreichend (de)solvatisierte Ionen und Wassermoleküle zur Verfügung stehen könnten, sodass ein vollständiger Ladungsausgleich aller Ladungen der Raumladungszone gewährleistet wäre [48]. Darüber hinaus schließt die diffuse GOUY - Schicht an um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Betrachtet man zusätzlich den in Abb.2.5 b) gezeigten Potentialverlauf entlang der Ortskoordinate x , so existiert ein Minimum am Ort der Breite der inneren HELMHOLTZ - Schicht. Dies liegt daran, dass eine negative Verarmungszone im Halbleiter ebenfalls zu einer Attraktion negativer teilweise desolvatisierter Ionen führt [48], wie dies bei einer positiven Verarmungszone eines n - Typ Halbleiters der Fall ist. Laut [48] ist die Ursache dieser Attraktion die größere Elektronenhülle negativer Ionen und eine damit einhergehende schlechtere Solvatisierung.

2.3 Atomarer Transport in Kristallen - Festkörper- & Oberflächendiffusion

Nachfolgend werden die für das Verständnis der ablaufenden physikalischen Prozesse während der Durchführung von Hochtemperaturprozessen notwendigen Grundlagen vermittelt. Hierzu zählt in diesem Fall insbesondere die Diffusion von Atomen im Festkörper. Die Atome eines Festkörpers können unter bestimmten Voraussetzungen ihren bei tiefen Temperaturen ($T \approx 0$ K) ortsfesten Platz im Kristallgitter mit steigender Temperatur verlassen, denn sie bilden kein starres Gerüst [74]. Ungeachtet der Art bzw. der Eigenschaften von Teilchen beschreibt das erste FICK'sche Gesetz einen Diffusionsstrom durch eine Einheitsfläche, hervorgerufen durch Konzentrationsunterschiede der Teilchen. Die Konzentration der Teilchen wird hierbei als die Anzahl der Teilchen pro Einheitsvolumen definiert. Liegt beiderseits einer Einheitsfläche in zwei Volumina eine unterschiedliche Konzentration c vor, so ergibt sich die resultierende Diffusionsstromdichte zu:

$$j_D(\vec{r}) = -D \operatorname{grad} c(\vec{r}) \equiv -D \nabla c(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Hierbei beschreibt D den Diffusionskoeffizient. Für den Fall eines kubischen Kristallsystems ist der Diffusionskoeffizient von der Form eines Skalars, da der Abstand eines Atoms zu all seinen Nachbarn gleich groß ist. Zusätzlich erlaubt es das 2. FICK'sche Gesetz Aussagen über die lokale zeitliche Änderung der Konzentration zu machen:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \nabla(\nabla c(\vec{r}, t)) = D \Delta c(\vec{r}, t), \quad (2.15)$$

wobei Δ den LAPLACE-Operator repräsentiert. Für den eindimensionalen Fall gilt entsprechend:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.16)$$

Für diese partielle Differentialgleichung (Gl. 2.16) existieren in Abhängigkeit der Rand- und Anfangsbedingungen unterschiedliche mathematische Lösungen. Weitere Informationen bzgl. der Lösungen finden sich bspw. in [75, 76].

2.3.1 Diffusion unter dem Einfluss der Thermodynamik

Unter der Betrachtung der freien Enthalpie G eines Mehrstoffsystems mit n Komponenten findet Diffusion nicht notwendigerweise nur beim Vorliegen unterschiedlicher Teilchenkonzentrationen statt [74]:

$$G = U + pV - TS + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i. \quad (2.17)$$

Die Diffusion findet solange statt, bis der Druck p , die Temperatur T und das chemische Potential μ_i eines jeden Teilchens N_i überall konstant ist [74]. Weiterhin beschreibt U die innere Energie, sowie V das Volumen und S die Entropie. Es resultiert demnach ein Diffusionsstrom aufgrund des chemischen Potentialgradienten [74]:

$$j = -M \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (2.18)$$

mit der Mobilität M . Unter Beachtung der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials ($\mu = \mu_0 + k_B T \ln c$) folgt die NERNST-EINSTEIN-Relation [74]:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{k_B T}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Rightarrow j = -\frac{M k_B T}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Rightarrow M = \frac{Dc}{k_B T}, \quad (2.19)$$

Die Diffusionskonstante hängt ebenfalls von der Temperatur ab, da die Diffusion eine Folge der Temperaturbewegung der Atome ist [74]. Es gilt:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{akt}}}{k_B T}\right). \quad (2.20)$$

2.3.2 Mechanismen der Selbstdiffusion

Nach [74] kann die Diffusion von Atomen nicht beliebig erfolgen. Damit ein Atom einen Platzwechsel durchführen kann, muss es einen freien Platz im Gitter geben, welchen es nach dem Verlassen seines initialen Platzes einnehmen kann [74]. Existieren solche leeren Plätze im Gitter, so kann der Platzwechsel mittels eines Leerstellenmechanismus erfolgen. Für kleine Atome wie bspw. Wasserstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff kann auch ein Platzwechsel nach dem Zwischengittermechanismus im Gitter größerer Atome erfolgen [74]. In diesem Fall besteht die Möglichkeit des direkten oder aber auch des indirekten Zwischengittermechanismus. Existieren keine Leerstellen in der näheren Umgebung eines Atoms, so kann ein Platztausch nur durch einen Platztausch benachbarter Atome oder durch einen Ringtausch erfolgen. Abb. 2.6 a) gibt einen schematischen Überblick der möglichen Mechanismen der Selbstdiffusion.

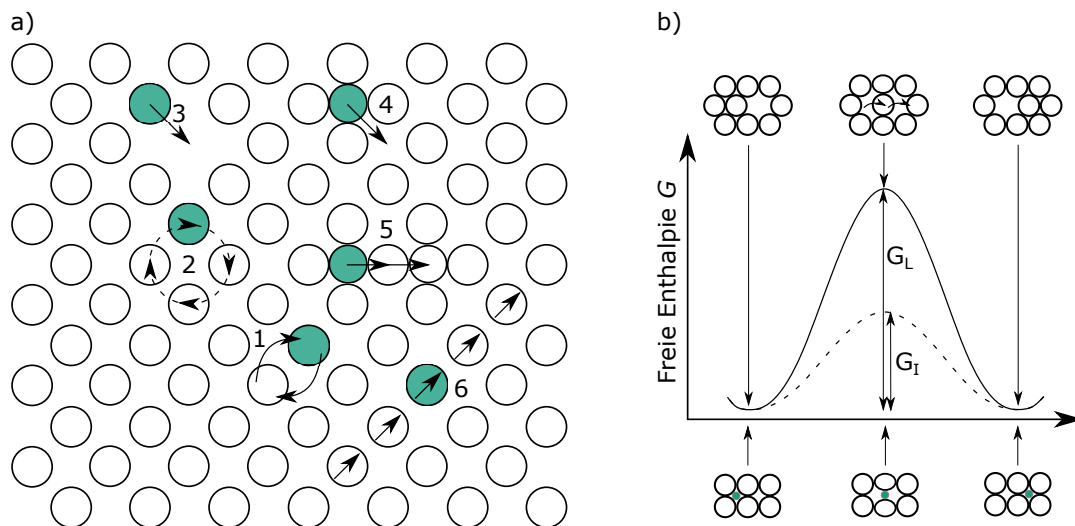


Abbildung 2.6: a) Die Mechanismen der Selbstdiffusion nach [74]: (1) Platztausch von Nachbaratomen, (2) Ringtauschmechanismus, (3) Leerstellenmechanismus, (4) direkter Zwischengittermechanismus, (5) indirekter Zwischengittermechanismus und (6) Crowdion. b) Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Position eines Atoms. Die Aktivierungsenergie für den Zwischengittermechanismus G_I ist geringer als für den Leerstellenmechanismus G_L . Abbildungen entnommen aus [74] und angepasst.

Aus Abb. 2.6 b) geht hervor, dass der von kleinen Atomen im Wirtsgitter durchgeführte Zwischengitter Mechanismus eine geringere Aktivierungsenergie G_I erfordert, als bspw. der eines Atoms im Gitter der eigenen Atomsorte durchgeführte Leerstellenmechanismus der Aktivierungsenergie G_L . Zusätzlich sind in Tab. 2.2 die korrelierenden Aktivierungsenergien aufgezeigt. Für einen Platzwechsel erfordern die meisten Mechanismen neben der Wanderungsenthalpie zusätzlich eine Leerstellenbildungsenthalpie.

Tabelle 2.2: Aktivierungsenergien für die in Abb. 2.6 a) gezeigten Selbstdiffusionsmechanismen nach [74].

	Wanderung	Bildung	Summe
(1)	8 eV	-	8 eV
(2)		kleiner, jedoch unwahrscheinlicher	
(3)	1 eV	1 eV	2 eV
(4)	0.6 eV	3.4 eV	4 eV
(6)	0.2 eV	3.4 eV	3.6 eV

2.3.3 Oberflächendiffusion - Wachstum homöopolarer Kristalle

Die Diffusion von sich auf einer Kristalloberfläche befindenden Atomen ist nicht derart limitiert wie die Diffusion von Volumenatomen [74]. Eine Oberfläche stellt eine Grenzfläche dar und besitzt demnach offene Bindungen der Oberflächenatome (bspw. im UHV). Die offenen Bindungen bilden eine Potentiallandschaft mit Minima und Maxima der GIBBS-Energie. So existieren in der Nachbarschaft eines sich auf der Oberfläche befindenden Atoms ausreichend Minima, die es unter Überwindung der Aktivierungsenergie erreichen kann. Die im Volumen zusätzlich zu der Wanderungsenthalpie aufzuwendende Leerstellenbildungsenthalpie entfällt (siehe Tab. 2.2), sodass Platzwechselforgänge mit höherer Wahrscheinlichkeit erfolgen [74]. Abb. 2.7 zeigt anhand orangefarben dargestellter Atome bevorzugt eingenommene Plätze bzw. die Bildung von Inseln auf einer (111)-Oberfläche.

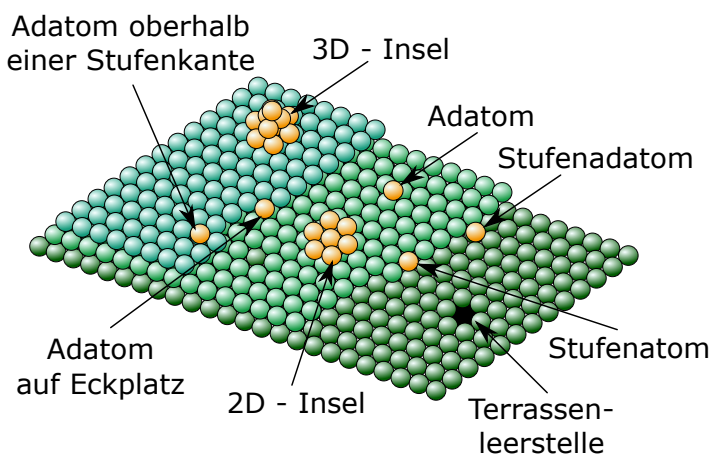


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung gestufter (111)-Ebenen eines fcc-Kristallgitters, bestehend aus drei Terrassen, die jeweils den Höhenunterschied einer monoatomaren Stufe zur nächst tieferen Terrasse aufweisen. Orange dargestellte Atome adsorbieren bevorzugt an den gezeigten Positionen oder bilden Inseln. Abbildung basierend auf [77].

Bereits 1928 wurde von KOSSEL ein Ansatz zu der Erklärung des Kristallwachstums auf bereits existierenden Ebenen gegeben, indem er die von GIBBS begründete Theorie als einen von zwei Wegen als Ausgangspunkt betrachtete [78, 79]. Weiterhin beobachtete VOLMER, dass das Wachstum über Flächenkeime eintritt [79]. So machte KOSSEL weiterhin die Annahme, dass die Anlagerungsarbeit eines Teilchens nur von der Anzahl seiner Nachbarn und deren Entfernung abhängt [80]. Bezieht man nun, ausgehend von

einem Teilchen auf der (100)- (Teil)Ebene eines einfach kubischen Kristalls, die sich im Abstand von d , $d/\sqrt{2}$, sowie $d/\sqrt{3}$ befindlichen Teilchen mit ein, so ergeben sich für verschiedene Ausgangspunkte verschiedene Anzahlen an Nachbarn (d - Gitterkonstante). In [80] wurde gezeigt, dass die größte Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung von Teilchen auf dem Inneren einer Fläche erfolgt, da sich hier die höchste Anzahl an nächsten Nachbarn ergibt. Da Diffusionsprozesse allgemein temperaturabhängig sind und der Netzebenenabstand zusätzlich bei verschiedenen Ebenen unterschiedlich ist, ergibt sich folgender Zusammenhang für die Verschiebegeschwindigkeit [77]:

$$V \propto I \cdot d_{\text{NA}} = A d_{\text{NA}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{K}}}{k_{\text{B}} T}\right). \quad (2.21)$$

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Annahme der Keimbildung aus der Gasphase und anschließendem Wachstum eines idealen Kristalls [77]. Hierbei beschreibt d_{NA} den Netzebenenabstand und A einen Häufigkeitsfaktor, der nach [77] aus empirischen Beobachtungen herrührt. ΔG_{K} beschreibt die Keimbildungsenthalpie. Schließlich folgt hieraus die Dominanz der Flächen mit kleinen Verschiebungsgeschwindigkeiten mit zunehmender Wachstumsdauer. Abb. 2.8 verdeutlicht anhand fünf verschiedener Wachstumsstadien eines Kalialaun-Kristalls die Entwicklung verschiedener Ebenen beginnend bei einer kugelförmigen Kristallform. Für die Halbleiter Silicium sowie Germanium besitzen die $\{111\}$ -Ebenen ebenfalls die geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten, sodass diese mit zunehmendem Kristallwachstum vermutlich ebenfalls dominieren werden. Umgekehrt sollten diese Annahmen ebenfalls für einen vom Festkörper umgebenen Hohlraum gelten. Je größer dieser wird, desto stärker wird er von den dominierenden Ebenen begrenzt. Je kleiner dieser wird, desto kreisförmiger und durch höher indizierte Ebenen wird dieser anschließend begrenzt.

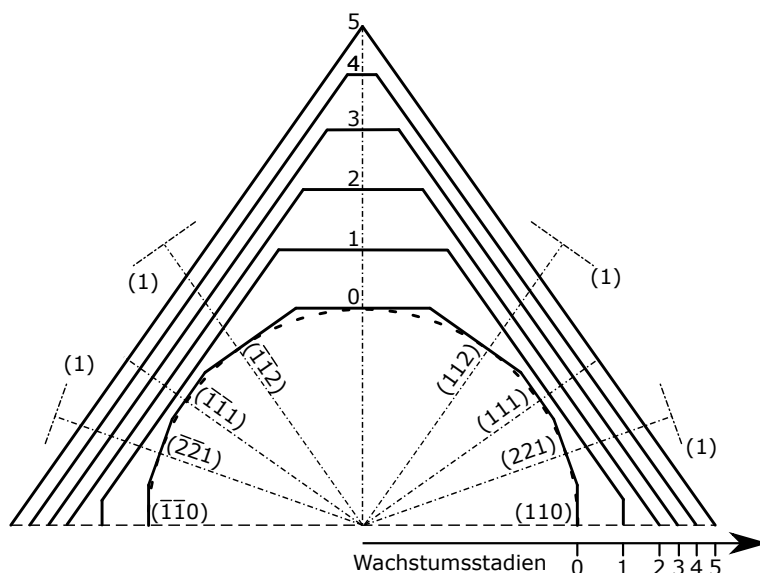


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines kugelförmigen Kristalls aus Kalialaun. Zwischen den Wachstumsstadien 1-5 liegen jeweils gleiche Zeitabstände. Die gedachten Positionen der (112)- und der (221)-Ebene würden nach Wachstumsstadium (1) außerhalb des Kristalls liegen. Abbildung entnommen aus [81, 82] und angepasst.

2.3.4 Die Ostwaldreifung

Aus zahlreichen Annealingexperimenten an porosifizierten Halbleiterschichten hat sich gezeigt, dass ein Übergang der porösen Struktur zu unterschiedlichen sphärischen Hohlräumen erfolgt [36]. Beim Tempern von mittels Lithographie erzeugter poröser Strukturen zeigte sich eine besonders ausgeprägte sphärische Form [83]. Zusätzlich verstärkt mit steigender Temperatur setzt ein Teilchendiffusionsstrom ein, der wie in Kap. 2.3.1 gezeigt, zu einem Konzentrationsausgleich führt. Allerdings wird durch die thermische Bewegung der Teilchen solange Diffusion stattfinden, bis das Minimum der freien Enthalpie erreicht ist [74]. Man beobachtet weiterhin, dass bei den Annealingexperimenten kleine Hohlräume bzw. Poren zu Gunsten von großen Poren noch kleiner werden, bis diese wenn möglich, vollständig mit Teilchen „aufgefüllt“ sind und verschwinden [74]. Dieser Vorgang wird als OSTWALD-Reifung bezeichnet. Die Ursache der OSTWALD-Reifung ist ein Teilchendiffusionsstrom der durch die Herabsetzung der Gesamtgrenzflächenenergie getrieben ist [74]. Denn das chemische Potential μ von kugelförmigen Teilchen ist durch deren Oberflächenkrümmung gegeben [74]. Unterscheidet sich demnach der Radius zweier Teilchen, so unterscheidet sich auch deren chemisches Potential. Hieraus folgt eine Potentialdifferenz, die durch die GIBBS-THOMSON-Gleichung beschrieben werden kann [74]:

$$\Delta\mu_P = 2\gamma_{\alpha\beta}\Omega\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = k_B T\left(\frac{\Delta c_B}{\hat{c}_B}\right). \quad (2.22)$$

Hierbei beschreibt \hat{c}_B die Gleichgewichtskonzentration der Matrix bei ebener Phasengrenzfläche ($r \rightarrow \infty$) [74], $\gamma_{\alpha\beta}$ die Grenzflächenenergie und Ω das Atomvolumen. Es wird ersichtlich, dass in Abhängigkeit der Teilchengröße die Richtung des einsetzenden Diffusionsstroms aufgrund eines Konzentrationsgradienten festgelegt ist. Im Falle von Poren fließt der Teilchenstrom umgekehrt von den Poren mit größerem Radius zu den Poren mit kleinerem Radius. Betrachtet man den umgekehrten Fall, würde dies zu einem Angleich der Porengrößen führen und somit zu keiner Minimierung der Oberflächenenergie.

3 Poröses Silicium & Germanium - Stand der Forschung

Nach der in Kap. 2.2.5 gegebenen Einführung zum Halbleiter - Elektrolyt Kontakt soll dieses Kapitel einerseits eine Einführung in die Anfänge der Silicium - und Germanium - Porosifikation geben. Andererseits soll auf die im Zusammenhang mit dem elektrochemischen Ätzzvorgang stehenden chemischen Reaktionen näher eingegangen werden. Hierbei werden wichtige Unterschiede zwischen den beiden Halbleitern aufgezeigt, die für den Ätzzvorgang bzw. die Herstellung poröser Schichten von entscheidender Bedeutung sind. Dieses Kapitel ist in Teilen inhaltlich und in seiner Struktur angelehnt an [26, 30].

3.1 Poröses Silicium - Entstehung und aktueller Stand

Erstmalig wurde die Herstellung porösen Siliciums mittels eines Elektrolyseverfahrens im Jahre 1956 von Uhlir beschrieben [84]. Anschließend berichtete Turner 1958 ebenfalls von Auflösemechanismen von Silicium in Flusssäure - haltigen Lösungen [85]. Mit der Entdeckung von Nanodrähten rückte poröses Silicium zum Ende des 20. Jahrhunderts erneut in den Fokus der Forschung, mit dem Ziel geordnete Nanodrahtstrukturen zu ätzen [86]. Schließlich wurde ebenfalls zum Ende des 20. Jahrhunderts die Verwendung porösen Siliciums als potentiell wiederverwendbares Substrat für die Homo- bzw. Heteroepitaxie nach einem ähnlichen wie in Kap. 1 vorgestellten Verfahren beschrieben [87–91]. Die Qualität einer derartigen Epitaxievorlage bspw. beschrieben durch die Gitterkonstante kann vom kristallinen Material abweichen und Einfluss auf die Epitaxie nehmen [92, 93], sodass auch diesbezüglich bereits Ende des 20. Jahrhunderts Untersuchungen durchgeführt wurden [94, 95]. So wird fortwährend bis zur heutigen Zeit die Verbesserung der Herstellung des porösen Siliciums angestrebt. Dies erfolgt bspw. durch die Charakterisierung epitaktisch aufgewachsener homöopolarer bzw. heteropolarer Strukturen durch Röntgenbeugung (XRD) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [96, 97]. Abb. 3.1 zeigt beispielhaft den Vergleich zwischen epitaktisch aufgewachsenem Silicium auf einem getemperten porösen Siliciumsubstrat (Abb. 3.1 a) & b)), sowie auf einem monokristallinen Siliciumwafer (Abb. 3.1 c) & d)).

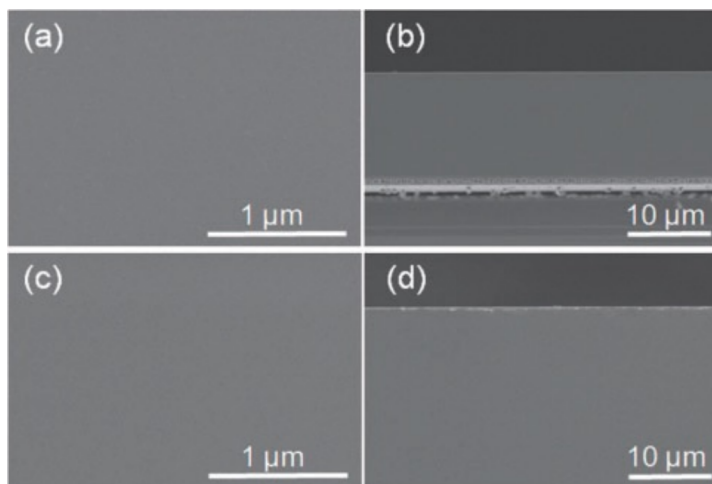


Abbildung 3.1: a) & b) REM-Oberflächen- bzw. Querschnittsbild einer epitaktisch aufgewachsenen Siliciumschicht auf getempertem porösen Silicium. c) & d) REM-Oberflächen- bzw. Querschnittsbild einer epitaktisch aufgewachsenen Siliciumschicht auf einem monokristallinen Siliciumwafer. Abbildungen entnommen aus [96].

Für die Herstellung porösen Siliciums wird wässrige Flusssäure verwendet, die im Kontakt mit der Siliciumoberfläche steht. Prinzipiell bildet die Oberfläche eines Festkörpers eine Grenzfläche und für die Oberflächenatome, sowie auch für die Atome der zweiten und dritten Lage, liegen andere Bedingungen vor als für die Festkörperatome [98]. So verbleibt bspw. die Siliciumoberfläche unter Normalbedingungen nicht einfach als Ansammlung von Radikalen. Es wird vorzugsweise eine Bindung mit Sauerstoff eingegangen, sodass im Falle der (100)-Ebene Siliciumdioxid vorliegt [48]. Um das Siliciumdioxid aufzulösen, bedient man sich der Flusssäure. Allerdings, wie in Kap. 2.2.5 Abb. 2.4 gezeigt, gleichen sich das FERMI-Niveau des Festkörpers und das Redoxpotential des Elektrolyts an. Ohne zusätzliche Energiezufuhr bspw. durch eine äußere Spannung unterliegen die Reaktionen der Diffusion, Konvektion sowie einem Drift [30]. Es ergibt sich eine Ätzrate von einigen hundertstel Nanometern pro Minute [48]. Polarisiert man allerdings die Siliciumelektrode mittels einer externen Spannung negativ gegenüber der Gegenelektrode, so ist die Austrittsarbeit der Elektronen (e^-) aus dem Festkörper in den Elektrolyten geringer als umgekehrt [48]. Es findet folgende Reaktion statt:



Polarisiert man die Siliciumelektrode hingegen positiv gegenüber der Gegenelektrode, so gehen Elektronen aus dem Elektrolyten in den Halbleiter über. Damit es zu einer signifikanten Ätzrate kommt, müssen Zustände existieren, die von den Elektronen besetzt werden können. Hierfür werden Löcher benötigt, sodass die Ätzrate in hohem Maße von der Art und Menge des Dotierstoffs abhängt [99]. Es konnte beobachtet werden, dass nach dem Eintauchen der Siliciumelektrode und der darauffolgenden Ablösung des Siliciumdioxids, eine Bedeckung der Siliciumoberflächenatome mit Wasserstoffatomen erfolgt (SiH_2) [30]. Existieren nun zwei Defektelektronen (h^+), kann ein Austausch der an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffatome (SiH_2) mit Hilfe von HF_2^- -Ionen zu SiF_2 erfolgen. Dieser Schritt hängt von den zur Verfügung stehenden Löchern ab und stellt somit eine Limitierung der Ätzrate dar. Eine Steuerung der Ätzrate kann somit durch eine Steuerung der Ätzstromdichte erfolgen [30]. Durch den veränderten Ladungsschwerpunkt der SiF -Bindungen folgt auch eine veränderte Bindungslänge zu den beiden verbliebenen Siliciumatomen im Festkörper [30]. Hierdurch können auch diese zwei Bindungen durch HF_2^- -Ionen vom Festkörper getrennt werden und es entsteht ein SiF_4 -Molekül. Schlussendlich reagiert SiF_4 mit zwei weiteren Fluoridionen und bildet ein SiF_6^{2-} -Molekül. Danach verbleiben die Oberflächenbindungen der nächsten Atomlage Wasserstoff-passiviert und der Ätzvorgang wiederholt sich:



Neben dieser divalenten Reaktion existiert noch eine tetravalente Reaktion [48], sodass vier Löcher zum Ablösen benötigt werden:



In diesem Fall erfolgt eine anodische Oxidation ohne eine Notwendigkeit von Flusssäuremolekülen, jedoch erfolgt danach die chemische Ablösung des Siliciumdioxids mittels

Flusssäure [48]:



Entsprechend der vorgestellten Reaktionsgleichung bedarf es beim n-Typ Halbleiter einer Beleuchtung um Defektelektronen zu erzeugen und somit den Ätzzvorgang zu ermöglichen.

Damit es bei der Herstellung poröser Siliciumschichten nicht zu einer Auflösung der bereits geätzten Bereiche kommt, ist u. a. die Wasserstoff-Passivierung der Oberflächenbindungen von Vorteil. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass die Wände der geätzten Poren nicht weiter aufgelöst werden und das Ätzeschehen in den senkrecht zur Waferoberfläche liegenden und ungeätzten Festkörper voranschreitet [30]. Wie die Passivierung funktioniert konnte nicht abschließend geklärt werden [30]. Wichtige vorgeschlagene Modelle um den Mechanismus zu erklären basieren auf dem *Quantum Confinement* oder der Ausbildung einer Raumladungszone. Während es beim *Quantum Confinement* zu einer Vergrößerung der Bandlücke kommt [100], verarmt die Region an Ladungsträgern bei Annahme einer Raumladungszone. So konnte bspw. gezeigt werden, dass der Abstand benachbarter Poren geringer werden kann falls die Dotierstoffkonzentration steigt und die Unterschreitung eines kritischen Abstandes benachbarter Poren ausgeschlossen ist [100–102]. Dies ist eine direkte Folge aus Gl. 2.8. In jedem Fall wird der Austausch der für die chemischen Reaktionen nötigen Ladungsträger verhindert. Werden jedoch bei hohen Dotierstoffkonzentrationen aus der dritten Hauptgruppe sehr dünne Wände zu benachbarten Poren realisiert, so wurde auch das Tunneln von Ladungsträgern durch die Raumladungszone beobachtet [101, 103]. Diese Erkenntnisse lassen letztendlich den Schluss zu, dass eine Steuerung der Entstehung einer porösen Schicht von drei wesentlichen Faktoren Abhängt [30]. Es sind dies die Ätzstromdichte, die Elektrolytkonzentration und der spezifische Widerstand des Halbleiters [101]. Sicherlich ist die Wahl der Temperatur, der Oberflächenorientierung und der Rauigkeit der Probe ebenfalls von großer Wichtigkeit, jedoch sind diese nicht dermaßen einflussreich auf das Endergebnis. Schließlich legt allein die Wahl der Ätzstromdichte die Anzahl der auszutauschenden Ladungsträger fest. Existieren nun ausreichend Ladungsträger im Elektrolyten und im Halbleiter kann so direkt Einfluss auf die Anzahl der Anätzpunkte genommen werden. Aufgrund des Halbleiter Charakters von Germanium und der Dotierung kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche Einflussfaktoren, die für das Siliciumätzen gelten, auch beim Germaniumätzen gelten werden.

3.2 Poröses Germanium - Entstehung und aktueller Stand

Die Untersuchung von Germaniumproben in wässrigen Elektrolyten geht bereits auf das Jahr 1952 zurück und wurde anschließend bis zum Jahre 1966 von verschiedenen Autoren beschrieben [27, 104–108]. In diesem Zusammenhang wurde jedoch nicht auf die Herstellung poröser Schichten abgezielt. Vielmehr sollte ein allgemeines Verständnis der an der Germaniumoberfläche stattfindenden Reaktionen erfolgen. Jirsa erkannte 1952 erstmals, dass für die Ablösung eines Germaniumoberflächenatoms in Säuren und Laugen vier Ladungsträger notwendig sind [104]. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass bei der Ablösung von Germaniumoberflächenatomen einer p-Typ Germaniumelektrode unter den Ladungsträgern auch Defektelektronen vorhanden sind [84, 105, 109]. Des Weiteren erkannte Turner, dass die Germaniumoberflächenatome, anders als beim Silicium, unter Polung der Germaniumoberfläche als Anode, von Hydroxid-Molekülen bedeckt sein mussten [105]. Diese Erkenntnis basiert darauf, dass Turner die für den Reduktionsprozess notwendige Ladung während die Germaniumelektrode als Kathode gepolt ist (kathodische Reduktion), zu 0.4 mC bestimmt hat. Umgekehrt erfordert die anodische Oxidation nur ungefähr halb so viel Ladung (0.2 mC). Die Herstellung von porösem Germanium und erste Ansätze zur Erklärung wurden im Jahre 2005 von Flaman *et al.*, sowie 2006 von Fang *et al.* unternommen [28, 110, 111]. Denn die Entstehung poröser Schichten im Sinne von Mesoporen (Porendurchmesser zwischen 2 nm - 50 nm [112]) gelingt lediglich unter der Verwendung von wässriger Flusssäure als Elektrolyt [26]. Im folgenden sollen wichtige Aspekte einer Germaniumelektrode im Elektrolyten besprochen werden. Einerseits soll der Fall der anodischen Auflösung ohne Flusssäure diskutiert werden, sowie anschließend die elektrochemisch stattfindenden Reaktionen während der kathodischen Reduktion, sowie der anodischen Oxidation unter Einbeziehung von Flusssäure.

3.2.1 Anodische Auflösung von Germanium

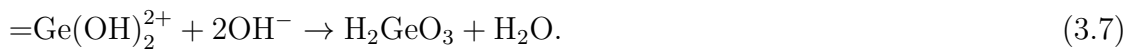
Die anodische Auflösung des Germaniums konnte, wie bereits angedeutet, mit Hilfe von Turners Beobachtungen erklärt werden. Insbesondere weil dieser aufgrund des ermittelten Ladungsunterschiedes auf eine Injektion der ungepaarten Elektronen der Hydroxidradikale in das Leitungsband des Germanium schloss. Folgende Gleichung verdeutlicht die beschriebene Injektion der ungepaarten Elektronen [26]:



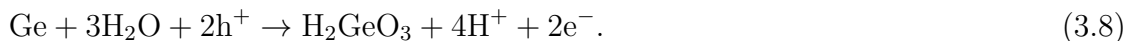
In diesem Fall wird von einem, bspw. an die (100)-Ebenen doppelt gebundenem Germaniumoberflächenatom ausgegangen. Die Doppelbindung wird in diesem Kapitel durch „=“, bzw. die Radikale mit zwei ungepaarten Valenzelektronen als „:“ dargestellt. Im nächsten Schritt wird angenommen, dass mit Hilfe von Löchern (h^+) die in Richtung des Festkörpers existierenden kovalenten Bindungen „gebrochen“ werden [26, 30] und entsprechend:



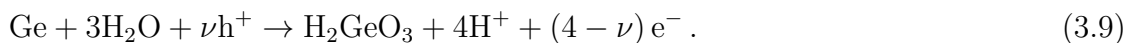
ein mit den Hydroxidradikalen verbundenes Germaniumatom in Lösung geht [26]. Schließlich können die Oberflächenbindungen des sich darunter befindenden Atoms, nun ebenfalls ein Oberflächenatom, entsprechend Gl. 3.5 gesättigt werden. Das sich nun in Lösung befindende $\text{Ge}(\text{OH})_2$ -Molekül [26] reagiert entsprechend der Gleichung:



Die globale Reaktionsgleichung lautet folgendermaßen:



Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass Germanium wasserlöslich ist sobald es von Hydroxidradikalen bedeckt ist und Defektelektronen vorhanden sind. So ist dieser Vorgang ohne anliegen einer Spannung auf die Diffusion bzw. das Vorhandensein der Defektelektronen an der Oberfläche gebunden [30]. Da Gleichung 3.8 weder eine Reaktion mit mehr als zwei Defektelektronen, noch den Einfluss einer sauren Lösung berücksichtigt [26], bezieht das von Beck und Gerischer 1959 vorgestellte Modell diese Aspekte mit ein [113]. Es folgt mit $0 \leq \nu \leq 4$:



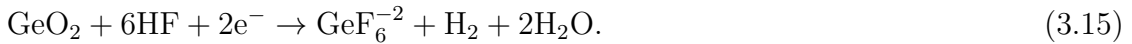
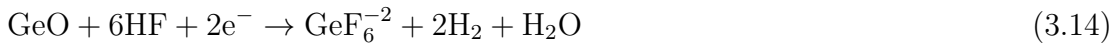
Es sei weiterhin angemerkt, dass Germanium unter Normalbedingungen oxidiert und GeO (II) bzw. GeO_2 (IV) bildet [30]. GeO_2 besitzt insgesamt drei Phasen von denen zwei wasserlöslich sind [30, 114]. Ebenfalls drei Phasen von denen zwei wasserlöslich sind, besitzt GeO [30]. Die Auflösung wasserlöslicher Phasen setzt mit dem Eintauchen der Probe in den Elektrolyten entsprechend:



ein [30]. Die Löslichkeit der sich in Kontakt mit sauren Elektrolyten befindenden und in Wasser unlöslichen Phasen hängt von der Konzentration der Säure, sowie beim elektrochemischen Ätzen von der verwendeten Ätzstromdichte ab [30]. Entsprechend der Reaktionsgleichungen



ist es möglich, bspw. mittels HF wasserunlösliche Oxide von der Oberfläche chemisch zu lösen, wobei auch die Ablösung von Germaniumoberflächenatomen einsetzt [30]. Elektrochemisch erfolgt die Ablösung des Oxids, sowie der Germaniumoberflächenatome unter Verwendung zweier Elektronen entsprechend:

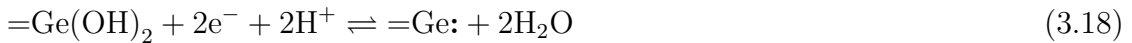


3.2.2 Kathodische Reduktion an einer Germaniumelektrode

Es wurde bereits erwähnt, dass Turner auch für die kathodische Reduktion an einer Germanium (100)-Ebene die notwendige Ladung ermitteln konnte. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass bei Verwendung der Germaniumprobe als Kathode eine Bedeckung der Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoffatomen erfolgt [105]. Die insgesamt stattfindende Redoxreaktion konnte für ein dreifach gebundenes Germaniumoberflächenatom (\equiv) und einem nicht an einer Bindung beteiligten Valenzelektron (\cdot) in saurem Medium wie folgt abgeleitet werden [27]:



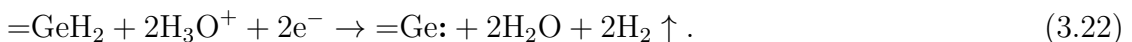
Für ein doppelt gebundenes Germaniumoberflächenatom, bspw. an der (100)-Ebene, gilt entsprechend [26]:



Zusätzlich findet nach vollständiger Hydridbelegung der Germaniumoberflächenatome nach Gl. 3.17, die Bildung molekularen Wasserstoffs entsprechend [33]:



statt. Die Protonen können die Elektronen aus dem Festkörper jedoch nicht einfach aufnehmen, sodass nach [26, 115, 116] die Bildung molekularen Wasserstoffs in zwei Schritten über Oberflächenradikale stattfindet:



Die Entwicklung molekularen Wasserstoffs hängt jedoch entscheidend von dem verwendeten Potentialbereich ab. Abb. 3.2 a) zeigt eine zyklische Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen an einer n-Typ Germaniumelektrode. Liegt das negative Potential nicht wesentlich unter -0.5 V , so lässt sich im Bereich des positiven Potentials sofort ein Stromfluss detektieren. Mit zunehmender negativer Potentialerhöhung ($< -0.5\text{ V}$) tritt eine Hemmung des Stromflusses im positiven Potentialbereich auf, siehe Abb. 3.2 b) & c). Diese Hemmung der Reoxidation wird in [27] auf die zunehmende Hydridbelegung der Germaniumoberflächenatome und einsetzende Entstehung molekularen Wasserstoffs zurückgeführt.

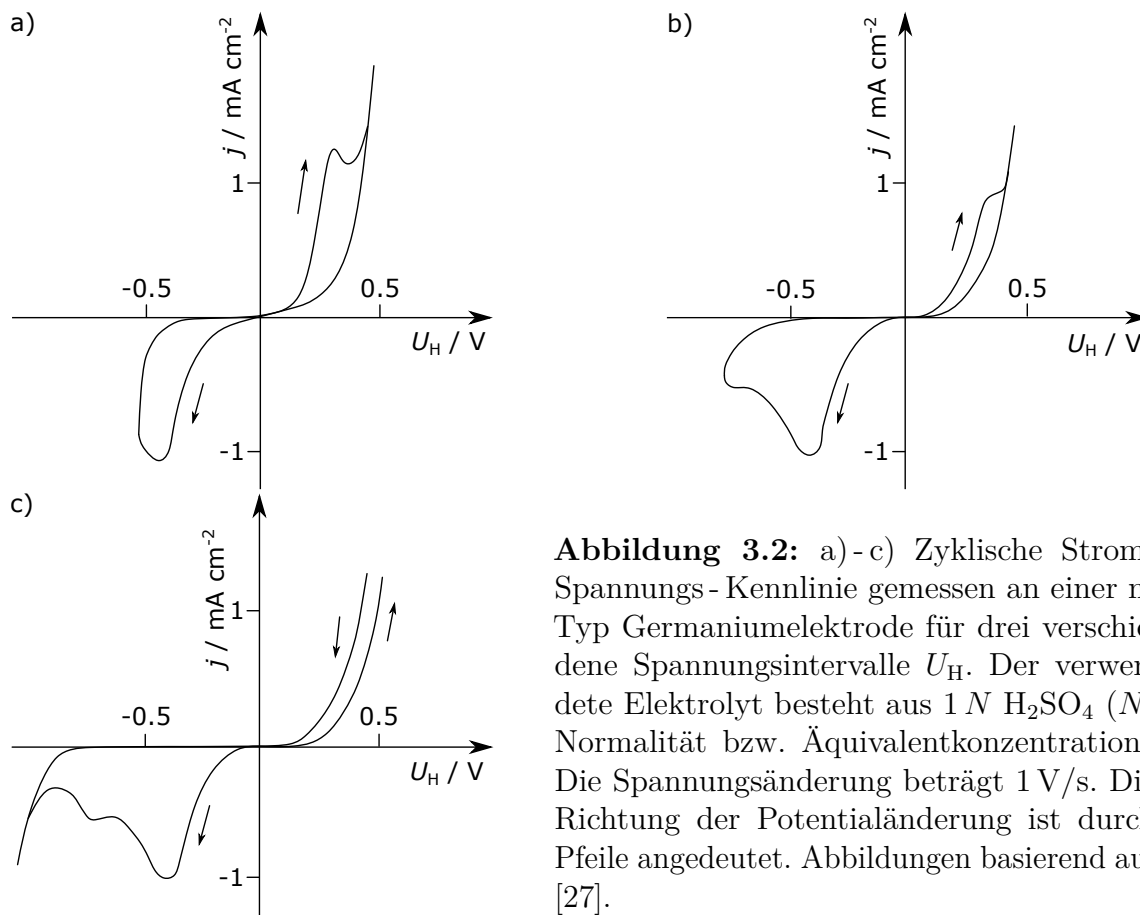


Abbildung 3.2: a)-c) Zyklische Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen an einer n-Typ Germaniumelektrode für drei verschiedene Spannungsintervalle U_H . Der verwendete Elektrolyt besteht aus $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (N -Normalität bzw. Äquivalentkonzentration). Die Spannungsänderung beträgt 1 V/s . Die Richtung der Potentialänderung ist durch Pfeile angedeutet. Abbildungen basierend auf [27].

Werden zusätzlich Belichtungsexperimente während der Aufnahme von zyklischen Strom-Spannungs-Kennlinien an n- bzw. p-Typ Germaniumelektroden durchgeführt, lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss der Minoritätsladungsträger machen. So ist in Abb. 3.3 a) zu erkennen, dass durch die Belichtung einer n-Typ Germaniumelektrode im positiven Potentialbereich keine Sättigung des fließenden Stroms eintritt. So werden durch die Beleuchtung Elektronen-Loch-Paare gebildet, sodass mehr Minoritätsladungsträger zur Verfügung stehen und ein höherer Strom fließen kann. Wird hingegen eine p-Typ Germaniumelektrode beleuchtet, so wirkt sich dies nur im negativen Potentialbereich aus, siehe Abb. 3.3 b). Die Auswirkung auf den Stromfluss im positiven Potentialbereich ist nach [27] lediglich die Folge aus dem stärkeren Reaktionsumsatz während der Beleuchtung im negativen Potentialbereich. Zusätzlich ergibt sich aus Abb. 3.3 b) aufgrund

der Hemmung des Stromflusses ohne Belichtung im kathodischen Potentialbereich, dass ein Leitungselektron für die Reduktion der Hydroxidmoleküle notwendig ist [27]. Eine weitere wichtige Beobachtung, die in [27] gemacht wird, ist eine mögliche Bedeckung der Germaniumoberfläche mittels molekularem Wasserstoff durch Adsorption.

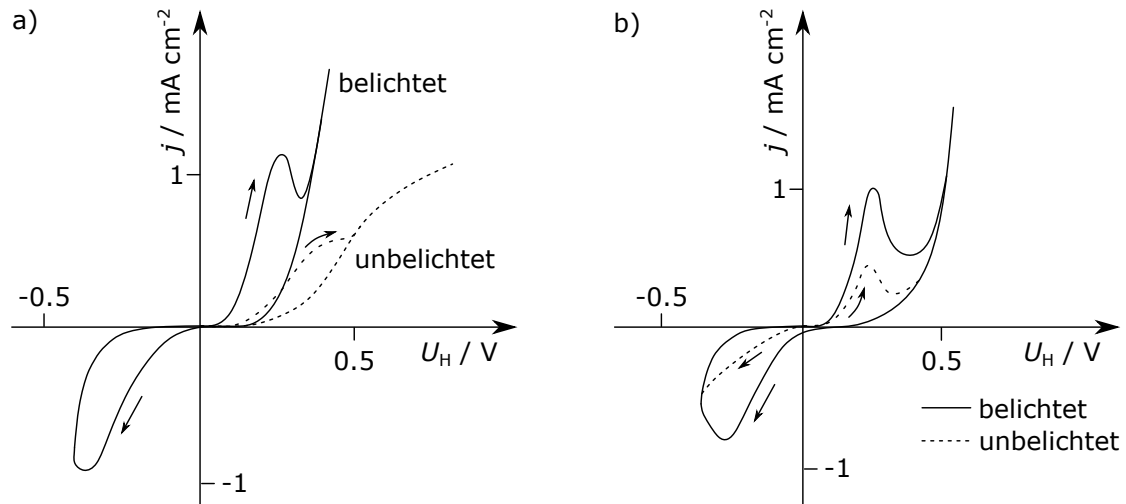


Abbildung 3.3: a) Zyklische Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen an einer n-Typ Germaniumelektrode ($\rho = 4 \Omega\text{cm}$). b) Zyklische Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen an einer p-Typ Germaniumelektrode ($\rho = 1 \Omega\text{cm}$). Beide Messungen wurden zusätzlich im belichteten Zustand durchgeführt. Der verwendete Elektrolyt besteht aus 1 N H_2SO_4 (N-Normalität bzw. Äquivalentkonzentration). Die Spannungsänderung beträgt 1 V/s. Die Richtung der Potentialänderung ist durch Pfeile angedeutet. Abbildungen basierend auf [27].

Schließlich entsteht molekularer Wasserstoff nicht nur entsprechend Gl. 3.20 - Gl. 3.22, sondern auch wie von Turner beobachtet [105] durch:



Der so entstehende molekulare Wasserstoff ist die Folge eines schnellen Wechsels der Polarität der Germaniumelektrode von einer Kathode zu einer Anode [105]. In so einem Fall werden zwei Elektronen weniger von der Germaniumelektrode aufgenommen als in Gl. 3.18 & 3.19 zum Entstehen der Hydridbelegung notwendig waren. Die Ursache liegt darin begründet, dass die Wasserstoffatome eher dazu neigen ein Wasserstoffmolekül zu bilden anstatt zu Protonen oxidiert zu werden [105].

3.2.3 Anodische Oxidation - Kinetische Betrachtung der elektrochemischen Reaktionen

Viele dieser in der Mitte des 20. Jahrhunderts erzielten und publizierten Erkenntnisse wurden erst zum Beginn des 21. Jahrhunderts wieder aufgegriffen als Germanium wieder in den Fokus elektrochemischer Ätzexperimente aufgrund neuer Anwendungsgebiete für poröses Germanium gerückt ist. Es wurden unterschiedliche Elektrolyte verwendet, um die Herstellung poröser Schichten zu verwirklichen, so bspw. in [110] mittels 5 % wässriger Flusssäure, 5 % wässriger Salpetersäure und weiteren Lösungen an n- sowie p- Typ Germanium. Zuvor haben bereits Flamand *et al.* im Jahre 2004 Versuche an n- sowie p- Typ Germaniumwafern in wässriger Flusssäure unter Beimischung von Ethanol durchgeführt [28]. Rojas *et al.* beschäftigten sich indes intensiver mit der Rolle der Flusssäure im verwendeten Elektrolyten und leiteten die Reaktionsgleichungen für einen divalenten bzw. tetravalenten Ablösemechanismus ab. Anschließend untersuchten Tutashkonko *et al.* in ihren Arbeiten erneut die Reaktionsabläufe unter Verwendung von Flusssäure. In diesen Arbeiten wurde von den im Jahre 2002 von Batenkov publizierten Ergebnissen zu anodischen Polarisationskurven einer Germaniumelektrode in Flusssäurelösungen verschiedener Konzentration Gebrauch gemacht [26, 34, 117]. Batenkovs Überlegung liegt die BUTLER - VOLMER - Gleichung [118, 119] zugrunde. Die Modelle von VOLMER und BUTLER beziehen die Kinetik der stattfindenden elektrochemischen Reaktionen mit ein [120–123], sodass für die Stromdichte gilt:

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A z F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_K z F \eta}{RT} \right) \right]. \quad (3.25)$$

Hierbei bezeichnet $\eta = U - U_0$ die Überspannung, welche sich aus der Differenz der Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und Elektrolyt U sowie derselbigen im stromlosen Zustand U_0 (sog. Gleichgewichtspotential) ergibt [124]. Weiterhin beschreibt j_0 die Austauschstromdichte, z die Anzahl der Elektronen, F die FARADAY - Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Des Weiteren beschreibt j_0 die Austauschstromdichte. α_A sowie α_K sind Ladungstransferkoeffizienten für die an der Anode stattfindende Oxidation bzw. die an der Kathode stattfindende Reduktion. Üblicherweise wird für $\alpha_K = (1 - \alpha_A)$ angenommen [26]. Wird eine Anodenstromdichte j_A so gewählt, dass diese größer als die Austauschstromdichte ist ($j_A > j_0$), vereinfacht sich Gl. 3.25 zu der TAFEL - Gleichung [26, 124–126]:

$$\eta_A = \left(\frac{RT}{\alpha z F} \right) (\ln(j_A) - \ln(j_0)) \Rightarrow \eta_A = m \ln(j_A) + b, \quad (3.26)$$

sodass abschließend folgt:

$$b = - \left(\frac{RT}{\alpha z F} \right) \ln(j_0). \quad (3.27)$$

Hierbei beschreibt b den y - Achsenabschnitt und m die Steigung $\Delta y / \Delta x$. Abb. 3.4 zeigt die von Batenkov aufgenommenen anodischen Polarisationskurven einer p- Typ Germaniumelektrode ($\rho = 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$) in wässrigen Flusssäurelösungen verschiedener Konzentration. Der lineare Bereich einer solchen Auftragung wird als TAFEL - Gerade bezeichnet. Insbe-

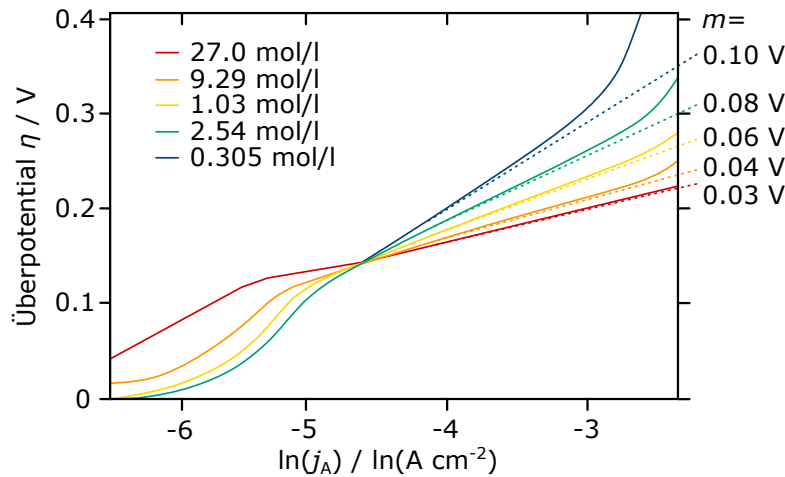


Abbildung 3.4: Anodische Polarisationskurven aufgenommen an einer p-Typ Ge-Elektrode unter Verwendung wässriger Flußsäure der angegebenen Konzentrationen. Die linearen Bereiche, als TAFEL Geraden bezeichnet, ermöglichen es die Steigung m zu bestimmen, siehe Gl. 3.26. Die Steigungsgeraden sind durch gestrichelte Linien dargestellt und mit entsprechenden Werten versehen. Abbildungen basierend auf [117].

sondere die Steilheit dieser Geraden lässt sich offensichtlich durch die Konzentration des Elektrolyten ändern. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits 1967 von Mehl publiziert [127], jedoch beobachtete Batenkov zusätzlich zu deren Bestätigung, dass bei Flußsäurekonzentrationen von 0.305 mol/l sowie 2.54 mol/l Teile der TAFEL - Auftragungen übereinander liegen, demnach unabhängig von der gestiegenen Flußsäurekonzentration sind [26]. Die Schlussfolgerung die daraus gezogen wird, ist dass gleichzeitig zwei Reaktionen stattfinden [26]. In Abhängigkeit des Bindungszustandes der Germaniumoberflächenatome und des vorliegenden Überpotentials folgen hieraus nach [26] verschiedene Möglichkeiten für eine Oxidation und eine etwaige anschließende Ablösung der Oberflächenatome. Liegt das Überpotential unterhalb von 0.15 V ($\eta < 0.5$ V) sowie bei Verwendung beliebiger Flußsäurekonzentrationen ist die anodische Auflösung der Germaniumoberflächenatome unmittelbar mit der Oxidation zu Ge(II) - Oxid verbunden [26]:



Liegt das Überpotential oberhalb von 0.15 V ($\eta > 0.5$ V) und beträgt die HF - Konzentration $\leq 5\%$ erfolgt die Oxidation zu Ge(IV) - Oxid [26]:



Schließlich existieren zwei Fälle an denen Flußsäuremoleküle bzw. Flußsäureionen tatsächlich an die Germaniumoberflächenatome binden und in Lösung übergehen [26]. Beide

Fälle gelten für Überpotentiale oberhalb von 0.15 V ($\eta > 0.5$ V) und Flusssäurekonzentrationen ≥ 45 %. Einerseits besteht die Möglichkeit das Germaniumatom nach der Oxidation entsprechend:



zu lösen [26]. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit ohne eine zuvor stattfindende Oxidation ein Oberflächenatom mittels Flusssäuremolekülen zu lösen [26]:



Die Bildung poröser Germaniumschichten, im Sinne von bspw. schwammartigen Schichten, welche nach einem Hochtemperaturprozess einerseits dazu führen, dass eine Epitaxievorlage entsteht und gleichzeitig auch eine Separationsschicht entstehen könnte, wird nur im Zusammenhang mit wässrigen Flusssäureelektrolyten hoher Konzentration beobachtet (≥ 45 wt. %) [26]. Somit muss davon ausgegangen werden, dass Gl. 3.36 einen entscheidenden Beitrag im Zusammenhang mit der Herstellung poröser Germaniumschichten leistet.

3.2.4 Poröse Germaniumschichten

Die in der Literatur veröffentlichten porösen Germaniumschichten unterscheiden sich zum Teil deutlich voneinander. So hat bspw. Flamaud *et al.* zwar wässrige Flußsäure als Elektrolyt benutzt, allerdings elektrochemisch geätzt ohne eine Wasserstoff-Passivierung der Germaniumoberflächenatome zu verwirklichen. Dennoch gelang es insbesondere an p-Typ Germaniumwafern schwammartige poröse Schichten zu erzeugen, siehe Abb. 3.5 a). Diese erwiesen sich jedoch als instabil und wurden während des Spülvorgangs abgelöst [28].

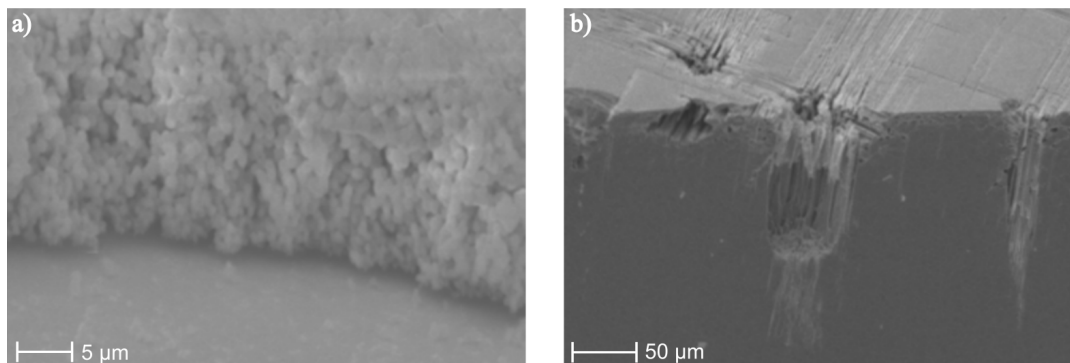


Abbildung 3.5: a) REM-Querschnittsbild einer porösen p-Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Flußsäure unter Zugabe von Ethanol. b) REM-Querschnittsbild einer porösen n-Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in reiner Flußsäure für 5 min bei einer Ätzstromdichte von 50 mA/cm^2 . Abbildungen entnommen aus [28].

Bei Verwendung von n-Typ Germaniumwafern und reinen Flußsäuren für die elektrochemischen Ätzexperimente wurden lokal Poren von mehreren zehn Mikrometern geätzt, vgl. Abb. 3.5 b). Homogene poröse Schichten wie in Abb. 3.5 a) konnten an n-Typ Germaniumwafern auch nicht unter einer Verdünnung der Flußsäure und zusätzlicher Verwendung von Ethanol als Benetzungsmittel beobachtet werden. Es bildeten sich weiterhin willkürlich verteilte und zum Teil lokal separierte sogenannte Etchpits. Diese hatten insbesondere auf (100) orientieren Proben die Form von inversen Pyramiden, ohne jeglichen Bezug zu schwammartigen Strukturen [28].

Im Jahre 2006 wurden von Fang *et al.* ähnliche Ergebnisse realisiert [110], jedoch wurden verschiedene Elektrolyte für deren Experimente benutzt. Abb. 3.6 a) & b) zeigt beispielhaft zwei in wässriger Salzsäure elektrochemisch hergestellte poröse Schichten unter Verwendung von n-Typ Germaniumwafern. Die zur Herstellung dieser Schichten notwendigen Versuchszeiten lagen teilweise bei mehreren 10 Stunden und zeigten anisotropisches Ätzverhalten in Abhängigkeit der gewählten Salzsäurekonzentration. In dieser Arbeit wurde jedoch an einigen Schichten die Wasserstoff-Passivierung der Germaniumoberflächenatome aufgegriffen um in diesem Zusammenhang mittels Durchflusseexperimenten an porösen Germaniummembranen die hydrophobe Wirkung zu demonstrieren [110]. Schließlich wandte Rojas erstmalig das bipolare elektrochemische Ätzen an p-Typ Germaniumwafern an und realisierte dadurch stabile und sogar mehrlagige poröse Schichten. Zunächst

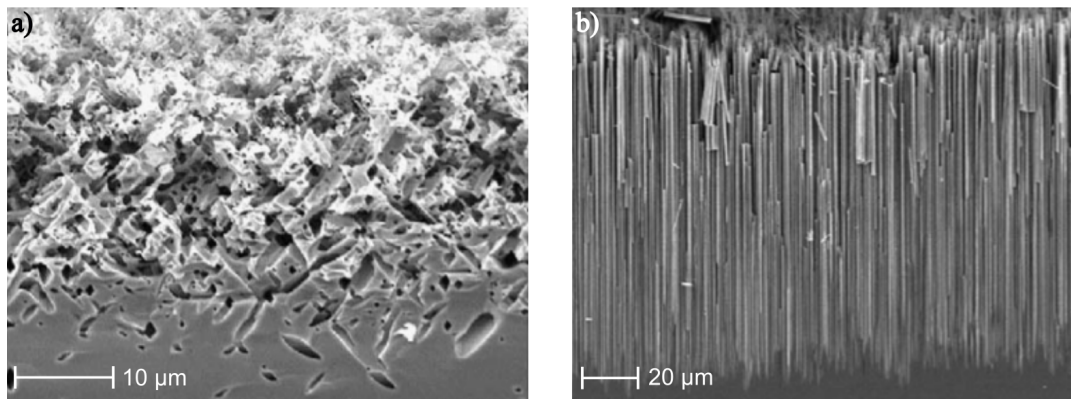


Abbildung 3.6: a) REM-Querschnittsbild einer porösen n - Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Salzsäure (10.7 wt. %) bei einer Temperatur von 14 °C für 1050 min. b) REM-Querschnittsbild einer porösen n - Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Salzsäure (2.7 wt. %) bei einer Temperatur von 14 °C für 1050 min. Abbildungen entnommen aus [110].

stellte dieser fest, dass eine Steigerung der Porosität auch beim elektrochemischen Ätzen möglich ist, siehe Abb. 3.7 a) und führte dies auf eine sinkende Flussäurekonzentration zurück. Diese Art der Versuche lagen allerdings jenseits von 20 Stunden. Mit der Einführung des bipolaren elektrochemischen Ätzens gelang es die Wasserstoff-Passivierung der Germaniumoberflächenatome auszunutzen und somit in kürzerer Zeit tiefer in den Festkörper zu ätzen aber trotzdem eine poröse Schicht beizubehalten. In diesem Sinne konnte durch das bipolare elektrochemische Ätzen eine dreilagige poröse Schicht verschiedener Porositäten hergestellt werden, siehe Abb. 3.7 b).

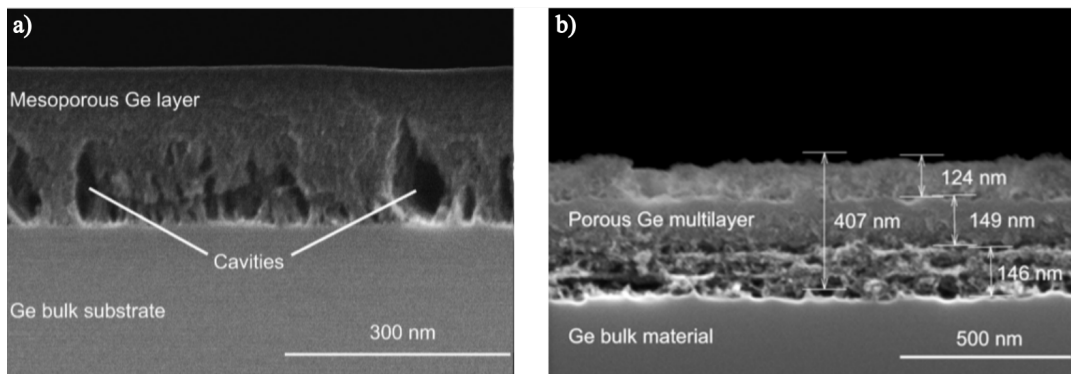


Abbildung 3.7: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Flussäure (50 wt. %). Die Versuchsdauer betrug 22 Stunden bei einer Ätzstromdichte von 0.5 mA/cm². b) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bipolar elektrochemisch geätzt, bestehend aus drei Teilschichten verschiedener Porositäten. Abbildungen entnommen aus [30, 31].

Schließlich befassten sich kurze Zeit später Tutashkonko *et al.* ebenfalls mit der Herstellung poröser Germaniumschichten in Flussäure-Elektrolyten [26, 33, 34]. Der Fokus dieser Arbeiten lag u. a. überwiegend auf der Interpretation der einzelnen Schritte während die

Germaniumelektrode als Anode bzw. Kathode verwendet wird, um so andererseits gezielt poröse Schichten herstellen zu können. So gelang es in diesen Arbeiten verschiedene Formen poröser Schichten nachzuweisen, deren Auftreten in Abhängigkeit der verwendeten Versuchsdauern sowie Stromdichten während die Germaniumelektrode als Anode bzw. Kathode fungiert, gesteuert werden kann. Tutashkonko *et al.* konnten den Nachweis erbringen, dass neben einer schwammartigen porösen Schicht noch zwei weitere dominante poröse Strukturen existieren. Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass diese gleichzeitig in einer porösen Schicht auftreten können. Abb. 3.8 a) - c) zeigt die von Tutashkonko *et al.* hergestellten porösen Strukturen. In Abb. 3.8 a) ist ein vergrößerter Ausschnitt

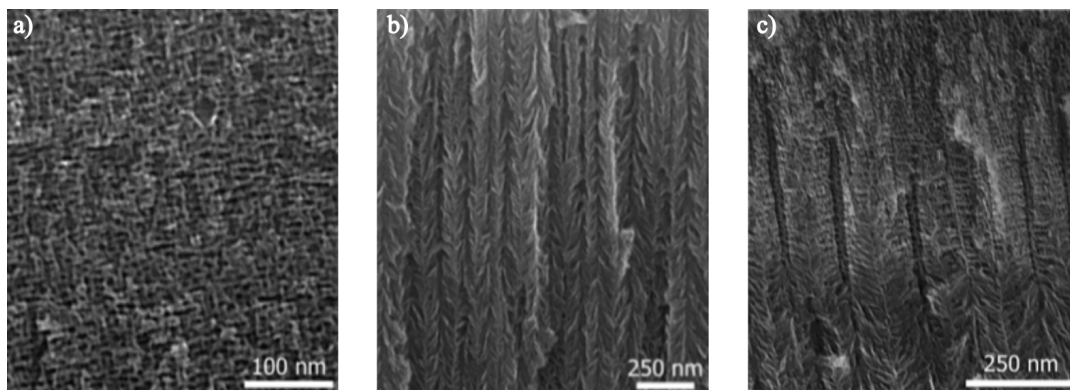


Abbildung 3.8: REM - Querschnittsbilder unterschiedlicher poröser Germaniumstrukturen elektrochemisch geätzt in wässriger Flussäure nach [26]. a) Schwammartige Struktur b) „Tannentypige“ - Struktur c) „Fischgrätenartige“ - Struktur. Abbildungen entnommen aus [26].

einer schwammartigen Schicht zu sehen, ähnlich denen in [28, 30]. Abb. 3.8 b) zeigt eine verästelte poröse Struktur, von Tutashkonko *et al.* als „Fishbone“ (Fischgrätenstruktur) bezeichnet. Eine zweite verästelte Struktur ist in Abb. 3.8 c) gezeigt und wurde von Tutashkonko *et al.* als „Pinetree“ (Tannenstruktur) benannt. Die beiden verästelten Strukturen unterscheiden sich insbesondere in dem Winkel, den die Seitenzweige zu der Bezugsebene ((100)-Ebene einnehmen). Die Arbeiten von Tutashkonko *et al.* zielten in ausgeprägter Form auf die Ermittlung eines Parameterraumes zu der Entstehung dieser drei verschiedenen Strukturen ab. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Ansätze zur Klärung der Entstehung dieser verschiedenen Strukturen verfolgt. Dabei wurde insbesondere bei gegebener Ätzpulsdauer, Gesamtprozessdauer, sowie Ätzstrom- und Passivierstromdichte die Passivierpulsdauer variiert. Aus diesen Experimenten ist das in Abb. 3.9 gezeigte Resultat hervorgegangen, welches u. a. die Koexistenz verschiedener poröser Strukturen aufzeigt. Weiterhin ist zu erkennen, dass alle porösen Strukturen in Abhängigkeit der Passivierpulsdauer bis zu einer bestimmten Schichttiefe separat auftreten können. Mit steigender Passivierpulsdauer verändert sich die Art schließlich vollständig zu der schwammartigen Struktur.

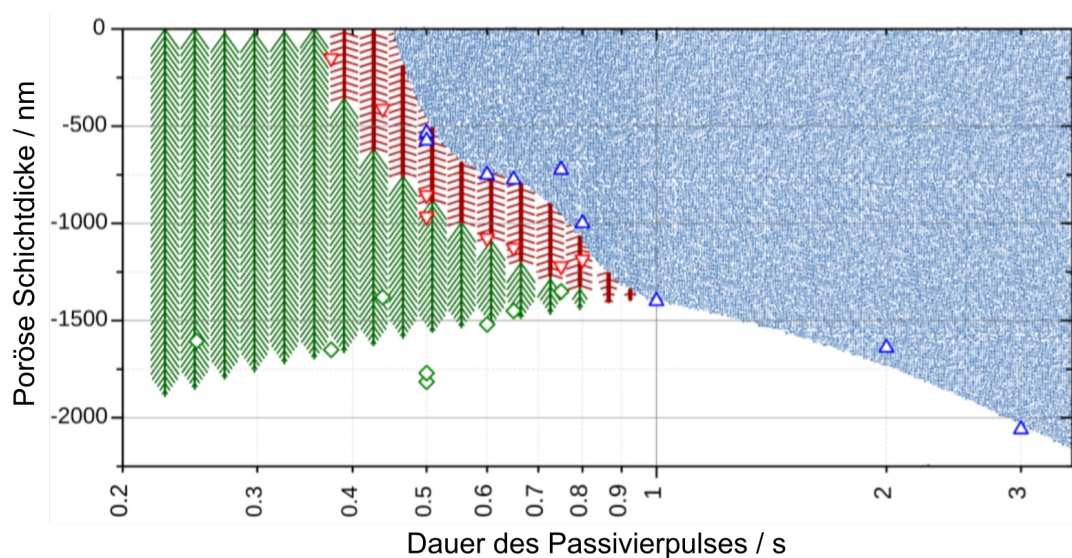


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung eines Parameterraumes für die Entstehung verästelter sowie schwammartiger poröser Strukturen unter der Anwendung bipolarer elektrochemischer Ätzexperimente an p-Typ Germanium. Gemessene Schichtdicken sind mittels Dreiecken und Vierecken gekennzeichnet. Die bipolaren elektrochemischen Ätzexperimente wurden in wässriger Flußsäure (49 wt. %) bei einer Gesamtprozesszeit von 2 Stunden durchgeführt. Die verwendeten Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$ und die Ätzpulsdauer $t_+ = 1 \text{ s}$. Abbildung entnommen aus [34].

Die Arbeiten von Tutashkonko *et al.* konzentrierten sich jedoch nicht auf die gezielte Herstellung unterschiedlicher Porositäten in verschiedenen Schichttiefen zur Herstellung potentieller Separationsschichten, sondern geben einen allgemeinen Überblick über das Vorkommen der Strukturen.

3.2.5 Tempern poröser Germaniumschichten

Das Tempern poröser Germaniumschichten unter Wasserstoffatmosphäre, die durch chemisches Ätzen hergestellt wurden, erfolgte zu Beginn des 21. Jahrhunderts. So wurden bspw. von Lomov *et al.* [128] n-Typ Ge-(111)-Wafer nach der Porosifikation und dem Tempern hinsichtlich der kristallinen Gitterqualität mittels XRD und hinsichtlich der Oberflächenmorphologie mittels AFM untersucht. Da der Fokus auf den XRD-Untersuchungen der kristallinen Gitterqualität lag und die Oberfläche nicht im Hinblick auf die heteropolare Epitaxie präpariert werden sollte, existieren von Lomov *et al.* diesbezüglich keine Einschätzungen. Der Einfluss des Porosifikations- bzw. des Annealingprozesses konnte jedoch eindeutig durch eine von Tälern und Gipfeln geprägte Oberflächenmorphologie bestätigt werden. Abb. 3.10 a) zeigt ein REM-Oberflächenbild bzw. Abb. 3.10 b) ein AFM-Oberflächenbild einer porosifizierten und unter Wasserstoffatmosphäre getemperten Ge-(111)-Oberfläche.

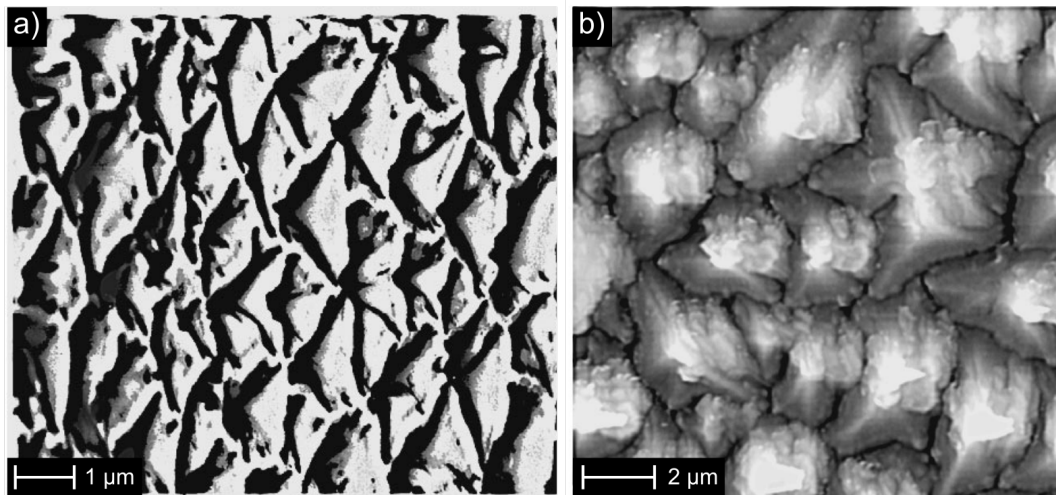


Abbildung 3.10: a) REM-Oberflächenbild bzw. b) AFM-Topographieaufnahme einer Ge-(111)-Probe nach dem Ätzen und Tempern unter Wasserstoffatmosphäre. Abbildungen entnommen aus [128].

Diesbezüglich ähnliche Untersuchungen wurden 2010 von Rojas *et al.* unternommen [30]. Zu den Oberflächenpräparationsschritten der verwendeten Germaniumwafer wurden von Rojas *et al.* zwar keine Informationen gegeben, die Oberflächenrauigkeit eines nicht prozessierten Wafers wurde jedoch mit (0.31 ± 10) nm angegeben. Abb. 3.11 a) zeigt die zur Berechnung der Rauigkeit verwendete AFM-Topographieaufnahme. Nach der Durchführung eines Ätzexperiments in wässriger Flusssäure konnte ein Anstieg der Rauigkeit bestätigt werden, siehe Abb. 3.11 b). Rojas *et al.* geben Rauigkeiten im Bereich von ≈ 3.5 nm an. Nach dem Tempern wurden Rauigkeiten von ≈ 7.9 nm bestimmt, vgl. Abb. 3.11 c). Trotz des signifikanten Anstiegs in der Rauigkeit, konnte [30] mittels μ -Raman-Spektroskopie keine Änderung der Kristallstruktur nach dem Ätzen bzw. Tempern festgestellt werden.

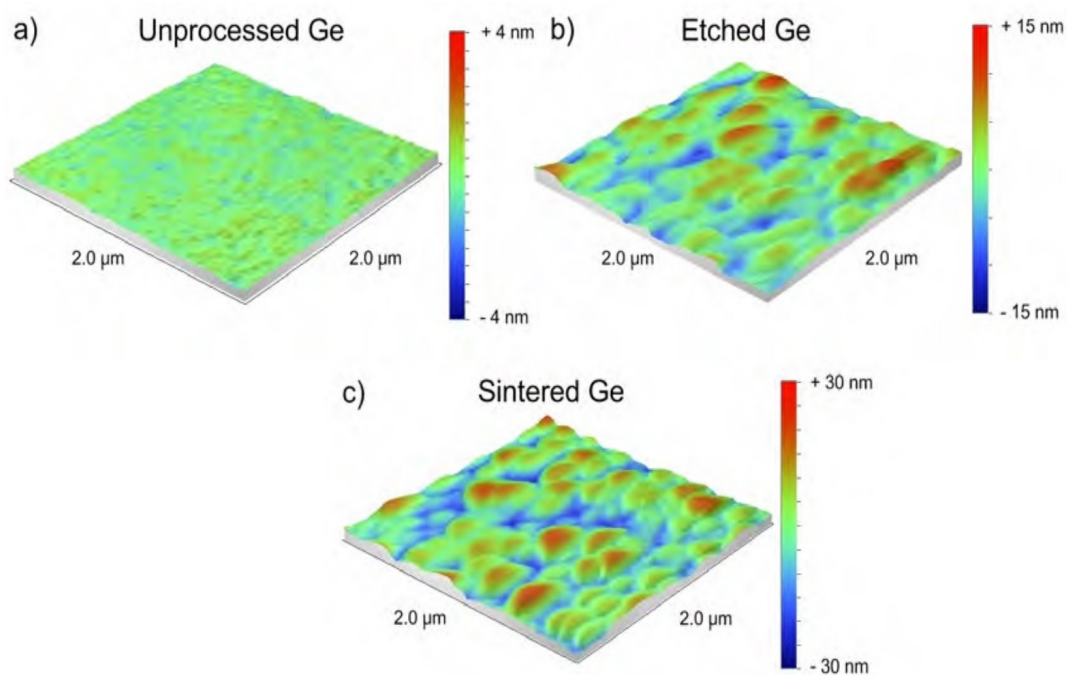


Abbildung 3.11: AFM-3D-Topographieaufnahmen einer Ge-(100)-Oberfläche. a) Unprozessierte Ge-Probe. b) In wässriger Flußsäure geätzte Ge-Probe. c) In wässriger Flußsäure geätzte und anschließend getemperte Ge-Probe. Abbildung entnommen aus [30].

Die von Rojas *et al.* durchgeführten Annealingexperimente zeigten weiterhin, dass die nach dem Tempern vorliegende Oberflächentopographie erheblichen Einfluss auf das Wachstum heteropolarer Strukturen (GaInAs & GaInP) und deren Qualität hat [30].

Ablösbarkeit poröser Germaniumschichten

Eine wichtige Zielsetzung für die Herstellung poröser Germaniumschichten ist deren Ablösbarkeit nach dem Tempern. In den Arbeiten von Boucherif *et al.* konnte anhand einer aus schwammartigen Strukturen verschiedener Porosität bestehender Schicht gezeigt werden, dass die Abtrennung einer porösen Germaniumschicht nach einem Annealingprozess auf Flächen von $\approx (150 \times 20) \mu\text{m}^2$ möglich ist, Epitaxieexperimente oder die Untersuchung der Rauigkeiten wurden an diesen Schichten jedoch nicht durchgeführt [35]. Abb. 3.12 a) zeigt eine poröse Germaniumschicht bestehend aus zwei Regionen unterschiedlicher Porosität. Diese zwei Regionen sind in Abb. 3.12 b) & c) vergrößert dargestellt. Vermutlich existiert über der niedrigporösen Region zusätzlich eine hochporöse Region, die in den Arbeiten von Boucherif *et al.* nicht näher beschrieben wird.

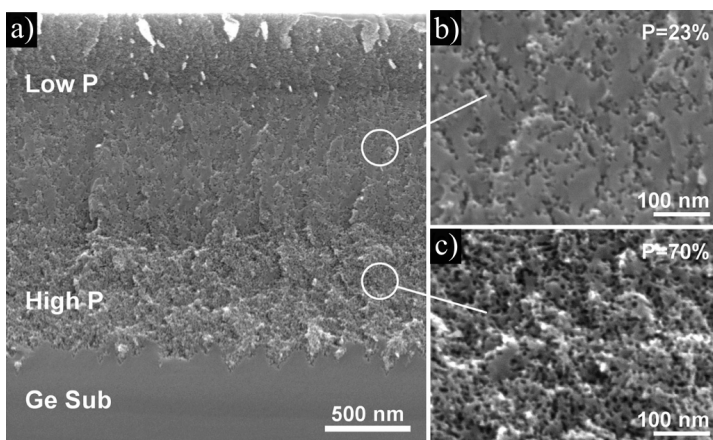


Abbildung 3.12: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur bestehend aus einer hochporösen (High P) und einer niedrigporösen (Low P) Region. b) & c) Vergrößerte Bereiche aus a) mit Angabe der Porosität P . Abbildungen entnommen aus [35].

Das Tempern der in Abb. 3.12 a) gezeigten Schicht bei 700°C unter Wasserstoffatmosphäre konnte den Nachweis erbringen, dass poröse Germaniumschichten auf Flächen jenseits von einigen Mikrometern ablösbar sind, siehe Abb. 3.13 a).

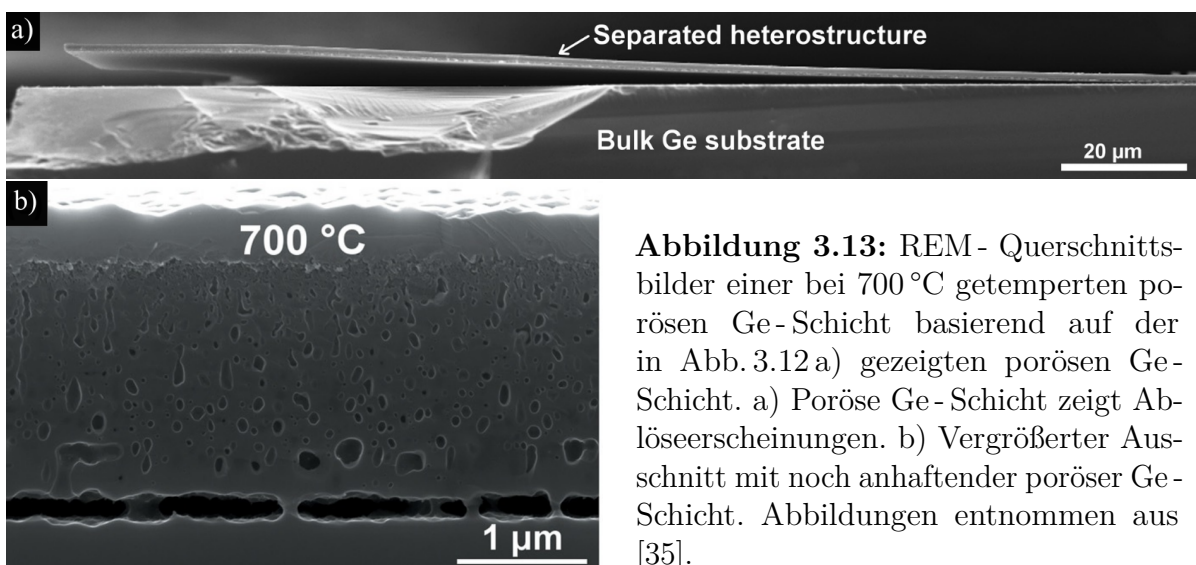


Abbildung 3.13: REM-Querschnittsbilder einer bei 700°C getemperten porösen Ge-Schicht basierend auf der in Abb. 3.12 a) gezeigten porösen Ge-Schicht. a) Poröse Ge-Schicht zeigt Ablöseerscheinungen. b) Vergrößerter Ausschnitt mit noch anhaftender poröser Ge-Schicht. Abbildungen entnommen aus [35].

Insbesondere die Morphologie der in Abb. 3.13 b) gezeigten porösen Ge- Schicht mit Gipfel- zu- Tal Abständen von über $100\ \mu\text{m}$ lässt nicht nur den Schluss zu, dass tatsächlich eine zweite hochporöse Schicht existiert haben könnte. Bezug nehmend zu den Erkenntnissen von Rojas *et al.* stellt diese Rauigkeit zusätzlich keine hinreichend gute Basis für das Wachstum heteropolarer Schichten dar.

Ausführlichere Untersuchungen, insbesondere des Annealingverhaltens einzelner verschieden poröser verästelter Strukturen („Fischgräten“ & „Tannen“) und als Teil mehrlagiger poröser Schichten haben im Laufe der Zeit nicht stattgefunden. Ein hinreichend gutes Wachstum heteropolarer Strukturen auf getemperten porösen Ge- Schichten mit anschließender Ablösung, konnte ausschließlich durch die Verwendung von Nanoprägelithographie (NIL) und anschließendem reaktiven Ionenätzen (RIE) erreicht werden [129]. Durch die Verwendung eines Nanostempels und eines auf der Substratoberfläche aufgetragenen Polymers können bspw. unter UV- Bestrahlung in diesem Fall prädestinierte „Ätzgruben“ hergestellt werden [130], siehe Einschub in Abb. 3.14 a). Diese „Ätzgruben“ können in einem Sputteranlagen- ähnlichen Planarreaktor gezielt normal zur Probenoberfläche geätzt werden [131], vgl. Abb. 3.14 a) - c). Die Qualität der Kristallstruktur wurde von Park *et al.* mittels hochauflösender Transmissionelektronenmikroskopie (HR- TEM) nachgewiesen [129].

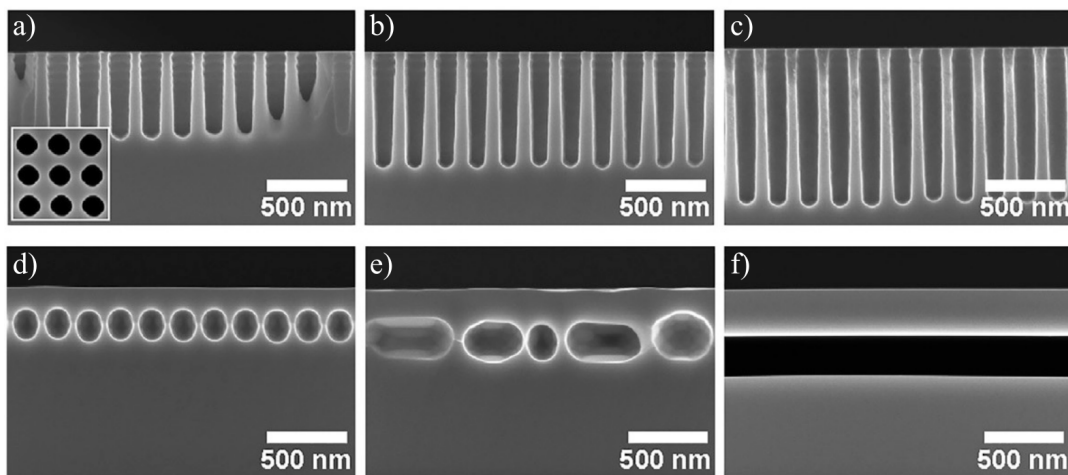


Abbildung 3.14: REM- Querschnittsbilder poröser Ge- Schichten. a) - c) Poröse Ge- Schichten mit verschieden langen Poren und in a) zusätzlich ein REM- Oberflächenbild der Porenanordnung. d) - f) zu a) - c) korrespondierende bei $730\ ^\circ\text{C}$ für 60 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperte Ge- Schichten. Abbildungen entnommen aus [129].

Das Tempern bei $730\ ^\circ\text{C}$ für 60 min unter Wasserstoffatmosphäre führte in Abhängigkeit der geätzten Porentiefe zur Entstehung verschieden großer Kavitäten lateral zur Probenoberfläche, siehe Abb. 3.14 d) - f).

4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten experimentellen Grundlagen vorgestellt. Zunächst wird in Kap. 4.1 einerseits auf die verwendeten mikroskopischen und spektroskopischen Apparaturen und deren Funktionsweise eingegangen. Andererseits wird erläutert welche Versuchsparameter im Zusammenhang mit den vorgestellten Charakterisierungsmethoden verwendet wurden, um die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu generieren. Sodann erfolgt im Kap. 4.2 - Materialien - die Benennung sämtlicher für die Versuchsdurchführung notwendiger Materialien bzw. Chemikalien. Die Beschreibung zur Durchführung der Probenpräparation für den Ätz- bzw. Annealingprozess erfolgt in Kap. 4.3.1. Darauf folgt in Kap. 4.3.2 die Beschreibung der Probenpräparation zur Durchführung der Focussed Ion Beam Milling Experimente. Der an ausgewählten porösen Germaniumproben durchgeführte Einbett- und Schleifvorgang wird in Kap. 4.3.3 besprochen. Kapitel 4.4 befasst sich mit der Bildanalyse. Es wird ein Überblick über die Fast Fourier Transformation und die zur Auswertung der untersuchten Verteilungen zugrunde gelegten Merkmale gegeben. Zusätzlich werden die statistischen Maßzahlen benannt. Schließlich erfolgt die Beschreibung des für die elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Versuchsaufbaus in Kap. 4.5.1 bzw. der für die Annealingexperimente verwendete Versuchsaufbau in Kap. 4.5.2.

4.1 Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung

Im folgenden wird auf die verwendeten mikroskopischen- sowie spektroskopischen Charakterisierungsmethoden eingegangen. Darüber hinaus wird insbesondere Bezug zu den konkreten Versuchsdurchführungen genommen, sowie alle relevanten Versuchsparameter genannt.

4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie - REM

Ein wesentlicher Bestandteil der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen basiert auf Querschnittsbildern poröser Schichten, aufgenommen mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Speziell wurden hierfür die Zeiss Auriga[®] Modular CrossBeam[®] Workstation und das Hitachi SU-70 SEM verwendet. Die Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops basiert auf den Arbeiten von Ruska zum Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [132] und den Arbeiten von Ardenne zum Elektronen-Rasterelektronenmikroskop [133, 134]. Der schematische Aufbau eines Elektronenmikroskops ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die aus einer Elektronenquelle stammenden Primärelektronen werden mittels des Beschusses einer (elektr. leitfähigen) Probe dazu verwendet, um Sekundär- und Rückstreuelektronen zu erzeugen. Die Erzeugung dieser Elektronen findet innerhalb eines Wechselwirkungsvolumens statt, welches wegen seiner Form auch als Anregungsbirne bezeichnet wird [134]. Außer der Entstehung der Sekundär- und Rückstreuelektronen kommt es zu weiteren Anregungen, siehe hierzu [135]. Um orts aufgelöste Aufnahmen

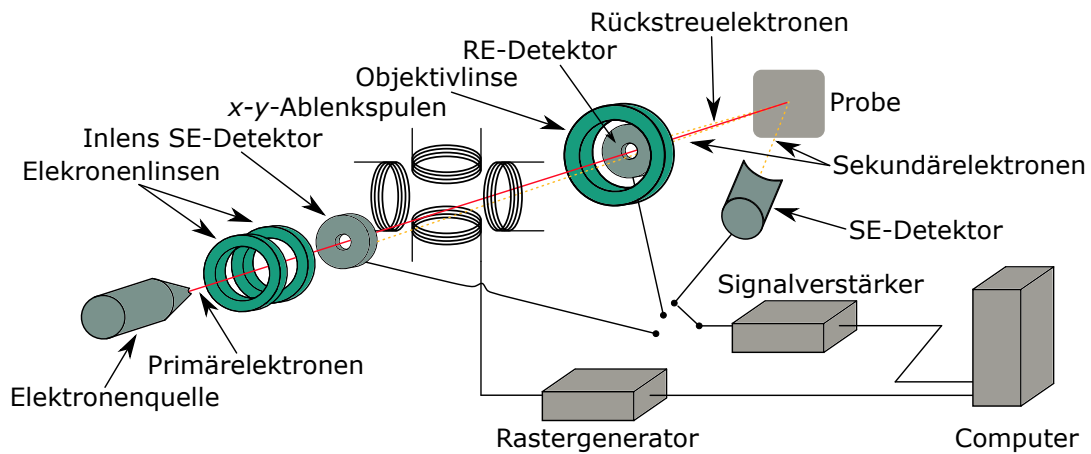


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zum Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Der in der Elektronenquelle erzeugte Primärelektronenstrahl ist in rot dargestellt. Die für die Auswertung verwendeten Sekundär- (SE) und Rückstreuerelektronen (RE) werden entlang der orange gestrichelten Linie zu den Detektoren beschleunigt. Abbildung basierend auf [134].

von Strukturen, deren Ausmaße im Nanometerbereich liegen, auflösen zu können, bedarf es einerseits eines fokussierten Elektronenstrahls mit einem Durchmesser $< 1 \text{ nm}$ [134]. Andererseits muss der Elektronenstrahl in einer definierten Art über die zu untersuchende Probe geführt werden (Rastern). Um beide Kriterien erfüllen zu können beinhaltet die sogenannte Elektronenkanone neben den zum Fokussieren verwendeten Elektronenlinsen auch Rasterspulenpaare zur Änderung der x - y -Position des Elektronenstrahls. Üblicherweise werden drei Arten von Elektronendetektoren verwendet. Der Rückstreuerelektronen-Detektor und der InLens-Sekundärelektronen-Detektor befinden sich innerhalb der Elektronenkanone. Der Sekundärelektronendetektor befindet sich außerhalb der Elektronenkanone. In den verwendeten Detektoren werden zunächst Photonen generiert, die dann in Sekundärelektronenvervielfachern verstärkt werden [136]. Dabei handelt es sich um die sogenannten EVERHART-THORNLEY-Detektoren [135]. Die in dieser Arbeit erzeugten REM-Bilder wurden an beiden verwendeten Elektronenmikroskopen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen. Die Proben wurden unmittelbar vor der Versuchsdurchführung gebrochen und vor dem Einbau in die Probenkammer mittels einer Stickstoffkanone unter einem Druck von 6 bar gereinigt. Der Arbeitsabstand der Probenoberfläche in Bezug zur Elektronenkanone betrug hierbei zwischen 3 mm - 7 mm . Der Durchmesser der verwendeten Aperturblende betrug 30 mm . Zur Emission der Primärelektronen wird beim Zeiss Auriga[®] Rasterelektronenmikroskop sowie beim Hitachi SU-70 Rasterelektronenmikroskop die Feldemission verwendet. Da es sich bei den untersuchten Proben um kristalline Germaniumwafer handelt, wurden für die Auswertung ausschließlich die vom InLens-Detektor erfassten Sekundärelektronen verwendet.

4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie gehört zu den Methoden der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und lässt sich auf die Arbeiten von Castaing zurückführen [134]. Durch den Beschuss einer Probe mittels Elektronen, siehe Abb. 4.1.2 a), kann in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung eine ausreichende Menge an kinetischer Energie an die Elektronen der Probenatome übertragen werden, sodass diese dem COULOMB-Potential des Atomkerns entfliehen können [137]. Die in dieser Arbeit verwendete

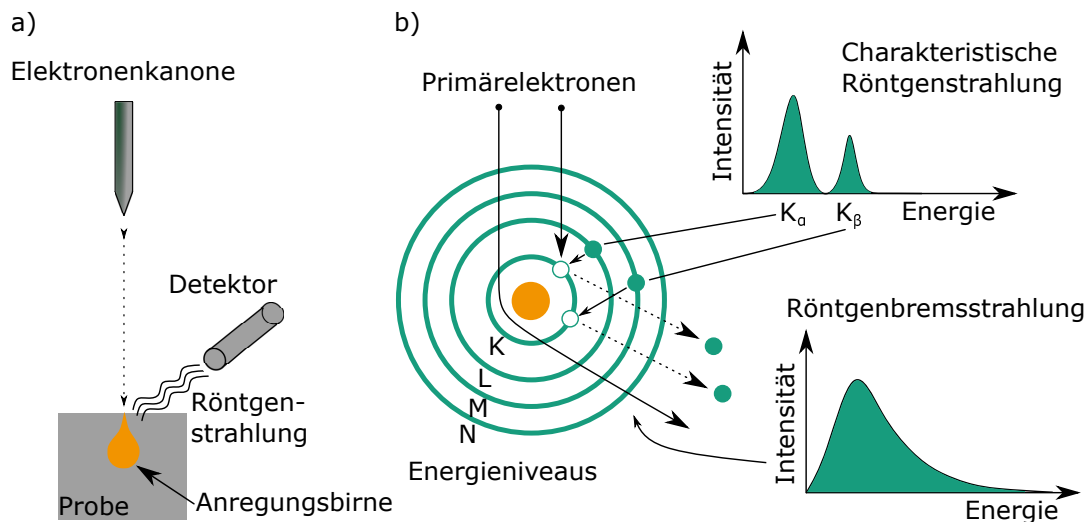


Abbildung 4.2: a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Die im Detektor detektierten Röntgenquanten werden in einem Vorverstärker zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren verwendet und anschließend in einem Vielkanalanalysator gezählt [134] (Vorverstärker und Vielkanalanalysator sind nicht gezeigt). b) Schematische Darstellung zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung durch den Beschuss eines Atoms mit Primärelektronen. Der Atomkern ist hierbei in orange dargestellt und die Energieniveaus in türkis. Abbildung basierend auf [134].

Beschleunigungsspannung zur Durchführung der Experimente beträgt 10 kV. Je nach Elektronenschale unterscheidet sich die Ionisierungsenergie und nimmt mit kleinerem Abstand der Elektronenschalen zum Atomkern zu. Wird ein Atom mit n ($n \geq 2 : n \in \mathbb{N}$) Elektronenschalen in einer Art ionisiert, dass ein Elektron aus den Schalen $1, \dots, n-1$ das COULOMB-Potential des Atomkerns verlässt, kann Elektron aus einer höherenergetischen Schale die entstandene Leerstelle besetzen [134]. Die Energiedifferenz der beteiligten Elektronenschalen kann hierbei in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert werden. Die Energiedifferenz ist charakteristisch für jedes Element und ergibt sich aus dem MOSELEY'schen Gesetz [138]. Die Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung sowie der Bremsstrahlung nach dem Elektronenbeschuss eines Atoms ist in Abb. 4.1.2 b) dargestellt. Üblicherweise ist der für die energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendete Detektor Bestandteil eines Rasterelektronenmikroskops, sodass die verwendete Elektronenquelle für beide Versuchsarten die Gleiche ist, siehe Kap. 4.1.1 Abb. 4.1.1.

Darüber hinaus bietet die energiedispersive Röntgenspektroskopie die Möglichkeit die Konzentration von Elementen zu bestimmen falls Proben, bestehend aus mehreren Elementen, zur Untersuchung vorliegen [134]. Der Aufbau dieser Messmethode ist lediglich eine Erweiterung des Elektronenmikroskops durch die Verwendung eines zusätzlichen Detektors. Für die Durchführung der Experimente wurde das energiedispersive QUANTAX-Mikroanalyse-System von Bruker verwendet. Bei dem verwendeten energiedispersiven Röntgendetektor handelt es sich um einen Siliciumdrift-detektor (SDD) der den Namen XFlasch[®] Detektor 6160 trägt und zur Detektion der Photonen einen Halbleiterkristall verwendet. Die Rauschfilterung erfolgt mittels eines Impulsformers. Der Detektor ist Bestandteil der Zeiss Auriga[®] Modular CrossBeam[®] Workstation. Als Elektronenquelle wird die Elektronenkanone des Zeiss Auriga[®] Elektronenmikroskops verwendet. Bei einem Arbeitsabstand von ≈ 5.4 mm der zu untersuchenden Probe zur Elektronenkanone, erfolgt auf Basis des durch das Zeiss Auriga[®] Elektronenmikroskop erzeugten REM-Bildes, die Auswahl des zu „beschiessenden“ Bereichs. Dies geschieht mittels der SmartSEM[®] Operationg Software for Crossbeam[®] Workstations. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch die von Bruker bereitgestellte ESPRIT-Software.

4.1.3 Rasterkraftmikroskopie - AFM

Um quantitative Aussagen über die Rauigkeit oder Morphologie einer Oberfläche machen zu können, wird üblicherweise das Rasterkraftmikroskop verwendet. Dieses Untersuchungsverfahren wurde 1985 von Binnig *et al.* entwickelt [139]. Für die Abbildung der Probenoberfläche werden in Abhängigkeit des Arbeitsmodus entweder die aus der Überlappung der Orbitale resultierenden und abstoßenden Kräfte oder die aus der van-der-Waals-Wechselwirkung resultierenden und anziehenden Kräfte ausgenutzt [134]. Um die Kraftwirkung quantitativ zu erfassen wird ein Cantilever verwendet, dessen Oberseite von einem Laserstrahl beleuchtet wird und die entsprechend der wirkenden Kraft stattfindende Verbiegung mit Hilfe eines positionsempfindlichen Photodetektors aus der Position des reflektierten und auftreffenden Lichts ermittelt wird. Auf der Unterseite des Cantilevers befindet sich der Tip, eine pyramidenförmige Nadel deren Durchmesser der Spitze $< 1 \mu\text{m}$ beträgt. Die zwei Betriebsmodi werden als „Non-Contact-Mode“ bzw. „Contact-Mode“ bezeichnet, wobei im „Contact-Mode“ weiterhin zwischen dem „constant force Modus“, dem „constant-height-Modus“ und dem „tapping-Modus“ unterschieden werden kann [140, 141]. Die Bezeichnung ergibt sich aus dem Abstand des Tip zur Probe. Aus Abb. 4.3 a) wird ersichtlich in welchem Betriebsmodus die wirkende Kraft attraktiv oder repulsiv ist. Abb. 4.3 b) zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterkraftmikroskopaufbaus.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskop handelt es sich um ein Park XE-100. Die Proben werden im Falle von vollständigen 4" - Wafern mittels eines Vakuums am Probenstisch fixiert. Im Falle von Wafer-Stückchen werden diese mit Hilfe von UV Dicing Tape an einem 4" - Dummy - Wafer befestigt, welcher durch ein Vakuum am Probenstisch fixiert ist. Alle Messungen fanden unter Verwendung von Tap300 Aluminum Reflective Coating Cantilevern des Herstellers BudgetSensors im Non-Contact-Mode

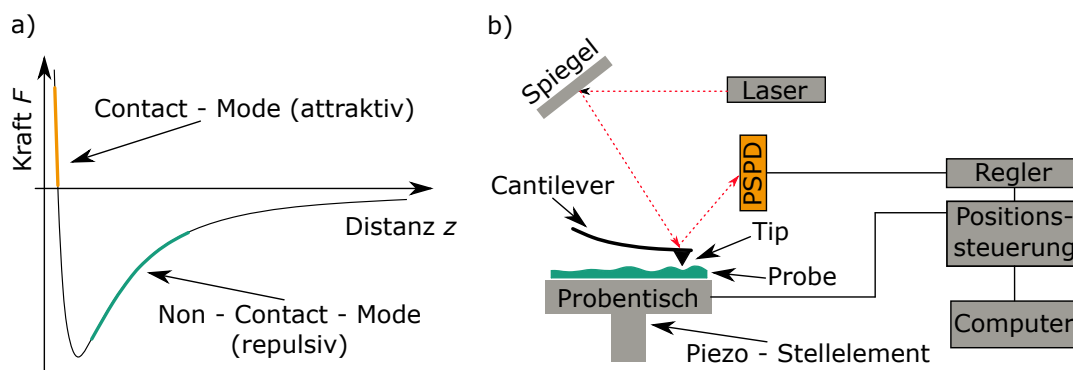


Abbildung 4.3: a) Verdeutlichung der Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops anhand der wirkenden Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes z zur Probenoberfläche. Das in orange dargestellte Intervall bezieht sich auf den Contact-Mode und das in türkis dargestellte Intervall bezieht sich auf den Non-Contact-Mode. b) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Der positionsempfindliche Photodetektor ist mit PSPD benannt. Abbildung basierend auf [134].

statt. Der Durchmesser des Tip beträgt < 10 nm bei einer Höhe von $(17 \pm 2) \mu\text{m}$. Die Federkonstante beträgt $k = 40$ N/m und die Eigenfrequenz des Cantilevers liegt bei $f_0 = 300$ kHz.

4.2 Materialien

Germanium

Die in dieser Arbeit für sämtliche Ätzexperimente verwendeten Germaniumproben liegen in Form von einseitig CM-polierten (CMP - Chemical Mechanical Polished) kristallinen Germaniumwafern des Herstellers UMICORE vor. Die CM-polierte Waferoberfläche der Germaniumwafer wird durch die (100) - Ebene beschrieben, die eine Neigung von 6° zu der nächsten $\{111\}$ - Ebene besitzt. Die Wafer werden aus einem mittels des CZOCHRALSKI-Verfahrens hergestellten Ingots gesägt [142] und besitzen einen Durchmesser von 4". Der Germaniumkristall ist Gallium-dotiert und besitzt einen spezifischen Widerstand von $\rho = 10 \text{ m}\Omega\text{cm} - 20 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Dies entspricht einer Dotierung von $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3 - 2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ Galliumatomen. Des Weiteren ist die Oberfläche mit einem einheitlichen Oxid bedeckt (GeO_2). Der Hersteller verpackt die Wafer unter Stickstoffatmosphäre.

Flusssäure & Ethanol

Die verwendete Flusssäure ist von Honeywell hergestellt und besitzt eine Konzentration von 50 wt. % und trägt den Namen VLSI PURANAL[®]. Ebenfalls von Honeywell hergestellt ist das als Benetzungsmittel dienende Ethanol absolut MOS PURANAL[®] ≥ 99.8 % der Teilchenklasse 0.

Polystyrol

Der für sämtliche Infiltrationsexperimente von porösen Schichten verwendete Polymer ist Polystyrol. Jenes Polystyrol ist vom Hersteller PSS GmbH. Das Zahlenmittel der Molmasse des verwendeten Polystyrols beträgt $\bar{M}_n \approx 214000$ g/mol bzw. das Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w \approx 226000$ g/mol. Hieraus ergibt sich ein Polydispersitätsindex von $PDI \approx 1.06$.

Kalteinbettmittel

Für sämtliche Einbettexperimente wurde ein schnellhärtendes 2-Komponenten Einbettmittel auf Basis von Methylmethacrylat des Herstellers Kulzer verwendet, welches den kommerziellen Namen Technovit® 5071 trägt. Zum Auflösen des Technovit® 5071 Pulvers wird das ebenfalls von Kulzer hergestellte Technovit® Universal Liquid verwendet.

Feinstpolitursuspensionen

Der Schleifvorgang sämtlicher in Technovit® 5071 eingebetteter Proben erfolgt mittels drei Poliersuspensionen. Zunächst werden die von Bühler hergestellten MetaDI™ Supreme Polycrystalline Diamond Suspensions $9\ \mu\text{m}$ & $3\ \mu\text{m}$ verwendet. Die anschließende Feinpolitur erfolgt durch die ebenfalls von Bühler hergestellte MasterMet™ 2 Non Crystallizing Colloidal Silicon Polishing Suspension.

Toluol

Das zum Lösen des Polystyrols bzw. des ausgehärteten Technovit® 5071 Einbettmittels verwendete Toluol 99+ % extra pure wurde von ACROS ORGANICS hergestellt.

Molekularer Wasserstoff H₂

Die durchgeführten Hochtemperaturprozesse an porosifizierten Germaniumproben finden unter molekularer Wasserstoffatmosphäre statt. Der hierfür notwendige Wasserstoff wird vom Hersteller Linde bereitgestellt. Der Reinheitsgrad des molekularen Wasserstoffs wird durch die Angabe des Wasseranteils charakterisiert und liegt bei Anlieferung durch den Hersteller bei $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ % H₂O. Anschließend wird der Feuchtigkeitsgrad mittels eines Specs H₂ SAES Microtorr MC9000-902FV Purifiers auf einen Anteil von $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ % H₂O gesenkt.

4.3 Probenpräparation

Die durchgeführten Versuche lassen sich in drei Gruppen einteilen, die eine sorgfältige Probenpräparation erfordern. Im Folgenden wird erläutert welche Verfahrensschritte notwendig sind, damit die Proben in einem für die Versuchsdurchführungen bestmöglichen Ausgangszustand vorliegen.

4.3.1 Ätzprozess & Annealingprozess

Für die Durchführung der Ätzexperimente werden die Germaniumwafer, wie vom Hersteller geliefert, ausgepackt und für die Experimente in die AMMT-Ätzkammer (vgl. Kap. 4.5.1) eingebracht. Anschließend werden die Germaniumwafer in einer wässrigen Flusssäurelösung (50 wt. %) entsprechend der verwendeten Parameter geätzt. Zusätzlich wird als Benetzungsmittel Ethanol verwendet. Das Mischungsverhältnis der wässrigen Flusssäure zum Ethanol beträgt 5:1.

Die Durchführung der Annealingexperimente findet in zwei unterschiedlichen RTCVD-Öfen statt (vgl. Kap. 4.5.2), sodass die Germaniumwafer unter Umständen gebrochen werden müssen. Das Annealing der Wafer im RTCVD 160-Ofen erfordert keine Brechung der Wafer, sodass diese vollständig prozessiert werden können. Der Vorteil liegt darin, dass die Verunreinigung der Wafer durch zusätzliche Handling-Prozesse minimiert wird. Der Nachteil liegt in der Prozessierung von lediglich zwei Proben pro Annealingversuch. Ein Annealing im RTCVD 100-Ofen erfordert das Brechen der Germaniumwafer in $\approx 2 \times 7 \text{ cm}^2$ Stücke und ermöglicht die Prozessierung von bis zu 5 Proben gleichzeitig. Von Nachteil sind jedoch Einflüsse unsauberer Brechkanten oder die Zerstörung der porösen Schichten oder der Wafer während des Brechvorgangs. In jedem Fall erfolgt der Brechvorgang in einem Winkel von 45° zum Flat. Dies entspricht einem Bruch entlang der $\{110\}$ -Ebenen.

4.3.2 Focussed Ion Beam Milling

Diese Präparationsmethode ermöglicht es gezielt Schichten der zu untersuchenden Probe abzutragen und ist üblicherweise mit einem Rasterelektronenmikroskop kombiniert. Dies geschieht indem beschleunigte Galliumkationen ihre kinetische Energie an die sich im Gitter befindenden Atome abgeben [143]. Die für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendeten Galliumkationen werden in der *Cobra Ga FIB Säule* des Herstellers Orsay Physics erzeugt. Diese ist in einem Winkel von 54° in Bezug zur Elektronenkanone der Zeiss Auriga[®] Modular CrossBeam[®] Workstation angeordnet und befindet sich somit in der Probenkammer. Die Ansteuerung der FIB-Säule erfolgt mittels der SmartSEM[®] Operationg Software for Crossbeam[®] Workstations. Die durch den Galliumkationen-Beschuss der Probe emittierten Sekundärelektronen werden vom Inlens Detektor der Elektronenkanone erfasst und somit ebenfalls mit Hilfe der SmartSEM[®] Operationg Software for Crossbeam[®] Workstations ausgewertet. In Abhängigkeit der benutzten Beschleunigungsspannung und des Ionenstroms, welche bei den durchgeführten Experimenten bei 6 kV & 30 kV bzw. bei 1 pA & 5 pA liegen, kann es u. a. jedoch zu einem sogenannten Curtaining-Effekt kommen [144]. Hierdurch kann einerseits eine bereits an der Oberfläche vorliegende oder andererseits durch den Milling Prozess entstehende Rauigkeit die tatsächlich vorliegende Struktur der zu untersuchenden Probe verfälschen [145]. Dieser Effekt äußert sich in einer Vorhang-ähnlichen Form der untersuchten Probe. Um einerseits den Einfluss des Curtaining-Effekts während der Probenpräparation zu reduzieren, sowie eine Nachverfolgung der einzelnen Poren innerhalb der porösen Schicht zu ermöglichen, werden die Atomlagen lateral zur Waferoberfläche abgetragen. Entsprechend der schematischen Darstellung in Abb. 4.4 erfolgen alle in dieser Arbeit durchgeführten FIB-Milling Experimente. Die Ausgangssituation beschreibt die schematische Darstellung eines porösen Germaniumwafers in Abb. 4.4 a).

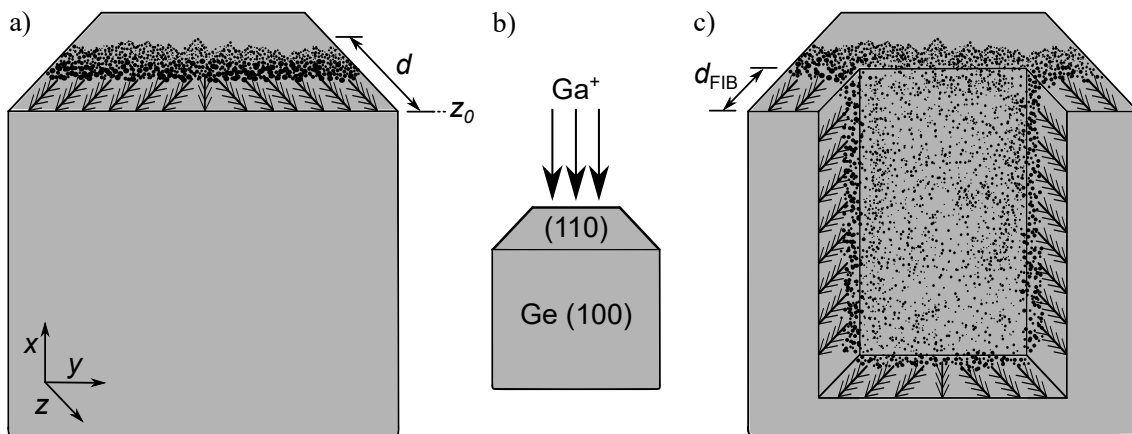


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines porosifizierten Germaniumwafers
 a) Nach einem Ätzexperiment. b) Während eines FIB-Milling Experiments. Die Galliumkationen (Ga^+) treffen auf die (110)-Ebene. c) Nach einem FIB-Milling Experiment. Weiterhin bezeichnet d die poröse Gesamtschichtdicke bzw. -tiefe, z_0 markiert den Beginn der porösen Schicht entlang der z -Achse, sowie d_{FIB} die Schichttiefe bis zu der abgetragen wurde.

Die Galliumkationen treffen auf die (110)-Ebene, sodass es zu einem Abtrag entlang der (100)-Ebene kommt, vgl. Abb. 4.4 b). Nach der Abtragung einer ausgewählten Schichtdicke wird ein REM-Oberflächenbild aufgenommen. Dieser Vorgang schreitet vor bis die gewünschte Schichttiefe erreicht ist, siehe Abb. 4.4 c). Eine Korrektur der Probendrift durch die Ansteuersoftware während der Versuchsdurchführung erfolgte nicht. Die Ausrichtung der einzelnen REM-Oberflächenbilder wird mittels der Software *Dragonfly*TM durchgeführt, indem hierfür der SSD-Algorithmus (sum of squared differences) verwendet wird.

4.3.3 Kunststoffeinbettung, Schleifvorgang & Argonsputtern

Ein wichtiger Bestandteil der Untersuchung von REM-Bildern, siehe Kap. 5, basiert auf der Einbettung poröser Germaniumschichten in Kunststoff mittels eines Kalteinbettvorgangs mit anschließendem Schleif- sowie Sputtervorgang. Zunächst werden poröse Germaniumproben auf eine Größe von $\approx 1 \times 2 \text{ cm}^2$ gebrochen und anschließend mittels einer Kunststoffklammer fixiert. Zusätzlich werden in einigen Experimenten zwischen der Klammer und der Germaniumprobe Siliziumwaferstücke eingebracht. Die Siliziumwaferstücke sollen hierbei zusätzlich Stabilität gewährleisten. Darauf folgt der Einbettvorgang, welcher mittels Technovit® 5071 und Technovit® Universal Liquid erfolgt. Nachdem der Kunststoff ausgehärtet ist erfolgt ein Schleifvorgang der ganzen Fläche des Probenkörpers. Der Schleifvorgang wird mit Hilfe des Schleifgeräts *Bühler PlanarMet™ 300* ausgeführt und beinhaltet drei Schleifstufen. Diese zeichnen sich durch eine Verwendung unterschiedlicher Schleifsuspensionen aus. Die ersten beiden Schleifschritte erfolgen unter Verwendung von MetaDI™ Supreme Polycrystalline Diamond Suspensions $9 \mu\text{m}$ & $3 \mu\text{m}$. Die anschließende Feinpolitur erfolgt durch die Verwendung von MasterMet™ 2 Non Crystalizing Colloidal Silicon Polishing Suspension. Der Einbettvorgang ist schematisch in Abb. 4.5 a) - c) dargestellt.

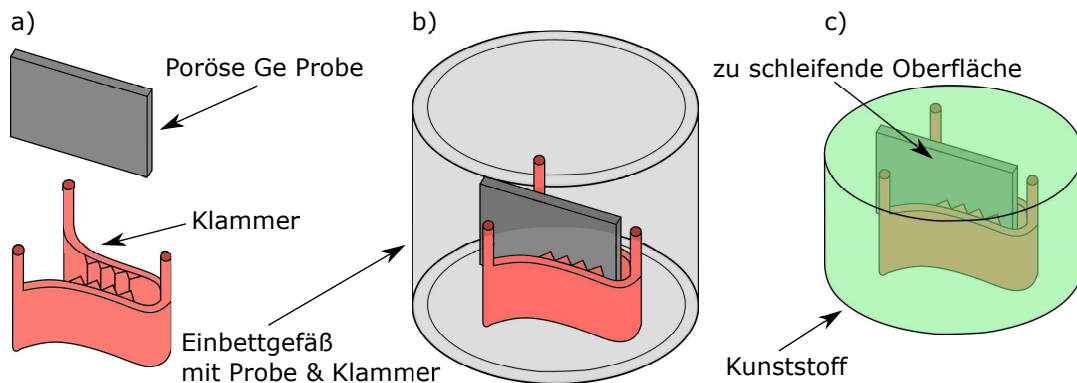


Abbildung 4.5: a) Schematische Darstellung einer $\approx 1 \times 2 \text{ cm}^2$ großen porösen Germaniumprobe und einer für die Stabilisierung der Probe während des Kunststoffeinbettvorgangs notwendigen Klammer. b) Schematische Darstellung einer in der Halteklammer eingebauten und sich in einer zylinderförmigen Gussform befindenden Germaniumprobe, welche zur Befüllung mit flüssigem Technovit® 5071 dient. c) Schematische Darstellung der für die Sputter- sowie Schleifprozesse verwendeten Germaniumprobe im ausgehärteten Kunststoff.

Auf diese Weise soll gewährleistet werden, dass das Waferstück entsprechend genügend Stabilität besitzt, um während des Schleifvorgangs nicht zu brechen. Des Weiteren soll dadurch sichergestellt werden, dass die sich an der Oberfläche befindende poröse Schicht ausreichend stabilisiert wird. Der mittels einer Kreisfrequenz von $\omega \approx 50/\text{s}$ stattfindende Schleifvorgang überträgt aufgrund einer gleichmäßigen Kreisbewegung eine Kraft der zu schleifenden Oberfläche auf die Schleifunterlage. Existiert zwischen der Germaniumprobe und dem Kunststoff keine Verbindung, so kann dies dazu führen, dass die poröse Schicht

an der Kante abbricht. Da sich bei einer gleichförmigen Kreisbewegung die Richtung der Geschwindigkeit ändert [146], kann die Probe nicht in einer Weise eingebaut werden, dass die Kraft nur in eine Richtung wirkt.

In Abhängigkeit der darauffolgenden Untersuchungsmethode finden unterschiedliche Anschlussprozesse statt. Soll ein Sputtervorgang erfolgen, so wird unter Verwendung des Bio-Rad Microscience Division E5100 Series II "cool" Sputter Coaters (Argonsputterapparat) eine Gold / Palladium Schicht auf die gesamte Kreisoberfläche des geschliffenen Kunststoffzylinders aufgebracht. Die zu besputternde Probe befindet sich bei einem Druck von ≈ 0.02 mbar unter einer Argonatmosphäre, sodass beim Anlegen einer Hochspannung, Gold- und Palladiumatome aus einer Au / Pd-Scheibe beim Auftreffen der Argonionen austreten können und auf der Probenoberfläche zu einer dünnen Schicht wachsen können. Eine besputterte Probe ist in Abb. 5.2 gezeigt.

4.4 Bildanalyse

Die Charakterisierung poröser (Halbleiter)Schichten und insbesondere poröser Siliciumschichten erfolgt überwiegend mittels der nachfolgend definierten Porosität:

$$P = \left(1 - \frac{m_{\text{Schicht}} - m_{\text{geätzt}}}{m_{\text{Schicht}}}\right). \quad (4.1)$$

Hierbei beschreibt m_{Schicht} die Masse der Bezugsschicht im ungeätzten Zustand, sowie $m_{\text{geätzt}}$ die durch den Ätzzvorgang abgetragene Masse. In zwei Dimensionen, bspw. bei der Untersuchung eines REM-Querschnittsbildes folgt entsprechend:

$$P = \left(1 - \frac{A_{\text{Schicht}} - A_{\text{geätzt}}}{A_{\text{Schicht}}}\right). \quad (4.2)$$

Hierbei beschreibt A_{Schicht} die Fläche der Bezugsschicht im ungeätzten Zustand, sowie $A_{\text{geätzt}}$ die durch den Ätzzvorgang abgetragene Fläche. Durch die Verwendung geeigneter Software kann bei geeigneter Wahl eines Schwellenwerts, anhand von Kontrastunterschieden zwischen Festkörper und Hohlraum unterschieden werden. Auf diese Weise kann bspw. die Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke angegeben werden. Darüber hinaus können einzelne Poren bzgl. ihrer Form oder Fläche untersucht werden. Die verwendete Software zur Ermittlung von Porositäten, Porenflächen und deren Durchmessern ist von Object Research Systems entwickelt worden und heißt *Dragonfly*TM. In einzelnen Fällen wurde ebenfalls Gebrauch von *ImageJ* gemacht. Die Auswertung der ermittelten Daten erfolgte mit Hilfe von *Origin*.

Die Bestimmung der erwähnten Merkmalswerte hängt von der Anzahl und Art der vorliegenden REM-Bilder ab. Bei der Verwendung des FIB-Milling Verfahrens existiert eine Vielzahl an REM-Oberflächenbildern. Anschließend wird die Porosität für jedes dieser REM-Oberflächenbilder unter Verwendung von Gl. 4.2 errechnet. In Abhängigkeit des gewählten Abstandes der einzelnen REM-Oberflächenbilder kann in diesem Sinne annähernd die Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil der Abtragung entlang der (100)-Ebenen ist, dass die Entwicklung einzelner Poren vom Beginn an der Waferoberfläche bis zu deren Ende verfolgt werden kann.

Liegen einzelne REM-Querschnittsbilder vor und evtl. auch in einer Art, sodass bspw. Einflüsse durch das Brechen nicht die Qualität der porösen Schicht beeinträchtigen, so kommen nach der erfolgreichen Bestimmung der Poren mittels *Dragonfly*TM weitere Charakterisierungsmethoden in Frage um bspw. Rückschlüsse auf das Ätz- bzw. Diffusionsverhalten machen zu können. Insbesondere bieten sich hierzu die nach den Annealingexperimenten erhaltenen REM-Querschnittsbilder an, da einerseits die Poren groß genug sind um diese überwiegend eindeutig unterscheiden zu können und andererseits kein Infiltrations- & Schleifvorgang durchgeführt werden muss. In dieser Arbeit werden zwei Methoden verwendet werden um REM-Querschnittsbilder, die poröse Schichten beinhalten, untersuchen zu können. Untersuchen bedeutet in diesem Falle quantitative Aussagen über die Eigenschaften der porösen Schichten machen zu können. Im Folgenden werden diese zwei Verfahren vorgestellt.

4.4.1 Fast - Fourier - Transformation

Nicht nur die bereits publizierten Ergebnisse, sondern auch die in dieser Arbeit erhaltenen porösen Schichten deuten auf eine periodische Verteilung ähnlicher Strukturen, vgl. bspw. die verästelten Strukturen in Abb. 3.8 b) & c) oder insbesondere auch die präparierten porösen Schichten in Abb. 5.6 und Abb. 5.7. Darüber hinaus haben die porösen Schichten nach dem Annealing (vgl. Abb. 5.8) auch gezeigt, dass Vorzugsrichtungen für die Ausrichtung der Poren entlang kristallographischer Ebenen vorkommen. Die Periodizität sowie die Kristallebenen können mit Hilfe der Fast - Fourier - Transformation, ähnlich wie dies bspw. mit der LEED - Methode durchgeführt wird, quantitativ erfasst werden.

Aus der Definition der Diskreten FOURIER - Transformation (DFT) [147]:

$$X(k) = \sum_{n=1}^{N-1} x_n w_N^{nk} : k = 0 : N - 1, \quad (4.3)$$

mit den komplexen Faktoren:

$$w_N^{nk} = \exp\left(\frac{2\pi nk}{N}\right), \quad (4.4)$$

folgt die Anzahl notwendiger Rechenoperationen zur Bestimmung der N DFT Koeffizienten. Dabei ergeben sich einerseits N durchzuführende Multiplikationen der komplexen Folgeelemente mit den komplexen Faktoren [147]. Andererseits $N - 1$ durchzuführender Additionen, vgl. Gl. 4.3. Um die Anzahl notwendiger Rechenoperationen zu reduzieren, wird die Fast - Fourier - Transformation (FFT) verwendet. Insbesondere die Verwendung des Radix - 2 - FFT - Algorithmus [147] führt durch eine Zerlegung der Summe in Gl. 4.3 in Einträge mit geraden bzw. ungeraden Indizes zu einer Halbierung der Rechenoperationen:

$$X(k) = \sum_{n=1}^{N-1} x_n w_N^{nk} = \sum_{n=0,2,\dots}^{N-2} x_n w_N^{nk} + \sum_{n=1,3,\dots}^{N-1} x_n w_N^{nk}, \quad (4.5)$$

mit der Substitution $n = 2m$ für gerade Indizes und $n = 2m + 1$ für ungerade Indizes folgt schließlich [148]:

$$X(k) = \sum_{m=0}^{(N/2)-1} x_{2m} w_N^{mk} + \sum_{m=0}^{(N/2)-1} x_{2m+1} w_N^{mk}. \quad (4.6)$$

Sei nun $f(x, y)$ ein digitales Bild dessen Ausmaße $M \times N$ betragen, ist die 2D DFT gegeben durch [149]:

$$F(u, v) = \sum_{x=0}^{M-1} \sum_{y=0}^{N-1} f(x, y) \exp\left(-2\pi i \left(\frac{ux}{M} + \frac{vy}{N}\right)\right). \quad (4.7)$$

Die Amplitude ergibt sich aus $\sqrt{\text{Re}(F)^2 + \text{Im}(F)^2}$ und beschreibt „wie stark“ eine bestimmte Frequenzkomponente repräsentiert ist. Weiterhin ergibt sich die Phase aus $\arctan(\text{Im}(F)/\text{Re}(F))$ und lokalisiert die Lage der Frequenzkomponente. In diesem Sinne lässt sich auch an Bildern die Überführung aus dem Ortsraum in den k - Raum durchführen und insbesondere periodische Auffälligkeiten erkennen und charakterisieren.

4.4.2 Logarithmische Normalverteilung und statistische Maßzahlen

Die in Kap. 7 untersuchten Verteilungen der Porenflächen sowie der maximalen Feret-Durchmesser der Poren lassen sich durch logarithmische Normalverteilungen fitten. Dieser Trend bestätigt sich nicht nur in dieser Arbeit durch eine Variation der Annealingtemperatur und der sodann untersuchten Porenverteilung, sondern wird ebenfalls zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Diffusion eingesetzt, vgl. bspw. [26, 36]. Die Verteilungsfunktion der logarithmischen Normalverteilung ist gegeben durch [150]:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma x}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), x > 0. \quad (4.8)$$

Weiterhin gilt $\mu \in \mathbb{R}$ und $\sigma \in \mathbb{R}, \sigma > 0$.

Sämtliche in dieser Arbeit berechneten logarithmischen Normalverteilungen basieren auf den ermittelten Flächen, bzw. den maximalen Feret-Durchmessern der untersuchten Poren. Der maximale Feret-Durchmesser beschreibt hierbei nach [151] den größten Abstand den zwei parallele und sich gegenüberliegende Tangenten besitzen können, die an den Rand eines Objektes gelegt werden. Die Berechnung erfolgt auf iterative Weise indem aus einer Punktmenge Q der maximale Abstand zweier Punkte p und q bestimmt wird [152]. Der maximale Feret-Durchmesser auf der Menge Q ist nach [152] definiert als:

$$d_F = \max \{ \Delta(p, q) | p, q \in Q \}. \quad (4.9)$$

Um aus der Logarithmischen Normalverteilung weitere Schlüsse bzgl. der untersuchten Poren ziehen zu können bedarf es statistischer Maßzahlen. Eine dieser Maßzahlen ist der Modus \bar{x}_M . Bezogen auf eine Porenverteilung stellt dieser den Wert dar, welcher unter dem gewählten Merkmal am häufigsten vorkommt [153], bspw. in dieser Arbeit der maximale Feret-Durchmesser oder die Porenfläche. Das arithmetische Mittel hingegen bildet den Durchschnittswert des untersuchten Merkmals aller einbezogenen Objekte [154] und ist definiert als:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4.10)$$

Hierbei beschreibt x_i den Wert des für die Auswertung verwendeten Merkmals des n -ten Objekts. Eine weitere Maßzahl zur Charakterisierung ist die Schiefe γ_m . Der Schiefewert gibt an wie sehr eine Verteilung asymmetrisch ist [154] und vermag so bspw. beim Annealing poröser Strukturen eine einsetzende Änderung aufzuzeigen. Die Schiefe ergibt sich nach [154] zu:

$$\gamma_m = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2)^3}}. \quad (4.11)$$

4.5 Primär verwendete Versuchsaufbauten

Im folgenden soll ein Überblick über die verwendeten Versuchsaufbauten gegeben werden. Dazu zählt einerseits die für die Herstellung der porösen Schichten notwendige Ätzkammer und andererseits die RTCVD - Öfen, welche zur Durchführung der Hochtemperaturprozesse verwendet wurde.

4.5.1 Ätzkammer

Die für die elektrochemischen Ätzexperimente verwendete Anlage ist eine Spezialanfertigung der Firma AMMT GmbH. Die verwendeten Elektroden bestehen aus p^+ -dotierten Siliciumwafern, die eine $15\ \mu\text{m}$ dicke Diamantbeschichtung aufweisen. Die Elektroden werden von der Firma Condias GmbH hergestellt. Das Ätzbecken ist für eine Prozessierung von 4" Wafern optimiert. Der Germaniumwafer wird in einen entsprechenden Waferhalter eingebaut, siehe Abb. 4.6 a) & b), und anschließend vertikal in das Ätzbecken getaucht.

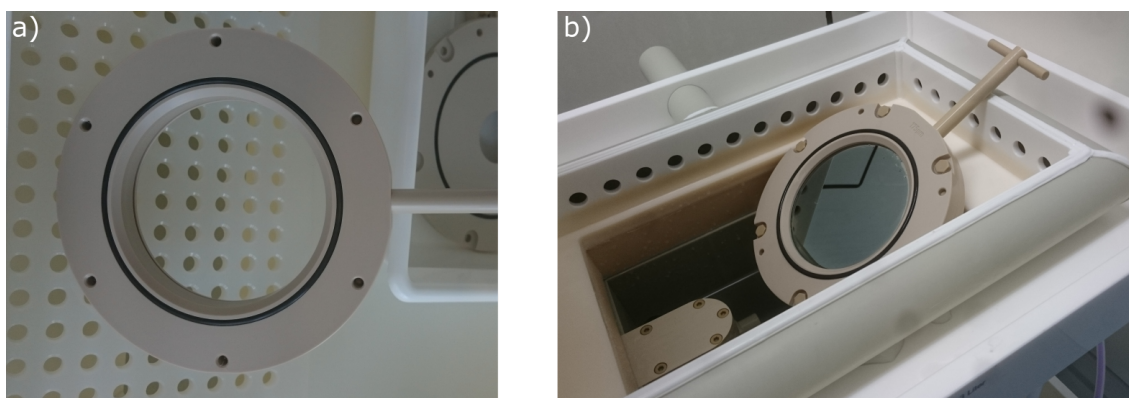


Abbildung 4.6: a) Bild des für die elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Waferhalters. Der Halter ist prädestiniert für Wafer der Standardgröße eines Durchmessers von 4", die effektiv mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Kreisfläche besitzt einen Radius von $\approx 4.4\ \text{cm}$. b) Bild eines Waferhalters mit bereits eingebautem Germaniumwafer, welcher sich oberhalb des Ätzbeckens befindet.

Durch einen pneumatischen Zylinder wird das Gehäuse einer der diamantbeschichteten Elektroden zum Anpressen des Waferhalters gegen eine Trennwand verwendet. Im eingebauten Zustand wird das Gesamtbecken somit in zwei Teilbecken geteilt. Der Wafer bildet demnach eine Art Membran zum Elektronenaustausch. Zusätzlich ist ein Elektrolytumwälzmechanismus vorhanden, welcher für eine Zirkulation mittels einer pneumatischen Pumpe sorgt. Die Durchführung der Ätzexperimente erfolgt stets unter zirkulierendem Elektrolyt. Abb. 4.7 a) zeigt das Bild der verwendeten Anlage. Zusätzlich ist in Abb. 4.7 b) der schematische Aufbau des Ätzbeckens dargestellt. Die Stromquelle ist von der Firma $\mu\text{galvano}$ und ermöglicht es verschiedene Strompulse (Funktionen $I(t)$) zu generieren. Bspw. können Sägezahn- oder Treppenfunktionen realisiert werden.

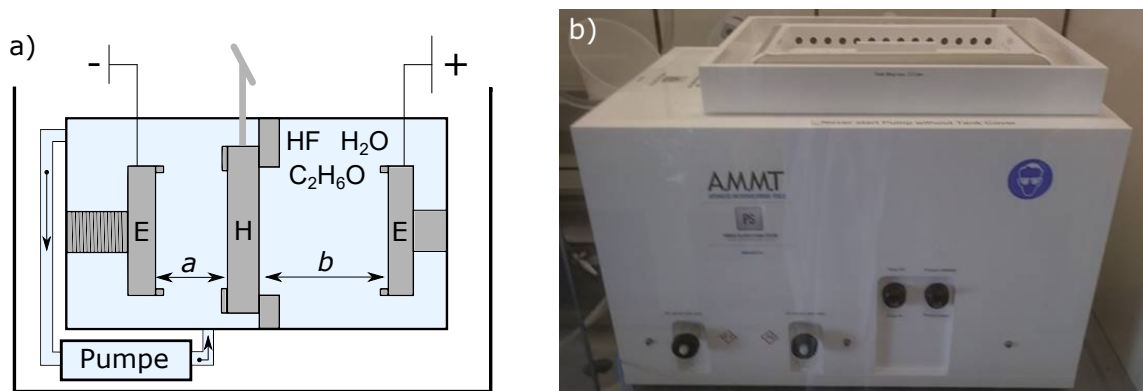


Abbildung 4.7: a) Schematische Darstellung eines Schnitts des für die Durchführung der elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Versuchsaufbaus. Hierbei beschreibt a den Abstand der beweglichen Elektrode (E) zur Wafervorderseite (primär zu ätzende Waferoberfläche), sowie b den festen Abstand der unbeweglichen Elektrode (E) zur Waferrückseite. Eine Elektrolytzirkulation erfolgt ausschließlich im Becken mit der beweglichen Elektrode. Der Waferhalter (H) befindet sich im linken Teilbecken. Der Elektrolyt ist in hellblau dargestellt. b) Bild des für die Durchführung der elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Versuchsaufbaus.

4.5.2 RTCVD - Ofen

Für die Annealingexperimente stehen zwei Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Öfen (RTCVD) zur Verfügung, welche ausschließlich zum Tempern der porösen Germaniumproben verwendet werden. Der schematische Aufbau des verwendeten RTCVD 160-Ofens ist in Abb. 4.8 a) gezeigt. Die Proben werden vertikal auf einem Probenhalter gelagert und zusammen mit einem Träger in ein Quarzrohr eingebaut. Hierbei beträgt der Durchmesser des Quarzrohres entsprechend 160 mm. Im Vergleich dazu sind die Germaniumwafer im RTCVD 100-Ofen horizontal im Quarzrohr angeordnet. Für die Erhitzung der Proben werden Halogenlampen verwendet. Zusätzlich befindet sich ein Einlass für die notwendigen Prozessiergase am Quarzrohr. Üblicherweise Stickstoff und Wasserstoff. Ein Bild der gesamten Anlage ist in Abb. 4.8 b) gezeigt.

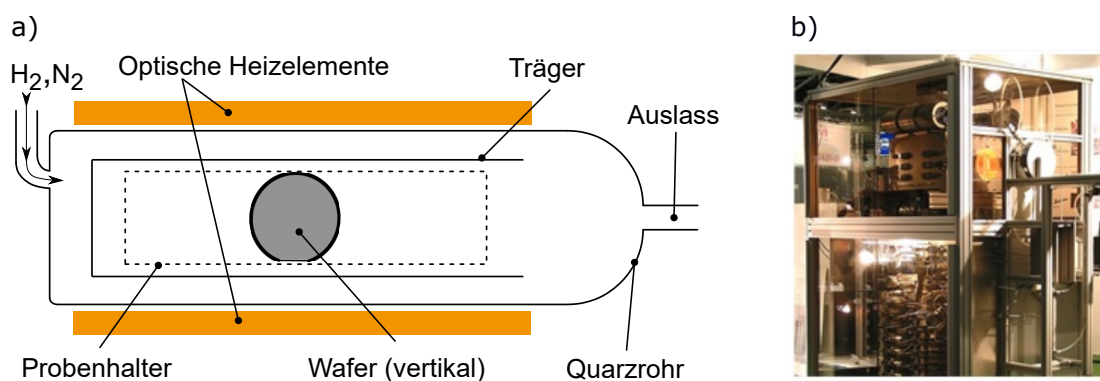


Abbildung 4.8: a) Schematische Darstellung des für die Annealingexperimente verwendeten RTCVD-Ofens. Die Wafer befinden sich vertikal mit einem leichten Neigungswinkel auf einem Träger in einer Quarzglasröhre. Abbildung basierend auf [155]. b) Bild des Versuchsaufbaus, der den RTCVD-Ofen beinhaltet. Abbildung entnommen aus [156].

5 Analyse von REM - Bildern

Ein großer Vorteil bei der Bestimmung der Porositäten von porösen Siliciumschichten ist die Wasserstoff-Passivierung der Oberflächenatome nach deren Ablösung durch Fluoridionen, siehe Kap. 3.1. Betrachtet man zusätzlich nachfolgende Gleichung [157], welche die Flusssäurekonzentration in Abhängigkeit der porösen Schichttiefe z angibt:

$$C(z) = C_0 \left(1 - \frac{n}{z e} \frac{J_{\text{Spitze}}}{D_{\text{HF}} C_0} z \right), \quad (5.1)$$

so nimmt die Flusssäurekonzentration an den Spitzen der Poren dann ab, wenn bspw. die Stromdichte steigt, sodass nicht ausreichend Flusssäuremoleküle durch die bereits existierende poröse Schicht nachdiffundieren können. Hierbei beschreibt n die Anzahl an Flusssäure-Molekülen pro abgelöstem Germaniumoberflächenatom, z die Anzahl Ladungsträger für die Ablösung eines Germaniumoberflächenatoms und e die Elementarladung. Weiterhin beschreibt J_{Spitze} die Stromdichte an der Spitze einer Pore, D_{HF} die Diffusionskonstante von Flusssäure und C_0 die initiale Flusssäurekonzentration. Unter der Beachtung dieser Besonderheit ist es demnach möglich eine konstante Porosität bei konstanter Stromdichte bis in eine bestimmte Schichtdicke zu realisieren. Solange ausreichend Flusssäuremoleküle bzw. Fluoridionen an der Grenzfläche der porösen Schicht zum ungeätzten Festkörper existieren, sodass der komplette Ladungsaustausch normiert auf eine Zeitdauer t dort stattfindet, werden keine anderen Regionen der bereits existierenden porösen Schicht geätzt. Üblicherweise kann eine solche poröse Schichtlage durch die Angabe einer einzigen Porosität charakterisiert werden [29]. Der Vorteil einer konstanten bzw. annähernd konstanten Porosität einer porösen Schicht hat ebenfalls Vorteile für die Analyse von REM-Querschnittsbildern. Es existieren demnach bei (annähernd) konstanter Porosität Bereiche in einem Intervall $z_0 - d$ (vgl. Abb. 4.4), deren Ausdehnung kleiner ist als die poröse Gesamtschichtdicke, deren Porosität jedoch repräsentativ für die gesamte Schicht ist. So müssen beim Vorliegen eines digitalen Bildes bestehend aus $M \times N$ Pixeln nur einige Zeilen M , die jeweils eine „Linie“ darstellen ausgewertet werden. Ein Linienscan entlang der M -ten Linie eines digitalen Bildes gibt entsprechend die Intensität I_P für jeden Pixel $P_{M1} - P_{MN}$ und somit auch die Porosität in der Schichttiefe, die mit der M -ten Linie korreliert. Etwaige Artefakte im REM-Querschnittsbild bspw. verursacht durch den Brechvorgang können auf diesem Wege umgangen werden. Bei der Bestimmung der Porosität von porösen Germaniumschichten kann wegen der stattfindenden Hydroxid-Passivierung, vgl. Gl. 3.34, i. Allg. nicht von einer konstanten Porosität innerhalb gewisser Schichtlagen ausgegangen werden. Bezug nehmend zu Kap. 6 werden bereits existierende poröse Germaniumschichten stetig durch anschließende Ätzprozesse beeinflusst. Die Anwendung konstanter Ätzparameter führt mitnichten zu einer konstanten Porosität. Aber auch bei einer nicht konstanten Porosität kann beim Vorliegen eines Querschnittsbildes das Auswerten von M Linienscans eines digitalen Bildes zur Quantifizierung der Porosität beitragen. Bei der Bestimmung der Porosität mittels REM-Querschnittsbildern müssen demnach bestimmte Anforderungen an die Qualität der Querschliffe gestellt werden. Folgende Anforderungen sollten vorliegen:

- Die REM-Querschnittsbilder sollten möglichst die poröse Struktur entlang einer Ebene zeigen.
 - ⇒ Verlauf zusammenhängender Strukturen wird ersichtlich.
 - ⇒ Minimierung der Einflüsse durch Brechartefakte wird begünstigt.
 - ⇒ Bestimmung periodischer Strukturen insbesondere mittels Fast Fourier Transformation (FFT) wird erleichtert.
 - ⇒ Einfachere Bestimmung eines isotropen Ätzverhaltens

In diesem Kapitel werden zwei Methoden vorgestellt, die das zuvor genannte Hauptkriterium erfüllen. Die erste Methode behandelt die Einbettung einer porösen Probe in einen Kunststoff, gefolgt von einem Schleifprozess. Zusätzlich wird in Zusammenhang mit der Kunststoffeinbettung eine Infiltrationsmethode mittels Polystyrol vorgestellt. Die zweite Methode basiert auf der Auswertung einer Vielzahl von REM-Oberflächenbildern der porösen Schichten. Diese Methode ermöglicht es nicht nur definierte Ebenen zu erzeugen, sondern aus den generierten REM-Bildern auch eine 3D-Rekonstruktion der vorliegenden Schichten oder Teilen davon anzufertigen.

5.1 Kunststoffinfiltration & Gold - Palladium Sputtern

Die Herstellung fein geschliffener poröser Germaniumschichten kann aufgrund der spröden Beschaffenheit der $\approx 150 \mu\text{m}$ dicken Wafer nicht direkt erfolgen. Zunächst muss die Einbettung in einen Kunststoff, bspw. Technovit[®] 5071, erfolgen. Der Einbettvorgang ist in Kap. 4.3.3 beschrieben und schematisch in Abb. 4.5 a - c) dargestellt. Im folgenden wird untersucht, ob der Kunststoff und die poröse Struktur bzw. die Waferoberfläche in Kontakt zu einander sind. Abb. 5.1 a) zeigt ein REM-Querschnittsbild der Schleiffläche einer in Kunststoff zwischen zwei Siliciumwafern eingebetteten porösen Germaniumprobe. Zusätzlich ist der schematische Aufbau in Abb. 5.1 b) gezeigt.

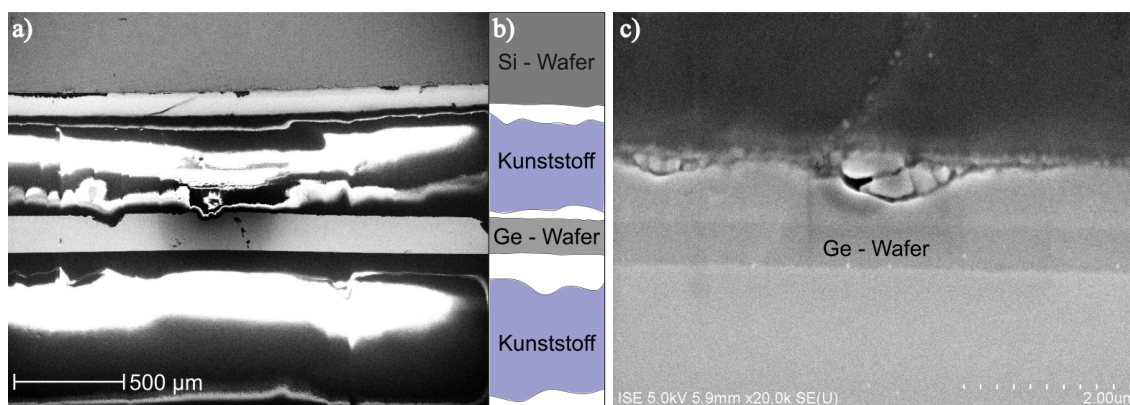


Abbildung 5.1: a) REM-Querschnittsbild einer geschliffenen und in Kunststoff zwischen zwei Siliciumwafern eingebetteten porösen Germaniumprobe. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Struktur. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Germaniumprobe an der Grenzfläche zu deren Oberfläche.

Es sind eindeutig Bereiche zu erkennen, die abgebrochene Kanten aufweisen. Die Dicke der entstandenen „Krater“ auf der Probenoberfläche liegt mit $\approx 30 \mu\text{m}$ deutlich über der porösen Schichtdicke von $\approx 2 \mu\text{m}$. Viele Bereiche der Probe können im Rasterelektronenmikroskop nur bedingt untersucht werden. Aufgrund der nicht vorhandenen Leitfähigkeit des Kunststoffs kommt es zu einer Aufladung der Probe. Durch ein Ungleichgewicht zwischen emittierten Sekundär- und Rückstreuelektronen im Vergleich zu den durch Elektronenbeschuss von der Elektronenkanone ankommenden Elektronen [158]. Unter solchen Umständen aufgenommene REM-Bilder müssen keinen Bezug zu der tatsächlichen Probenmorphologie aufweisen, da es auch zu einer Beeinflussung des Raster-Scans führen kann [158]. Das in Abb. 5.1 c) gezeigte REM-Querschnittsbild eines vergrößerten Bereichs an der Grenzfläche zu der Probenoberfläche zeigt geringere Zerstörungen der porösen Schicht. Jedoch ist auch in diesem Fall keine Bewertung der ehemals existierenden porösen Schicht möglich.

Gold - Palladium Sputtern poröser Germaniumschichten

Eine Möglichkeit elektrisch schlecht oder nicht leitfähige Materialien mit einem Rasterelektronenmikroskop zu untersuchen besteht darin, die Probenoberfläche mittels Sputtern mit einer leitfähigen Schicht zu versehen. Hierdurch kann im Idealfall die ursprünglich vorliegende Morphologie der elektrisch nicht leitfähigen Oberfläche bestimmt werden. Unter Anderem eignen sich Gold / Palladium Legierungen als Sputtermaterialien aufgrund der geringeren Anzahl sich bildender Korngrenzen im Vergleich zu anderen Sputtermaterialien [158]. Die für die nachfolgenden Sputterexperimente verwendete Methode nennt sich Argonsputtern. Abb. 5.2 zeigt beispielhaft eine nach dem in Kap. 4.3.3 beschriebenen Einbett- & Schleifvorgang präparierte poröse Germaniumschicht, welche zusätzlich Au / Pd gesputtert wurde.

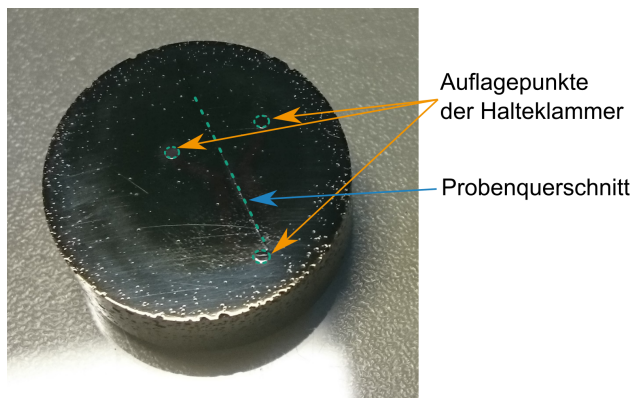


Abbildung 5.2: Eine nach dem in Abb. 4.5 gezeigten und in Kap. 4.3.3 vorgestellten Verfahren präparierte und anschließend Au/Pd gesputterte poröse Germaniumprobe.

Im Einklang zu den in [159] vorgestellten Ergebnissen, ist in Abb. 5.3 a) beispielhaft die resultierende Oberfläche für eine Sputterzeit von 4 min bei einem Strom von $I = 20$ mA gezeigt. Entsprechend der in [160] angegebenen Gleichung:

$$x = 7.5It, \quad (5.2)$$

ergibt sich für die Dicke der gesputterten Schicht ein Wert von 60 nm. Hierbei beschreibt x die Dicke der Schicht in Å, t die Sputterzeit in Minuten, I den Strom in mA bei einer Spannung von $V = 2.5$ kV und einem Abstand der Probe zur Au / Pd - Scheibe von 50 mm. Es ist eine typische Struktur mit Korngrenzen im Bereich von (4 - 8) nm zu erkennen [158], siehe Abb. 5.3 b). Eine EDX - Untersuchung bestätigt eine Gold / Palladium Zusammensetzung der Oberflächenbedeckung, siehe Abb. 5.4.

Rückschlüsse auf eine sich darunter befindende poröse Germaniumschicht konnten jedoch für keine der durchgeführten Sputterexperimente gezogen werden. Eine Ursache könnte darin liegen, dass die poröse Struktur an sämtlichen Bereichen entweder durch das Aushärten des flüssigen Kunststoffes oder durch den Schleifvorgang zerstört wurde. Eine andere Ursache könnte sein, dass die porösen Strukturen durch den flüssigen Kunststoff nicht infiltriert werden können und unter der Annahme, dass diese den Schleifvorgang unbeschadet überstehen durch den dabei entstehenden Abrieb gefüllt werden könnten. Eine so entstehende planare Oberfläche würde vermutlich keine Unebenheiten aufweisen,

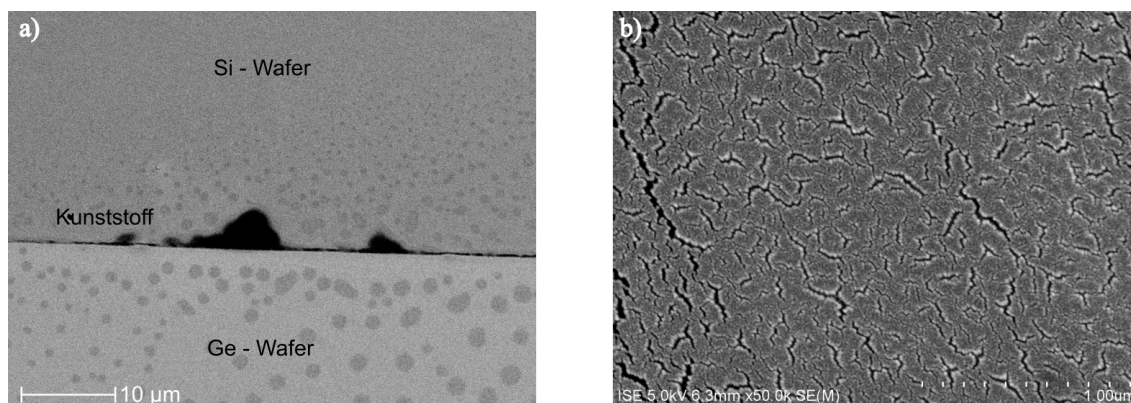


Abbildung 5.3: a) REM-Bild einer Au / Pd gesputterten Probenoberfläche nach einem Einbett- und Schleifvorgang. Die poröse Germaniumprobe befindet sich zusätzlich zwischen zwei Siliciumwafern. b) REM-Bild eines vergrößerten Bereichs der in a) gezeigten Oberfläche.

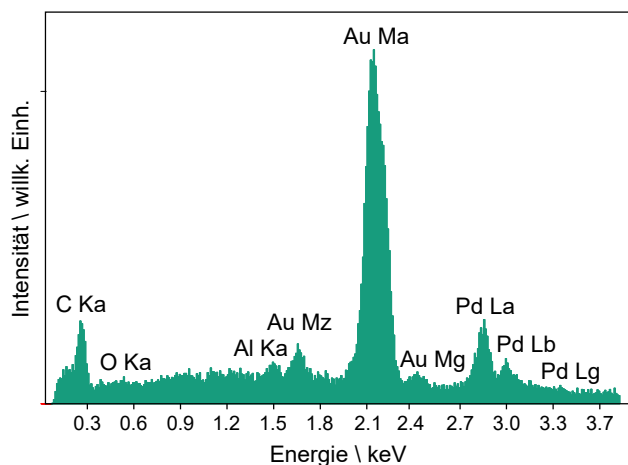


Abbildung 5.4: Energiedispersivesspektrum der in Abb.5.3 gezeigten Oberfläche. Die höchsten Intensitäten aus der Au/Pd Sputterschicht ergeben die Gold - Ma, sowie die Palladium - La Linie.

sodass eine dünne Au / Pd - Schicht auf der Oberfläche die Identifizierung von Höhenunterschieden erschwert. In [161] konnte festgestellt werden, dass sich beim reinen Goldsputtern bspw. von Titanoberflächen Rauigkeitswerte von $RMS \approx (1 - 10)$ nm ergeben. Des Weiteren bildet Gold größere Korngrenzen [158]. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Probenoberfläche vor dem Sputterexperiment bereits so glatt ist, dass eine aufgebraute dünne Gold / Palladium - Schicht keine Rückschlüsse auf eine poröse Struktur ermöglicht.

5.2 Infiltration mittels Polystyrol

Wie bereits in Kap. 5.1 gezeigt, konnte mittels einer Einbettung der Germaniumproben in Technovit® 5071 kein hinreichender Schutz der porösen Schichten gewährleistet werden. Zur Verhinderung der Beschädigung der porösen Schichten während des Aushärtungsvorgangs des Einbettmittels soll untersucht werden, ob ein hinreichender Schutz mittels einer Polystyrol-Infiltration möglich ist. Insbesondere an Kohlenstoff-Nanoröhren durchgeführte Infiltrationsexperimente mit geschmolzenem Polystyrol zeigten vielversprechende Ergebnisse auf [162]. Im Folgenden werden zwei Methoden der Infiltration besprochen, sowie deren Einfluss auf die porösen Schichten vorgestellt. Die erste Infiltrationsmethode beschreibt die Infiltration einer Polymerschmelze unter Verwendung eines zunächst präparierten Polystyrolfilms. Die zweite Methode beschreibt die Infiltration der porösen Schicht mittels einer Polymerlösung, ebenfalls unter Verwendung von Polystyrol.

5.2.1 Infiltration aus der Polymerschmelze

Die Infiltration der porösen Germaniumschichten mittels der Polymerschmelze basiert auf der Herstellung von Polystyrolfilmen und der anschließenden Infiltration durch Erhitzung des Germaniumwafers. Hierfür wird Polystyrol in Toluol gelöst und auf einen Siliciumwafer tröpfchenweise aufgebracht. Nach einer Trocknung der Siliciumwafer inklusive der aufgetragenen Lösung in einer Flowbox verdunstet das Toluol und es verbleibt ein mit Polystyrol bedeckter Siliciumwafer. Abb. 5.5 a) zeigt einen Siliciumwafer bedeckt mit einem Polystyrol-Film. Des Weiteren ist in Abb. 5.5 b) die Ablösung eines Polystyrolfilms von einem Siliciumwafer zu erkennen.

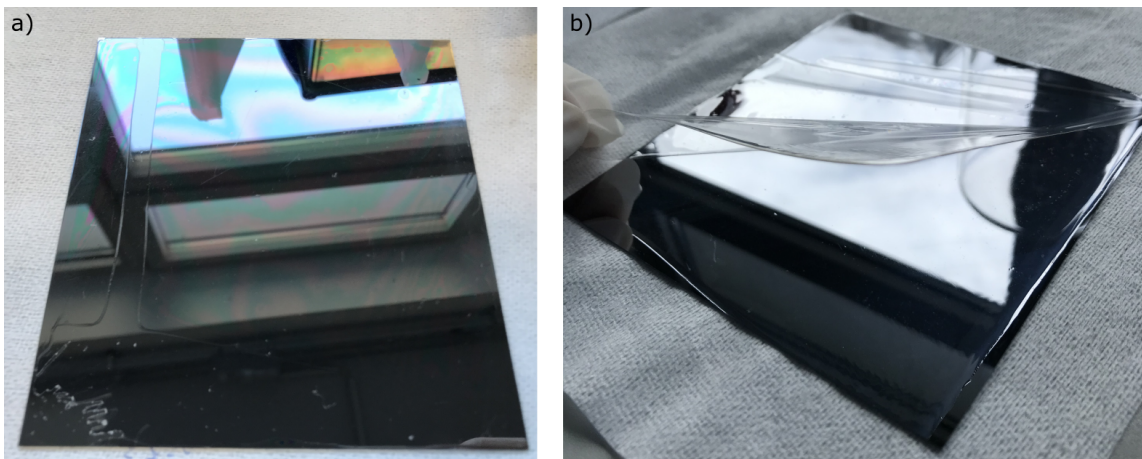


Abbildung 5.5: a) Siliciumwafer bedeckt mit einem Polystyrol-Film hergestellt nach dem in Kap. 5.2 beschriebenen Verfahren. b) Ablösung eines Polystyrol-Films von einem Siliciumwafer.

Nach der anschließenden Ablösung des Films wird dieser auf einen Germaniumwafer mit einer porösen Schicht aufgebracht. Anschließend findet die Infiltration der porösen Schicht

durch die Erhitzung des Germaniumwafers in einem Heraeus 6000 Ofen unter Stickstoffatmosphäre statt. Im folgenden wurde die Polymerschmelze mittels eines ≈ 0.5 mm dicken Polystyrol-Films bei einer Temperatur von 245°C und bei einer Heizzeit von 10 min durchgeführt. Anschließend wurde die Probe ohne die Verwendung zweier Siliciumwaferstücke in Technovit[®] 5071 eingebettet und geschliffen. Sodann wurde der Technovit[®] 5071-Kunststoff mindestens fünf Tage in Toluol aufgelöst. Ein REM-Querschnittsbild der für die Infiltration der Polymerschmelze verwendeten porösen Germaniumschicht nach dem Brechen des Wafers ist in Abb. 5.6 a) gezeigt. Der schematische Aufbau, gezeigt in Abb. 5.6 b), offenbart eine poröse Schicht, die in verschiedene Bereiche unterteilt werden kann. Den Beginn der Schicht bildet eine Mischform aus schwammartiger und verästelter Struktur, die gänzlich in eine verästelte Struktur übergeht und insgesamt eine Dicke von $\approx 1.1\ \mu\text{m}$ besitzt. Anschließend existiert eine zweite schwammartige Struktur, die ebenfalls in eine verästelte Struktur übergeht. Mit einer Dicke von $\approx 0.4\ \mu\text{m}$ grenzt diese an den ungeätzten Festkörper. Zum Vergleich ist in Abb. 5.6 c) das REM-Querschnittsbild der aus der Polymerschmelze infiltrierten porösen Schicht gezeigt.

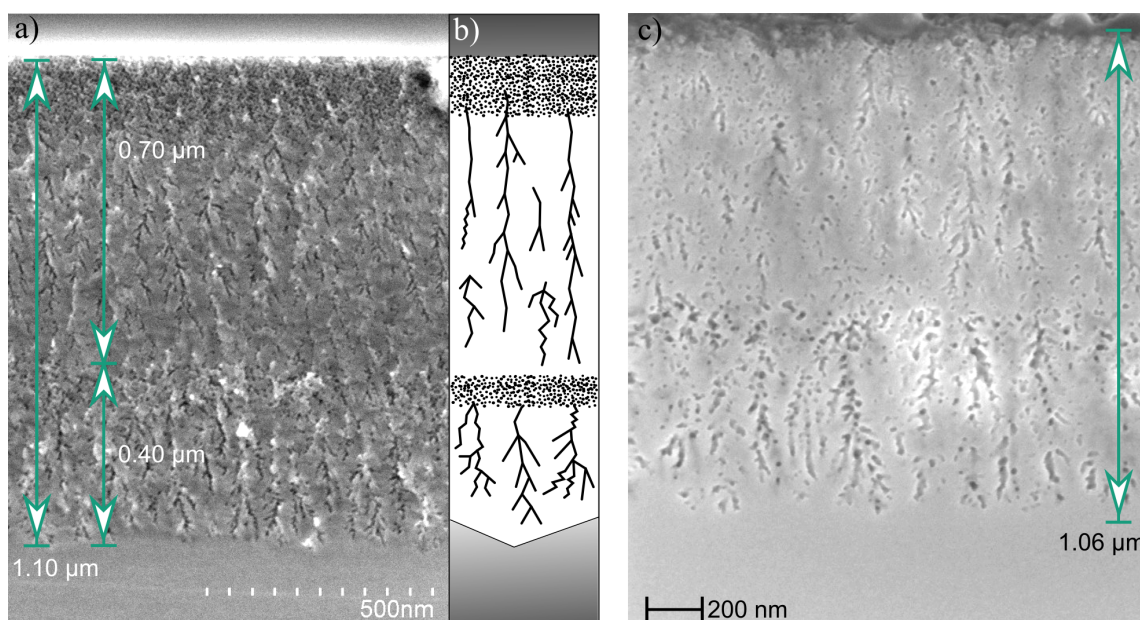


Abbildung 5.6: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus einer schwammartigen und verästelten Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach der in Kap. 5.2.1 beschriebenen Infiltration aus der Polymerschmelze.

Es ist zu erkennen, dass die Schicht im Wesentlichen der Schicht nach dem Brechen entspricht. Allerdings ist die Gesamtschichtdicke um $\approx 0.04\ \mu\text{m}$ geringer. Dies lässt darauf schließen, dass der Schleifprozess evtl. zu einer Veränderung der schwammartigen porösen Struktur an der Probenoberfläche geführt haben könnte. Des Weiteren ist deutlicher zu erkennen, dass die schwammartige Struktur auf eine dichte verästelte Struktur zurückzuführen ist. Auch die Ausdünnung der ersten verästelten Struktur ist deutlicher zu erkennen, bevor es zu einer Porositätssteigerung kommt. Insgesamt

sind keine den Querschnitt verfälschenden Artefakte, die durch den Brechvorgang der gewöhnlichen REM - Untersuchungsmethode entstehen, mehr vorhanden.

5.2.2 Infiltration aus der Polymerlösung

Die Infiltration mittels Polymerlösung der porösen Germaniumschichten erfolgt unter Verwendung des selbigen Polystyrols wie in Kap. 5.2.1 beschrieben. Zunächst wird das Polystyrol wie zuvor in Toluol gelöst und anschließend auf die poröse Germaniumschicht aufgetragen. Es werden für alle Experimente (21 ± 1) mg Polystyrol auf (10 ± 1) g Toluol verwendet, sowie (500 ± 50) mg pro 1 cm^2 Probenfläche. Die Wafer werden unter einer Flowbox getrocknet, sodass das Toluol ausdunsten kann. Ein Heizschritt entfällt in diesem Fall. Hierdurch verkürzt sich die Prozesszeit zu der in Kap. 5.2 beschriebenen Methode. Wie zuvor werden die Wafer(stücke) in Technovit® 5071 eingebettet und mit MetaDi® - Diamant - Suspensionen absteigender Größe geschliffen. Anschließend wird das Technovit® 5071 Einbettmittel mindestens fünf Tage in Toluol aufgelöst. Ein REM - Querschnittsbild der für die Flüssiginfiltration verwendeten porösen Germaniumschicht nach dem Brechen des Wafers ist in Abb. 5.7 a) gezeigt.

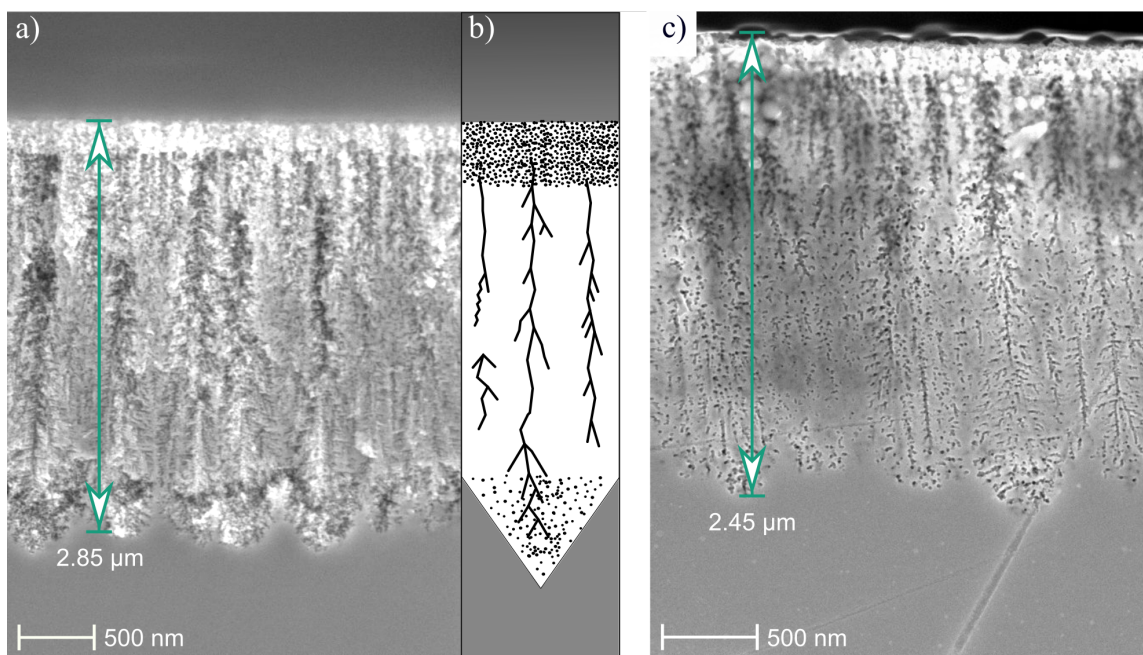


Abbildung 5.7: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus einer schwammartigen und verästelten Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Infiltration aus der Polymerlösung.

Die Untersuchung des Querschnitts erfolgte unmittelbar nachdem der Wafer gebrochen wurde. Die poröse Gesamtschichtdicke beträgt $\approx 2,85 \mu\text{m}$ und kann in zwei Bereiche unterteilt werden. An der Waferoberfläche besteht die Schicht aus einer schwammartigen

Struktur, die in eine verästelte Struktur übergeht, bis diese an der Grenzfläche zum Festkörper durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt wird. Der schematische Aufbau ist Abb. 5.7 b) zu entnehmen. Das REM-Querschnittsbild, aufgenommen nach dem beschriebenen Verfahren der Flüssiginfiltration, ist in Abb. 5.7 c) gezeigt. Insgesamt sind die einzelnen Bereiche der porösen Struktur im Vergleich zu dem in Abb. 5.7 a) gezeigten Querschnittsbild wesentlich besser zu differenzieren. Jedoch ist die Gesamtschichtdicke um $\approx 0.4 \mu\text{m}$ geringer. Entweder existieren Inhomogenitäten bzgl. der Schichtdicke an verschiedenen Stellen des Wafers oder der Schleifprozess hat zu einer Zerstörung dieses Bereichs geführt. Da keine Brechartefakte zu erkennen sind, ist dies vermutlich auf Ersteres zurückzuführen. Wie auch bei der Methode der Filminfiltration lässt sich insbesondere die am Übergang zum Festkörper auftretende schwammartige Struktur einer dichten verästelten Struktur zuordnen. Des Weiteren sind Artefakte durch den Brechvorgang nicht zu erkennen. Allerdings sind mancherorts Auswirkungen des Schleifvorgangs durch Kratzer erkennbar.

„Infiltration“ getemperter poröser Germaniumschichten

Zusätzlich zu der Infiltration geätzter poröser Germaniumschichten wurde eine eventuelle Schutzwirkung des Polystyrols bei getemperten porösen Germaniumschichten untersucht. Dabei handelt es sich jedoch nicht um einen Infiltrationsvorgang, solange die Probenoberfläche keine Öffnungen aufweist. In diesem Sinne soll demnach eine Verbindung zwischen der Probenoberfläche und dem Einbettmittel realisiert werden. Abb. 5.8 a) zeigt ein REM-Querschnittsbild einer getemperten porösen Schicht.

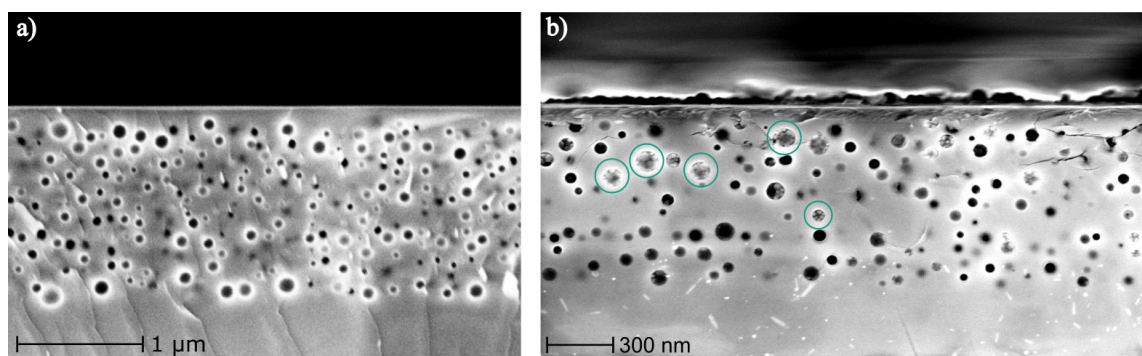


Abbildung 5.8: a) REM-Querschnittsbild einer bei 800°C für 30 min getemperten porösen Schicht. b) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach dem in Kap. 5.2.2 beschriebenen Flüssiginfiltrationsverfahren, sowie dem in Kap. 4.3.3 beschriebenen Einbett- & Schleifvorgang. Beispielhaft sind mit Partikeln gefüllte Poren durch türkise Kreise gekennzeichnet.

Die poröse Schicht besitzt eine Gesamtdicke von $\approx 1.7 \mu\text{m}$ und besteht aus annähernd Kreis-ähnlichen (2D) Poren. Allgemein kann an dieser Stelle erwähnt werden, dass getemperte Proben deutlich bessere Bruchquerschnitte aufweisen als geätzte. Brechartefakte entstehen insbesondere dann, wenn die Proben nicht entlang der $\{110\}$ -Ebenen gebrochen werden. Das aus dem Verfahren der Flüssiginfiltration resultierende REM-Querschnittsbild ist in Abb. 5.8 b) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass es möglich ist die poröse

Schicht vor einer Zerstörung zu schützen. Die Gesamtschichtdicke beträgt $\approx 0.8 \mu\text{m}$ und unterscheidet sich hinsichtlich der Schichtqualität nur unwesentlich von der in Abb. 5.8 a) gezeigten Schicht. Allerdings werden die Poren aufgrund der nicht stattfindenden Infiltration mit Partikeln gefüllt, die während des Schleifvorgangs entstehen, siehe türkis markierte Bereiche in Abb. 5.8 b). Zusätzlich sind Risse innerhalb der porösen Schicht zu erkennen. Abgesehen von der Füllung der Poren mit Abriebmaterial konnte dennoch eine Verbesserung im Hinblick auf eine Reduzierung von Brechartefakten erzielt werden. Der Aufwand zur Herstellung einer „infiltrierten“ getemperten Probe ist jedoch zu hoch, da eine hinreichend guter Querschnitt nach nur wenigen Brechversuchen zu erwarten ist.

5.2.3 Diskussion Infiltration poröser Germaniumschichten

Es wurde mittels zweier Infiltrationsmethoden untersucht ob und mit welchem Aufwand der Schutz poröser Germaniumschichten für einen anschließenden Einbett- bzw. Schleifvorgang sichergestellt werden kann. Das Hauptziel der Infiltration bestand darin REM-Querschnittsbilder zu generieren mit dem Anspruch entstehende Artefakte durch das Brechen und Abweichungen von der beobachteten Ebene zu minimieren. Mit Hilfe eindeutiger Querschnittsbilder soll einerseits die Möglichkeit bestehen die Porosität in ausgewählten Tiefen zu bestimmen, aber auch bspw. durch eine Fast-Fourier-Transformation eindeutige Aussagen über etwaige Periodizitäten innerhalb der porösen Schichten treffen zu können. Insbesondere die Bestimmung der Porosität soll eine unterstützende Funktion bei der im nachfolgenden Kapitel vorgestellten Focussed Ion Beam Milling-Methode erhalten. Es hat sich gezeigt, dass mittels der Infiltration aus der Polymerschmelze die Erhaltung einer porösen Schicht nach einem Einbett- bzw. Schleifvorgang ebenso beobachtet werden konnte, wie nach einer Infiltration mittels einer Polymerlösung. Insgesamt konnte der Einfluss von Brechartefakten minimiert und die poröse Schicht in diesem Sinne für die Ermittlung der Porosität entlang einer Schnittebene präpariert werden. Bei der „Infiltration“ bereits getemperter Proben konnte durch die Verunreinigung der Poren, sowie entstehender Risse innerhalb der porösen Schicht kein zusätzlicher Mehrwert dieser Methode festgestellt werden. Bei der Verwendung der Infiltration aus der Polymerschmelze sollten allerdings noch weitere Untersuchungen bspw. des Einflusses der verwendeten Polystyrol-Filmdicke auf das Infiltrationsverhalten in Zusammenhang mit unterschiedlichen porösen Schichten durchgeführt werden. Auch die Verwendung verschiedener Temperaturen, sowie verschiedener Reinigungsschritte der Proben vor der Infiltration sollten weiter untersucht werden.

5.3 Focussed Ion Beam Milling poröser Germaniumschichten

Die zweite vorgestellte Methode zur Charakterisierung poröser Germaniumschichten basiert im wesentlichen auf der Verwendung des Rasterelektronenmikroskops indem zunächst die Präparationsmethode des „Focussed Ion Beam Millings“ (FIBM) angewandt wird. In diesem Kapitel werden zunächst drei verschiedene poröse Schichtarten, geätzt auf Ge - Wafern einer Dicke von $500\ \mu\text{m}$, bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV mit Galliumkationen beschossen. Der Ionenstrom beträgt in allen drei Fällen 1 pA. Der zweite Teil dieses Kapitels beschreibt FIB - Milling Experimente im Zusammenhang mit $150\ \mu\text{m}$ dicken Wafern. Es hat sich gezeigt, dass die Dicke der Wafer ein entscheidendes Kriterium bei der Untersuchung poröser Germaniumschichten darstellt. Insbesondere soll gezeigt werden welche Maßnahmen getroffen werden können, um die Zerstörung der porösen Schichten zu vermeiden bzw. zu minimieren. Hierzu werden zusätzlich Experimente mit niedrigerer Beschleunigungsspannung durchgeführt.

FIB - Milling zweier unterschiedlicher schwammartiger poröser Strukturen

Abb. 5.9 a) zeigt ein REM - Querschnittsbild einer porösen Schicht nach einem FIB - Milling - Experiment. In der Mitte des Bildes ist ein typischer Trapez - förmiger Krater zu erkennen. Hierdurch soll eine Redeposition von Atomen an den Seitenwänden während des Abtragens der Oberflächenatome verhindert werden [143]. Die poröse Schicht kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Den oberen Teil bis zu einer Schichtdicke von $\approx 0.6\ \mu\text{m}$ bildet eine Struktur deren Charakterisierung an dieser Stelle nicht eindeutig möglich ist. Vorweggreifend auf Kap. 6, handelt es sich vermutlich um eine „schwammartige“ poröse Struktur. Aufgrund der Beschaffenheit der oberen Schicht, durchsetzt von Kratern, bricht die Germaniumprobe nicht innerhalb eines der für die obere Schicht charakteristischen „Knubbels“, sodass im Querschnitt keine Aussage über die Beschaffenheit gemacht werden kann. Der zweite Teil der porösen Schicht besteht eindeutig aus einer „schwammartigen“ Struktur und besitzt am Übergang zum Festkörper stellenweise eine Begrenzung die vermutlich auf $\{111\}$ - Ebenen zurückgeführt werden kann.

Die sich für die in Abb. 5.9 a) gezeigte poröse Germaniumschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke ergebende Porosität ist in Abb. 5.9 b) gezeigt. Die bereits im REM - Querschnittsbild zu erkennenden Hohlräume am Übergang der oberen zu der unteren Struktur ergeben Porositäten von bis zu $\approx 60\%$. Bis zu einer Schichtdicke von $\approx 0.9\ \mu\text{m}$ sinkt die Porosität auf Werte zwischen $\approx 20\%$ - 30% . Im Bereich einer Schichtdicke zwischen $\approx 0.9\ \mu\text{m}$ - $1.1\ \mu\text{m}$ schwankt die Porosität deutlich stärker. In dieser Region gestaltet sich die Identifizierung der Poren zunehmend schwierig. Es kommt vermehrt der Einfluss des Curtaining - Effekts zur Geltung. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Anzahl der Poren ab, sodass weniger Poren durch den Curtaining - Effekt beeinflusst werden. Evtl. kommt es zu einer Verfälschung der tatsächlich vorliegenden Beschaffenheit. Eine Sequenz von REM - Oberflächenbildern, aufgenommen während eines FIB - Milling - Experiments ist in Abb. 5.10. gezeigt. In Abb. 5.10 a) ist die Grenzfläche von Struktur 1 und Struktur 2

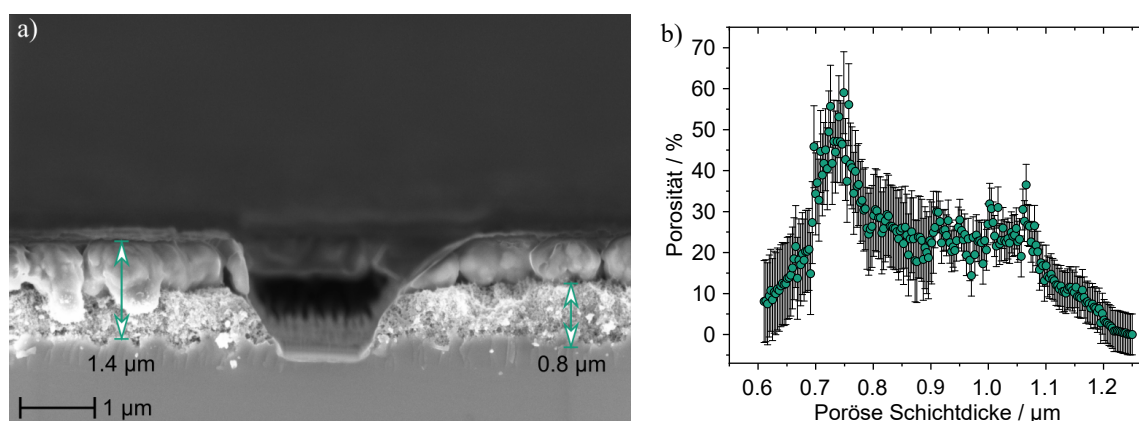


Abbildung 5.9: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht nach einem FIB-Milling-Experiment mit typischem Trapez-förmig abgetragenen Volumen. b) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.

zu erkennen. Die „knubbelartigen“ Bereiche können auch in diesem Fall nicht eindeutig als poröse Schicht identifiziert werden.

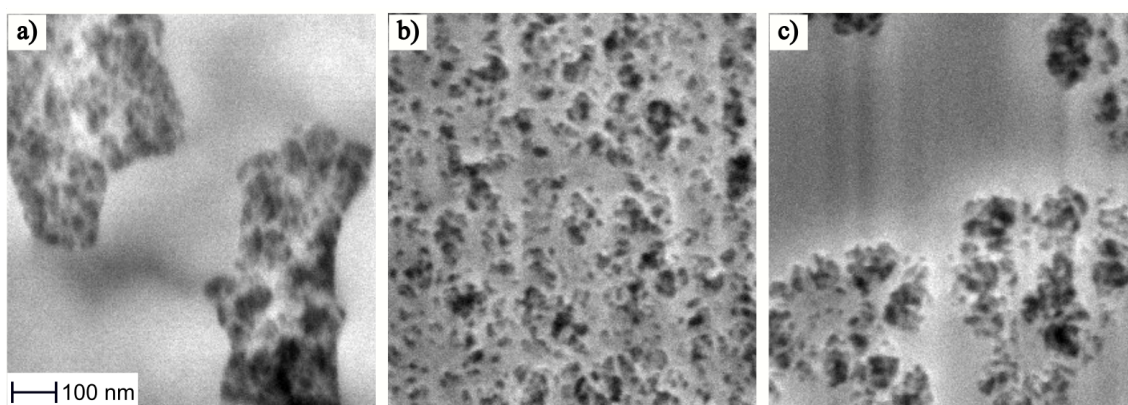


Abbildung 5.10: a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments mit der in Abb. 5.10 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.61 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.98 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 1.15 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).

Dies ist vermutlich auf den Einfluss der Galliumkationen zurückzuführen. Eine niedrigporöse Struktur, die durch einen teilweise hochporösen Bereich vom Festkörper getrennt ist, kann die durch den Galliumionenbeschuss entstehende Wärmeenergie vermutlich nicht wie ein Festkörper transportieren. In Abhängigkeit der gewählten Beschusszeit und der Stärke des Strahls ist es nicht auszuschließen, dass die Wärmeleitfähigkeit abnimmt und die Temperatur entsprechend:

$$T = \frac{P}{a\pi\kappa}, \quad (5.3)$$

lokal ansteigt [75]. Hierbei beschreibt P die Stärke des Ionenstrahls, κ die Wärmeleitfähigkeit der Probe und a den Radius des Ionenstrahlprofils auf der Probenoberfläche. So wurde bspw. in [143] bei einem Milling-Experiment von Silicium ein Temperaturanstieg von $\approx 2\text{K}$ beobachtet. Allerdings wurde auch keine porosifizierte Probe verwendet. Tatsächlich hat sich bei Experimenten an porösem Silicium gezeigt (in dieser Arbeit nicht gezeigt), dass diese keine bzw. nur wenige Anzeichen von Schmelzerscheinungen im Vergleich zum Germanium aufweisen. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass insbesondere durch den Beschuss der (110)-Ebene Galliumionen implantiert werden und so zu einer Verdichtung des Materials führen [163]. Abb. 5.10 b) zeigt ein REM-Oberflächenbild in einer Schichttiefe von $\approx 0.98\ \mu\text{m} \pm 0.01\ \mu\text{m}$. In diesem Fall ist eindeutig eine schwammartige Struktur zu erkennen. Ab einer Schichtdicke von $\approx 1.15\ \mu\text{m} \pm 0.01\ \mu\text{m}$ ist eine deutliche Abnahme der Poren zu erkennen, siehe Abb. 5.10 c). Allerdings ist nicht auszuschließen, dass sich die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Poren von der Anzahl der detektierten Poren unterscheidet.

FIB - Milling einer schwammartigen und einer verästelten porösen Struktur

Ein REM-Querschnittsbild der in diesem Kapitel untersuchten porösen Schicht ist in Abb. 5.11 a) gezeigt. Die poröse Schicht besitzt eine Gesamtschichtdicke von $\approx 1.9\ \mu\text{m}$ und kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Der oberste Bereich zeigt eine stark porosifizierte Struktur mit teilweise freistehenden Bereichen. Diese Struktur geht über in eine dichte schwammartige Struktur. Den dritten Bestandteil bildet eine verästelte Struktur einer Gesamtdicke von $\approx 1.1\ \mu\text{m}$. Die Bestimmung der Porosität für den ersten Bereich erweist sich aufgrund der teilweise freistehenden Strukturen als schwierig, sodass der in Abb. 5.11 b) gezeigte Porositätsverlauf erst ab einer Schichtdicke von $\approx 0.15\ \mu\text{m}$ angegeben werden kann. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Porosität mit zunehmender Schichtdicke abfällt. Die verschiedenen Bereiche der porösen Schicht können im Porositätsverlauf bestimmt werden und sind entsprechend gekennzeichnet.

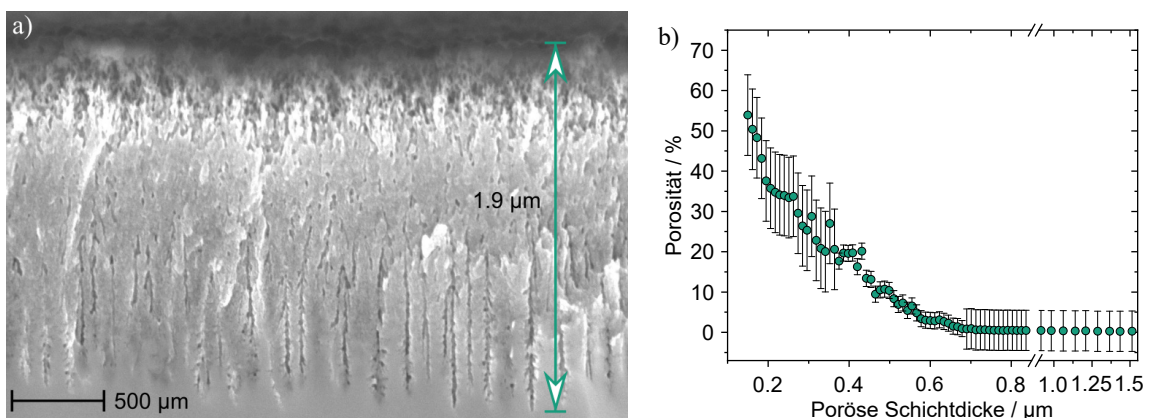


Abbildung 5.11: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bestehend aus drei verschiedenen Bereichen. b) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.

Die schwammartige Struktur weist zu Beginn eine Porosität von $\approx 55\%$ auf und nimmt insbesondere am Übergang zu der verästelten Struktur Porositätswerte um $\approx 1\%$ an. Es scheint so, als dass es bei dichten Strukturen vermehrt zu einer Beeinflussung der porösen Schicht durch den Galliumkationenstrahl kommt. Daraus resultiert eine verfälschte errechnete Porosität in diesen Bereichen. Betrachtet man erneut eine Sequenz aus REM-Oberflächenbildern aufgenommen in verschiedenen porösen Schichtdicken, siehe Abb. 5.12, so sind die Poren am Übergang der Region 1 zu Region 2 innerhalb des in Abb. 5.12 a) gezeigten REM-Oberflächenbildes voneinander unterscheidbar und im Einklang mit dem REM-Querschnittsbild. Ein REM-Oberflächenbild innerhalb des schwammartigen Bereichs, siehe Abb. 5.12 b), ermöglicht ebenfalls die Detektierung einzelner Poren und korreliert mit dem in Abb. 5.11 a) gezeigten REM-Querschnittsbild. Vergleicht man jedoch ein REM-Oberflächenbild der verästelten Struktur, siehe Abb. 5.12 c), mit dem in Abb. 5.11 a) gezeigten REM-Querschnittsbild, ist die Porendichte unterschiedlich. Innerhalb dichter poröser Strukturen kommt es eindeutig zu einer Veränderung durch das FIB-Milling.

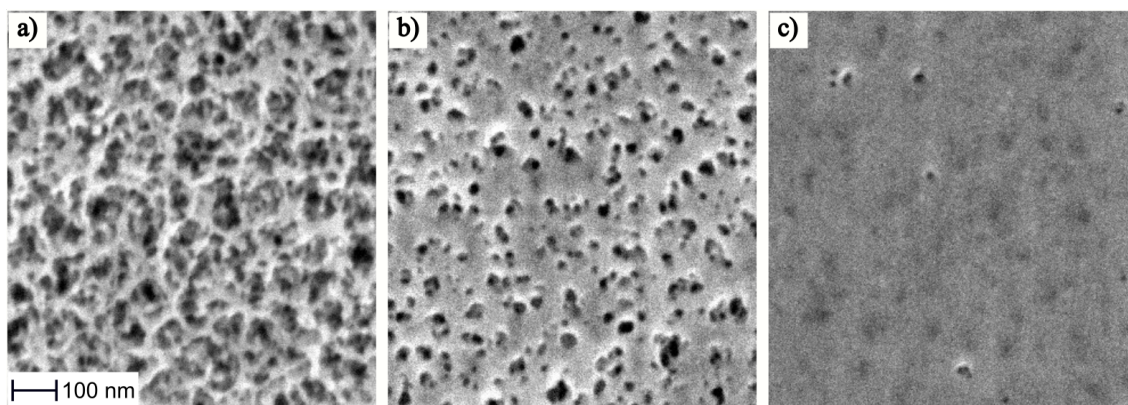


Abbildung 5.12: a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments mit der in Abb. 5.12 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.36 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.62 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 1.13 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).

FIB-Milling einer schwammartigen porösen Struktur

Die dritte mittels des FIB-Milling Verfahren untersuchte poröse Struktur auf Wafern einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ beschreibt eine gänzlich schwammartige Struktur. Betrachtet man das in Abb. 5.13 a) gezeigte REM-Querschnittsbild, so beträgt die Gesamtschichtdicke $\approx 1.2 \mu\text{m}$. Die schematische Darstellung in Abb. 5.13 b) verdeutlicht zusätzlich die durch $\{111\}$ -Ebenen erfolgende Begrenzung der porösen Schicht zum Festkörper. Die Bestimmung der Porosität erfolgt ab einer Schichtdicke von $\approx 0.05 \mu\text{m}$ und ist in Abb. 5.13 b) dargestellt. Beginnend bei einer Porosität von $\approx 45\%$ sinkt dieser Wert bereits bei einer Schichtdicke von $\approx 0.65 \mu\text{m}$ auf $< 5\%$. Es ist erneut davon auszugehen, dass es zu einer Verfälschung der Messwerte durch den Ionenstrahl kommt. Abb. 5.14 a) zeigt ein REM-Oberflächenbild der porösen Schicht aufgenommen bei einer Schichtdicke

von $\approx 0.22 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Die Anzahl der existierenden Poren deutet nicht auf eine Verfälschung der Aufnahme hin. In einer Tiefe von $\approx 0.43 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ ist ebenfalls noch keine Verfälschung der tatsächlichen Porendichte erkennbar, siehe Abb. 5.14 b). Betrachtet man jedoch das in Abb. 5.14 c) gezeigte REM - Oberflächenbild, welches bei einer Schichtdicke von $\approx 0.76 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ aufgenommen wurde, so korreliert die Anzahl der Poren nicht mit der Porendichte entsprechend Abb. 5.13 a).

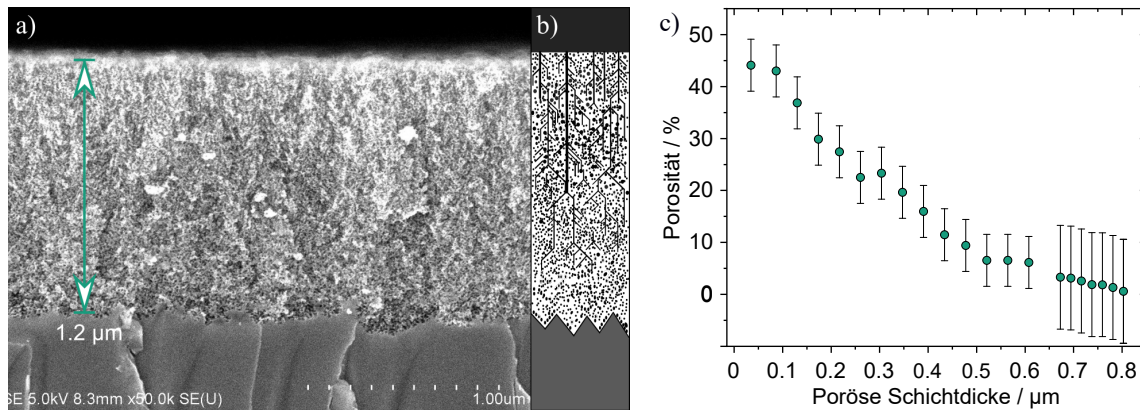


Abbildung 5.13: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bestehend aus einer schwammartigen porösen Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.

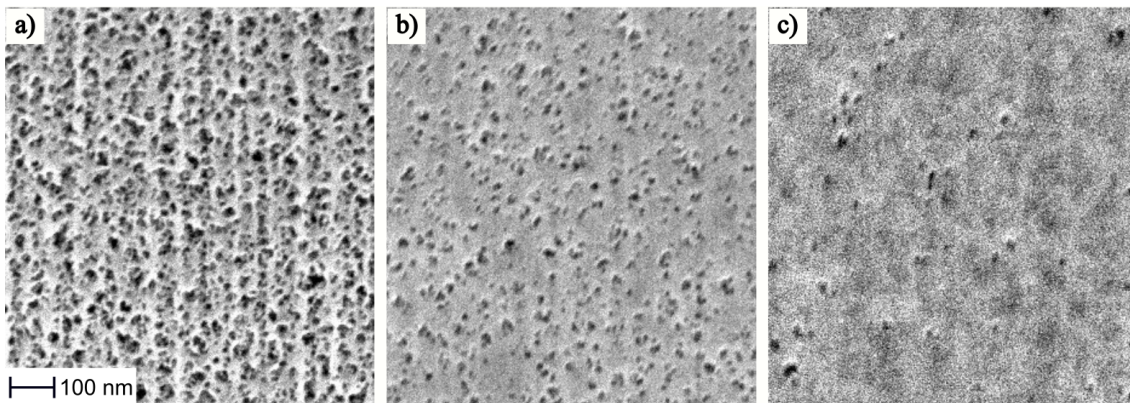


Abbildung 5.14: a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling Experiments mit der in Abb. 5.14 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.22 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.43 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 0.76 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).

3D-Rekonstruktion poröser Germaniumstrukturen

Die generierten REM-Oberflächenbildstapel der untersuchten porösen Germaniumschichten ermöglichen nicht nur die Bestimmung der Porosität in Abhängigkeit der Tiefe. Eine

weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der 3D-Rekonstruktion der untersuchten porösen Struktur. Auf diese Weise wird der Zugang zu einer weiteren wichtigen Messgröße im Zusammenhang mit porösen Schichten eröffnet, nämlich der Oberfläche die die Poröse Schicht besitzt. Zusätzlich kann mit der Angabe der Oberfläche der porösen Struktur in einer bestimmten Schichtdicke die Porengröße und Porendichte charakterisiert werden. Die Angabe lediglich der Porosität lässt darüber keine Aussagen zu. Im Folgenden soll die 3D-Rekonstruktion eines Teilbereichs der verästelten Struktur aus Abb. 5.11 a) demonstriert werden. Unter der Verwendung der Software *Dragonfly*TM ergibt sich bei einer geeigneten Wahl des Schwellwerts zur Unterscheidung des Festkörpers von den Poren für jedes untersuchte REM-Oberflächenbild und eines anschließenden Interpolationsschrittes, das in Abb. 5.15 gezeigte Resultat. Es ist, wie bereits im REM-Querschnittsbild, ein Hauptstamm mit zahlreichen Seitenzweigen zu erkennen. Auf diese Weise generierte 3D-Rekonstruktionen poröser Schichten ermöglichen eine eindeutige Charakterisierung der vorliegenden Struktur. Insbesondere lassen sich Rückschlüsse auf den genauen Zusammenhang zwischen dem vorliegen Kristallgitter und der Entwicklung der Porenkanäle während des Ätzvorgangs ziehen.

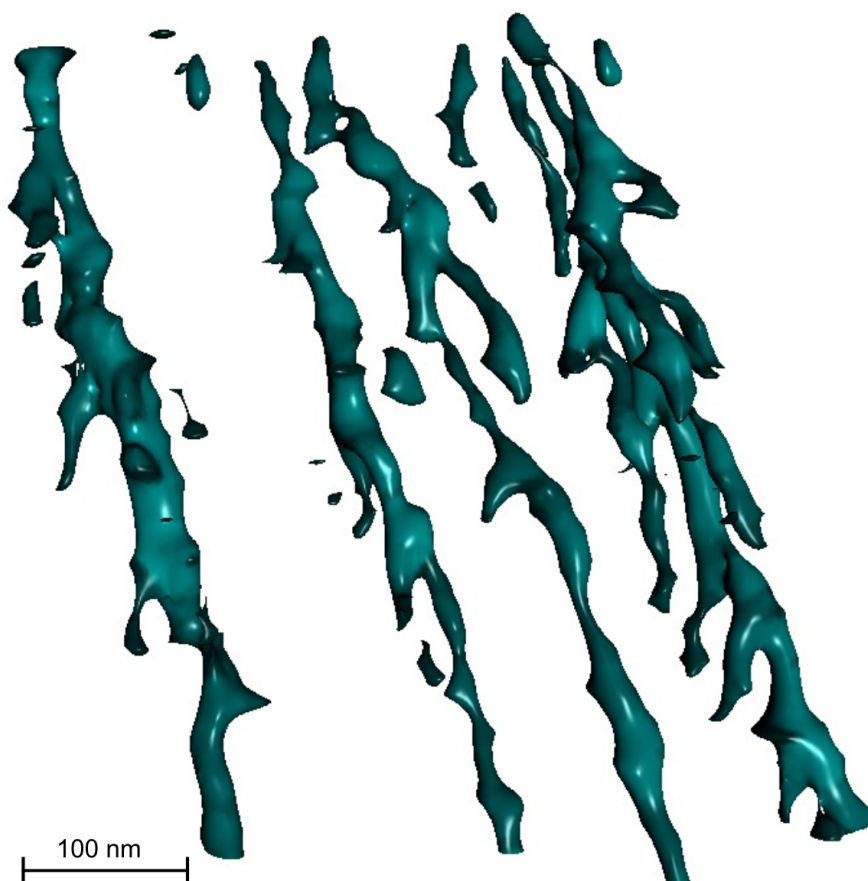


Abbildung 5.15: 3D-Rekonstruktion eines Teilbereichs der verästelten Struktur aus der in Abb. 5.11 a) gezeigten porösen Schicht.

Einfluss des Ionenstrahls auf die poröse Germaniumschicht

Bereits bei der Durchführung von FIB - Milling - Experimenten mit Germaniumwafern einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ hat sich gezeigt, dass die tatsächliche poröse Struktur durch den Ionenstrahl negativ beeinflusst werden kann. Die Durchführung von FIB - Milling - Experimenten mit porösen Schichten geätzt auf Wafern einer Dicke von $\approx 170 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$, hat dies zusätzlich bestätigt. Abb. 5.16 zeigt ein REM - Bild der für das FIB - Milling verwendeten und bis zu einer geringen Schichttiefe bereits abgetragenen porösen Schicht.

Das Milling wurde wie zuvor mit einer Beschleunigungsspannung von 30keV und einem Ionenstrom von 1pA durchgeführt. Im Probenquerschnitt ist zu erkennen, dass eine poröse Schicht existiert. Betrachtet man jedoch die Waferoberfläche wird ersichtlich, dass es zu einer Verschmelzung der porösen Struktur kommt. Dieses Phänomen tritt bereits nach einigen $10 \mu\text{m}$ Schichttiefe auf, sodass keinerlei Auswertung der vorliegenden porösen Schicht stattfinden kann. Zusätzlich ist im Querschnitt eine deutliche Veränderung der Festkörperstruktur zu erkennen. Hierdurch entstehen zusätzlich Streifen der beobachteten porösen Waferoberfläche. Die geringere Dicke der verwendeten Wafer ist ein weiteres Indiz für eine nicht ausreichende Wärmeabfuhr, ausgelöst durch den Galliumkationenbeschuss. So konnte erst unter der Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 6kV und eines sich zusätzlich hinter der zu untersuchenden Probe befindlichen Germaniumwafers, die Existenz von Poren im REM - Oberflächenbild und insbesondere mit zunehmender Schichttiefe nachgewiesen werden. Der Ionenstrom wurde hierbei zu 5pA gewählt. Für das FIB - Milling - Experiment wurde die in Abb. 5.17 a) gezeigte poröse Schicht gewählt. Die poröse Schicht kann in Bereiche unterschiedlicher Porendichten aufgeteilt werden und besitzt überwiegend eine verästelte Struktur. Für eine bessere Identifizierung der Poren, existieren zusätzlich markante und durch $\{111\}$ - Ebenen begrenzte Regionen am Übergang zum Festkörper. Eine Sequenz während des FIB - Milling - Experiments aufgenommener REM - Oberflächenbilder ist in Abb. 5.17 b) - c) gezeigt. Die zugehörigen Schichttiefen betragen entsprechend $\approx 0.5 \mu\text{m}$, $\approx 1.0 \mu\text{m}$ sowie $\approx 1.9 \mu\text{m}$ und sind zusätzlich in Abb. 4.4 a) durch die Position des Schnittes kenntlich gemacht. Somit kann der Einfluss des Ionenstrahls durch eine dickere Probe verringert werden. Jedoch zeigt sich

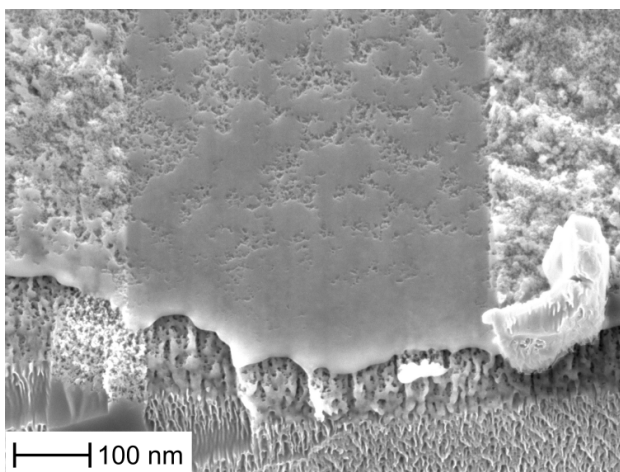


Abbildung 5.16: REM - Bild einer porösen Schicht aufgenommen während eines FIB - Milling - Experiments. Es sind gleichzeitig Teile des Probenquerschnitts, sowie der Probenoberfläche zu erkennen. Der abgetragene Bereich hebt sich rechteckig von der Probenoberfläche ab.

wie auch bei den Experimenten mit $500\ \mu\text{m}$ dicken Germaniumwafern eine Verfälschung der tatsächlich vorliegenden porösen Schicht insbesondere in Bereichen geringer bzw. abnehmender Porendichte. Zusätzlich sind in diesem Fall vermehrt Streifen auf den REM-Oberflächenbildern zu erkennen. Dies hängt jedoch überwiegend mit einer unebenen Bruchkante und dem dadurch verstärkt auftretenden Curtaining-Effekt zusammen. Der Galliumkationenstrahl verbleibt eine konstante Zeit an einer entsprechenden Stelle. Ist die Auftreffebene der Galliumionen uneben, so unterscheidet sich die Eindringtiefe nicht und das auf der Oberfläche initial existierende Relief wird auch an der wandernden Grenzfläche erkennbar bleiben [164]. Jedoch kann es sein, dass je nachdem wie weit entfernt von der Bruchkante die REM-Oberflächenbilder aufgenommen werden, aufgrund der Porosität und der dadurch unterschiedlichen Anzahl der die poröse Schicht durchdringender Galliumkationen, verstärkt die Entstehung von Streifen zu beobachten ist. Diesem Phänomen kann jedoch durch ebene Bruchkanten oder mittels Argon polierten Bruchkanten entgegen gewirkt werden. Zusätzlich konnte in [164] beobachtet werden, dass eine Senkung der Ionendichte bei einer Ionenstrahlenergie von $10\ \text{keV}$ eine deutliche Verringerung der auftretenden Streifen verzeichnet werden konnte.

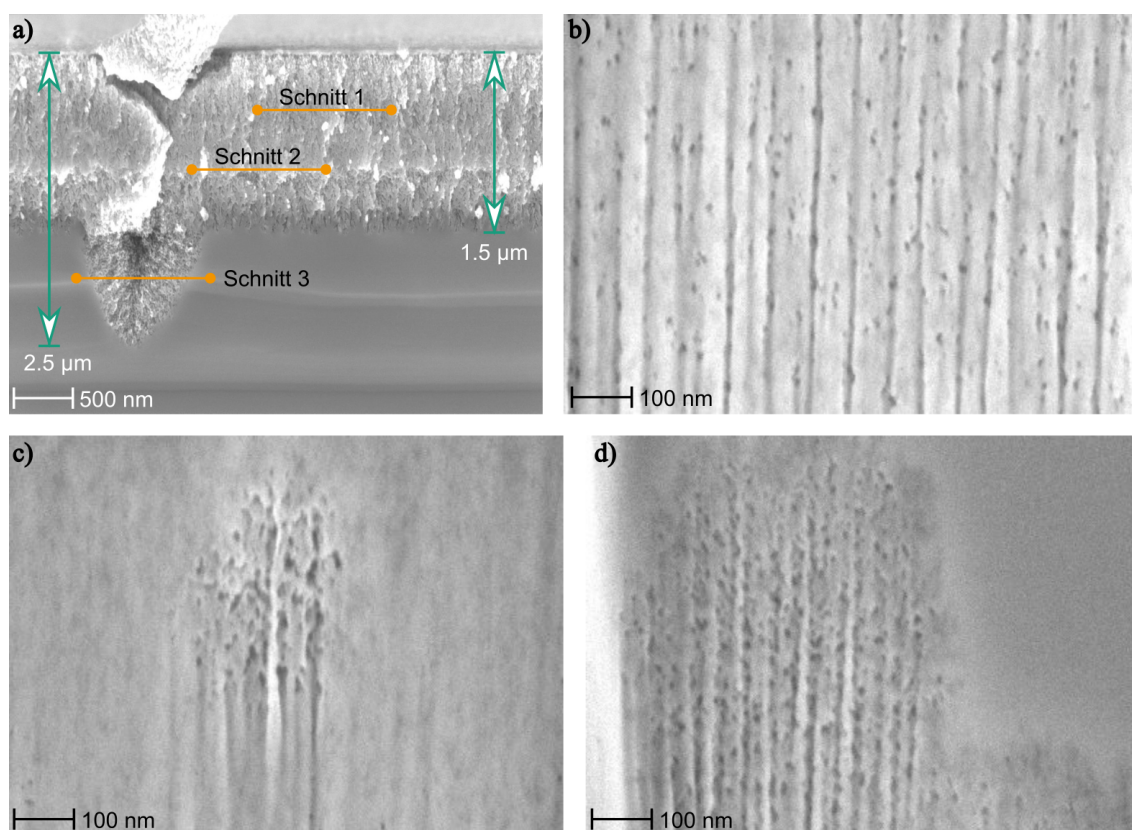


Abbildung 5.17: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht mit markierten Schichttiefenpositionen (Schnitt 1-3) in orange. b)-d) REM-Oberflächenbilder aufgenommen in den Schichttiefen $\approx 0.5\ \mu\text{m}$, $\approx 1.0\ \mu\text{m}$ sowie $\approx 1.9\ \mu\text{m}$ entsprechend der Kennzeichnung Schnitt 1-3 in a).

5.3.1 Diskussion FIB - Milling poröser Germaniumschichten

Bei der Durchführung von FIB - Milling - Experimenten an porösen Germaniumschichten konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten Voraussetzungen die existierende poröse Struktur erhalten bleibt. Bei der Untersuchung der resultierenden REM - Oberflächenbilder kann so die Bestimmung der Porosität in Abhängigkeit der Schichtdicke ermittelt werden und Rückschlüsse auf bzw. Anpassungen bei der Durchführung der Ätzexperimente gemacht werden. Allerdings konnte ebenfalls beobachtet werden, dass insbesondere niedrigporöse bzw. dichte poröse Strukturen derart durch den Galliumkationenbeschuss verändert werden, dass keinerlei Zusammenhang zu den tatsächlich vorliegenden porösen Morphologien hergestellt werden kann. Einerseits konnte der Einfluss der verwendeten Waferdicke und eine damit einhergehende bessere Wärmeableitung festgestellt werden. Andererseits wurde der Einfluss der Beschleunigungsspannung und die damit einhergehende Änderung der kinetischen Energie der Galliumkationen als ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ermittelt. Erst nach einer Verringerung der Beschleunigungsspannung in Kombination mit dickeren Waferstücken im Probenhalter konnten die vorliegenden porösen Strukturen untersucht werden. Dies war ein weiteres Indiz auf eine nicht ausreichend vorhandene Wärmeabfuhr bei Verwendung dünner Germaniumwafer. Eine Störung der elektrischen Leitfähigkeit kann jedoch ausgeschlossen werden, da bei der Verwendung niedriger Beschleunigungsspannungen die porösen Strukturen auch bei der Verwendung von Ionenströmen von bis zu 5 pA nicht nachteilig verändert wurden. Somit muss davon ausgegangen werden, dass der Wärmeenergieübertrag eine entscheidende Rolle beim FIB - Milling innehat. Weiterhin muss untersucht werden inwiefern sich der Beschuss anderer Ebenen mit Galliumkationen auf die poröse Struktur auswirkt und inwiefern sich eine mögliche Implantation von Galliumkationen bemerkbar macht. Auch die Verwendung von Proben mit unebenen Bruchkanten kann sich als nachteilig erweisen und zu einer Bildung von Streifen innerhalb der porösen Schicht führen. Eine weitere Möglichkeit des FIB - Millings konnte durch die mittels der Software *Dragonfly*TM erfolgte 3D - Rekonstruktion ausgewählter poröser Schichtbereiche aufgezeigt werden. Auf diese Weise lässt sich nicht nur die Porosität besser beschreiben, sondern auch die Fläche der porösen Struktur in einer beliebigen Schichttiefe. Ein großer Nachteil der FIB - Milling Methode ist einerseits die lange Prozessdauer, insbesondere bei der Aufnahme von REM - Oberflächenbildern im Abstand von wenigen Nanometern. Andererseits sind bei geätzten porösen Strukturen Vergrößerungen im Bereich von bis zu $1 \cdot 10^4$ aufgrund der kleinen Porengrößen notwendig. In diesem Zusammenhang führt die Probendrift zu regelmäßigen Änderungen der Position der untersuchten Probenoberfläche. Aufgrund dieser Besonderheiten ist es ausgesprochen wichtig einen zusätzlichen und zuverlässigen Referenzprozess zur Bestimmung der Porosität zu entwickeln. In diesem Sinne könnte die Kombination aus dem FIB - Milling und dem Polystyrol - Infiltrationsverfahren einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis, sowie zu der Verbesserung der porösen Germaniumschichten leisten.

6 Bipolares elektrochemisches Ätzen poröser Ge - Schichten

Basierend auf den in Kap. 3.2 vorgestellten Ergebnissen und Erkenntnissen, liegt wie bereits beschrieben folgender Ausgangspunkt für die Durchführung der elektrochemischen Ätzexperimente an p-Typ Germaniumwafern vor. Während Rojas *et al.* und Boucherif *et al.* ihren Fokus überwiegend auf den Nachweis der Ausbildung einer Trennschicht entsprechend Abb. 1.2 fokussierten, so beschäftigte sich Tutashkonko *et al.* vorzugsweise mit Ätzexperimenten in Abhängigkeit der Gesamtprozessdauer vgl. Kap. 3.2. In diesen Arbeiten gelang neben der Existenz schwammartiger poröser Strukturen auch der Nachweis von verästelten, sich an der Kristallstruktur orientierenden, porösen Strukturen (im Englischen als „Fishbone“ oder auch „Pinetree“ bezeichnet). Vermutlich aufgrund einer gewissen Analogie zum Silicium-Ätzprozess und dem daraus resultierenden Fokus auf schwammartige poröse Strukturen, wurde eine detaillierte Untersuchung dieser verästelten porösen Strukturen nicht durchgeführt und es verblieb bei denen im Jahre 2013 durch Tutashkonko *et al.* publizierten Ergebnissen zu deren Existenz [26, 33, 34]. Zusätzlich wurde 2017 von Bioud versucht durch das bipolare Ätzen die Zeit zur Herstellung porösen Schichten zu reduzieren [165]. Es existieren demzufolge nur unzureichend Erkenntnisse bzgl. der Reaktion schwammartiger und verästelter poröser Schichten auf die Änderung wichtiger Ätzparameter (bspw. der Stromdichten u. a.) und keine Erkenntnisse bzgl. deren Annealingverhaltens. So konnten bisher auch keine Rückschlüsse aus den daraus resultierenden Eigenschaften solcher poröser Strukturen für die III - V - Epitaxie und Solarzellenherstellung gezogen werden. Die bis dato durchgeführten Annealingexperimente auf Grundlage schwammartiger poröser Germaniumstrukturen brachten nur unzufriedenstellende Ergebnisse hervor, bspw. im Hinblick auf die Morphologie und Rauigkeit der Probenoberflächen [30, 36, 166]. Auch darauf gewachsene III - V - Epitaxieschichten und anschließende Herstellung von Solarzellen mit Wirkungsgraden unterhalb von 5.7% brachten nicht den gewünschten Erfolg [166]. Des Weiteren konnte die Herstellung von homogen und vollflächig geätzten bzw. getemperten porösen Schichten auf den für die Industrie wichtigen 4 bzw. 6 Zoll Wafern nicht gezeigt werden, sodass immer nur kleine Bereiche der Proben die geforderten Zielsetzungen erfüllten.

So sollen insbesondere die verästelten Strukturen Bestandteil ausführlicher Untersuchungen des ersten Unterkapitels sein. Es soll aber auch ein Fokus auf die Entstehung der schwammartigen porösen Struktur gelegt werden, da diese bereits in den Arbeiten von Rojas [30] in Abhängigkeit ihrer Porosität als mögliche Separationsschicht diente. Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsaufbauten soll einerseits aufgezeigt werden inwiefern die in [30, 33, 34] gezeigten Ergebnisse reproduziert werden können. Anschließend soll ein Parameterraum durch die Variation verschiedener Parameter festgelegt werden, welcher die Herstellung der schwammartigen, der verästelten und etwaiger gesonderter, jedoch wichtig erscheinender, poröser Strukturen ermöglicht. Neben der Angabe eines Parameterraumes soll aus den Ergebnissen der Experimente auf die Theoriebildung zur Entstehung der verschiedenen porösen Strukturen eingegangen werden und auf diese Weise der Übergang zum zweiten Unterkapitel geschaffen werden.

Bei der Herstellung einer höher porösen Trennschicht beim Ätzen von Siliciumwafern war

die sukzessive Anwendung eines Anschlussprozesses nach dem Ätzen der niederporösen Schicht unabdingbar. So soll sich das zweite Unterkapitel mit der Auswirkung auf die bereits bestehende poröse Schicht und / oder den sich darunter befindlichen nicht porosifizierten Festkörper von sukzessive ausgeführten Ätzprozessen beschäftigen. Für die Durchführung dieser Abfolge an Ätzexperimenten werden zwei unterschiedliche Parametersätze verwendet, sodass eine Einteilung in einen Grund- und Anschlussprozess erfolgen kann. Die Wahl der Parametersätze basiert auf den Erkenntnissen des ersten Unterkapitels und wird sodann näher erörtert. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus den Auswirkungen der Anschlussprozesse wird ein Modell bzw. eine den durchgeführten Experimenten entsprechende Anzahl an Modellen abgeleitet, welche es ermöglichen das Ätzgeschehen zu verstehen und schließlich gezielt poröse Schichten bestimmter Eigenschaften herstellen zu können.

Im Folgenden soll anhand Abb. 6.1 ein Satz an Bezeichnungen bzgl. poröser Schichten festgelegt werden, um ein leichteres Verständnis der Beschreibungen und Argumentationen zu erreichen. In Abb. 6.1 rechts oben ist zu erkennen, dass der vorliegende Festkörper porosifiziert ist und sich innerhalb dieser Schicht unterscheidet. Der porosifizierte Anteil eines Festkörpers wird als poröse Schicht bezeichnet. Besteht die poröse Schicht aus auffällig verschiedenen bzw. unterscheidbaren Regionen wie im vorliegenden Fall, so bildet dieser einen porösen Schichtstapel, dessen einzelne Regionen als Strukturen entsprechend ihrer Form bezeichnet werden.

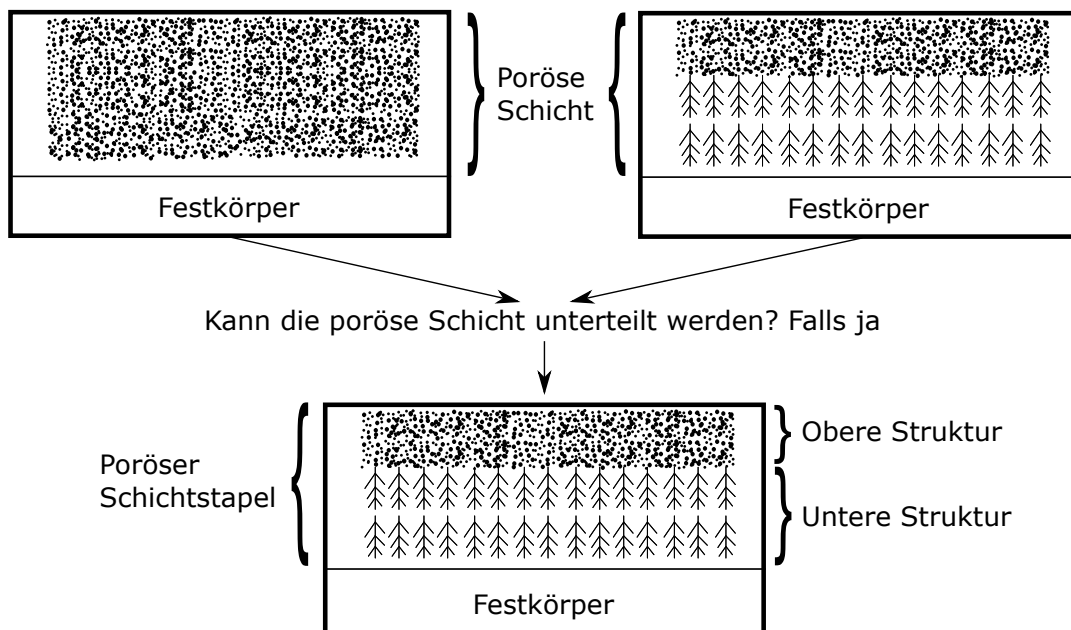


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Querschnitts einer porosifizierten Probe sowie der Benennung einzelner Bereiche.

In Abb. 6.1 ist dies bspw. die schwammartige und die verästelte poröse Struktur. Die unmittelbar an die Oberfläche der Probe anschließende poröse Struktur wird als oberste Struktur bezeichnet, sowie die unmittelbar an den nicht porosifizierten Festkörper anschließende poröse Struktur als unterste Struktur bezeichnet. Existieren mehr als zwei

eindeutig unterscheidbare Strukturen, so liegt unterhalb der obersten porösen Struktur die zweite poröse Struktur und überhalb der untersten porösen Struktur die n -te poröse Struktur. Es gilt $n = \text{Gesamtzahl der porösen Strukturen} - 2$.

Grundsätzlich erfolgt die Beschreibung der porösen Schichten bzw. Schichtstapel anhand von REM-Querschnittsbildern nach dem Brechen der Proben. Aufgrund der teils sehr kleinen Feinheiten der porösen Strukturen (≈ 10 nm), sowie störender Brechartefakte, kann die vorliegende poröse Schicht nicht in jedem Fall bei einer Vergrößerung, die die gesamte poröse Schicht zeigt, eindeutig identifiziert bzw. wiedergegeben werden. Da wie bereits in Kap. 5 erwähnt, die äußerst aufwändigen Verfahren der Polystyrol-Infiltration bzw. des FIB-Millings nicht an jeder Probe durchgeführt werden konnten, erfolgt neben sämtlichen REM-Querschnittsbildern, entsprechend Kap. 5.3 Abb. 5.13, eine schematische Darstellung der vorliegenden porösen Schicht bzw. des Schichtstapels. Bei der Erstellung der einzelnen schematischen Abbildungen wurden einerseits stark vergrößerte REM-Querschnittsbildaufnahmen an verschiedenen Stellen untersucht. Andererseits wurden die Ergebnisse in Zusammenhang mit ähnlichen porösen Schichten verglichen, an denen das FIB-Milling- und / oder Infiltrationsverfahren durchgeführt wurde. Auf diese Weise soll dem Leser ein hinreichend guter Überblick gegeben werden, ohne für jede hergestellte poröse Schicht, eine Vielzahl an Charakterisierungsmethoden anzuwenden bzw. eine Vielzahl an REM-Querschnittsbildern verschiedener Vergrößerungen zu zeigen.

Der versuchsbezogen größte Unterschied der beiden folgenden Unterkapitel liegt in der Anzahl durchgeführter Einzelätzexperimente pro Gesamtversuch. Dabei besteht im ersten Unterkapitel der Gesamtversuch aus nur einem Ätzexperiment und einem über die gesamte Versuchsdauer konstanten Parametersatz. Ein Parametersatz definiert alle zur Durchführung eines Ätzexperiments notwendigen Parameter. Abb. 6.2 verdeutlicht die nachfolgend beschriebenen Zusammenhänge. Das erste Ätzexperiment mit einem Satz

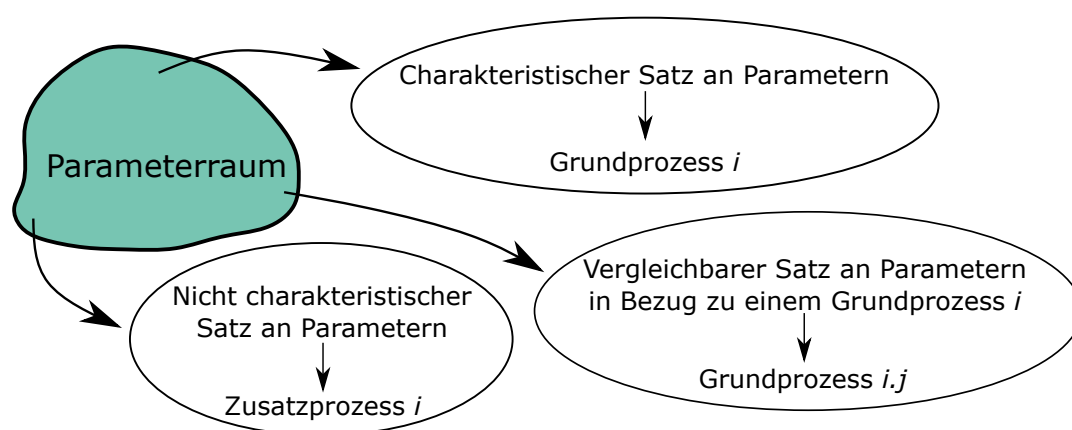


Abbildung 6.2: Überblick über die Bezeichnung der einzelnen Prozesse.

konstanter Parameter bildet den Basisprozess. Somit bestehen alle Ätzversuche des ersten Unterkapitels aus Basisprozessen. Die sich als wichtig herausstellenden Basisprozesse werden im zweiten Unterkapitel als Grundprozesse definiert (bspw. Grundprozess 1 oder GP1). Eine Teilmenge des Parameterraums bildet sodann das charakteristische Erkennungsmerkmal eines Grundprozesses. Werden Änderungen an den Parametern eines

Grundprozesses durchgeführt, so werden die Grundprozesse anschließend indiziert (bspw. Grundprozess 2.1). Dies hängt jedoch von der Art der Änderung ab und wird in den Unterkapiteln näher besprochen. Des Weiteren wird allgemein ein auf einen Basisprozess folgender Ätzprozess als Anschlussprozess bezeichnet. Existiert mehr als ein Anschlussprozess, werden diese ebenfalls indiziert (bspw. Anschlussprozess 1). Besondere Prozesse, die nicht in die Kategorie eines Grundprozesses eingeordnet werden, tragen die Bezeichnung Zusatzprozess. Einen Sonderfall bildet der Passivierprozess, welcher einen Prozess einer Dauer länger als 10 s charakterisiert, während die primär zu ätzende Oberfläche des Wafers als Kathode polarisiert ist. Die während eines Passivierprozesses ablaufenden Reaktionen können in Abhängigkeit des Passivierungsgrades der Oberflächenatome entsprechend der Gleichungen 3.16 - 3.22 beschrieben werden.

6.1 Einstufige Ätzprozesse - Quasi einlagige & mehrlagige poröse Schichten

Um die geforderte Zielsetzung zu erfüllen ist der Spezialfall der Kombination von Germanium in wässriger Flusssäure zu beachten. Es bedarf der Kenntnis der wichtigsten Parameter über die Einflussnahme auf die poröse Schicht bei der Durchführung bipolarer elektrochemischer Ätzexperimente. Sodann kann die gezielte Untersuchung der Einflussnahme durch die Änderung dieser Parameter in Bezug auf die entstehende poröse Schicht erfolgen. Die gewählten Parameter werden über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten. In diesem Sinne handelt es sich um einstufige Ätzprozesse, die jedoch aufgrund der unterschiedlichen Passivierung der Germaniumoberflächenatome, auch in porösen Schichtstapeln resultieren können. Soweit die Erkenntnisse dieser Einstufigen Experimente es zulassen, werden die Theorien des Gitterangriffs in Abhängigkeit der Parameter eingeführt.

Ausgehend von dem Ziel der Ablösung einer dünnen Schicht von dem Substrat nach einem Hochtemperaturprozess, liegt das Bestreben darin, jegliche gewünschte Porosität möglichst präzise in der notwendigen Tiefe des Germaniumwafers zu ätzen. An dieser Stelle zeigt sich der starke Unterschied zum Silicium. Da jegliches Silicium-Oberflächenatom nach dem Ablösen der vorigen Oberflächenatome mit Wasserstoff passiviert wird, siehe Kap. 3, bildet die Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzter Festkörper solange den Ort des Ladungsaustauschs wie Flusssäuremoleküle vorhanden sind [167]. Dies ist insbesondere dann möglich wenn der durch die Stromdichte festgelegte Ladungsaustausch geringer ist als die Anzahl nachdiffundierender Flusssäuremoleküle. Zum Anderen folgt aus dieser vollständigen Wasserstoff-Passivierung eine Feldlinienkonzentration an den Porenspitzen aufgrund deren Krümmung [168], sodass eine Erhöhung der Stromdichte gleichzeitig zu einem Anstieg der Ätzrate bzw. der Porosität in der ab diesem Zeitpunkt entstehenden porösen Schicht führt. Ein gezieltes Erzeugen einer neuen Schicht im Festkörper ohne die Beeinflussung der bereits existierenden porösen Gesamtschicht, wird somit möglich. Die Zunahme der Ätzrate korreliert jedoch nicht linear mit der Zunahme der Stromdichte [30]. Auch im Silicium kann es zu einer Änderung der porösen Schichtform kommen, unabhängig von einer Änderung der Parameter. Hierbei äußert sich eine Änderung der porösen Schicht insbesondere durch einen Anstieg der Porendichte [168], was auch zu einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Ätzrate und Stromdichte führt. Weiterhin ist mit zunehmender Ätztiefe die Auswirkung des gegebenenfalls verwendeten Benetzungsmittels und eine Änderung des Dissoziationsgrades zu berücksichtigen [30].

Beim bipolaren elektrochemischen Ätzen poröser Germaniumschichten kommt ein zusätzlicher Freiheitsgrad hinzu. Dabei handelt es sich um den Passivierungsgrad der Oberflächenatome. Durch die Ablösung eines Germaniumoberflächenatoms bildet das nachfolgende Germaniumoberflächenatom eine Bindung mit einem Hydroxidmolekül, vgl. Kap. 3.2.3. Aufgrund der zusätzlichen Elektronenschale im Vergleich zum Silicium geht Germanium vermutlich deshalb bevorzugt diese Bindung ein und nicht jene mit einem Wasserstoffatom. Hydroxidionen sind durch die Autoprotolyse des Wassers vorhanden und als Ionenleiter [169] mitverantwortlich für den Ladungstransport in reinem Wasser [170]. Während eines Ätzpulses gibt das Hydroxidion demnach sein Elektron an das Leitungsband des Germaniums ab und muss im Vergleich zu einer Wasserstoff-Passivierung nicht

erst vom Germaniumoberflächenatom gelöst werden. Mittels der Fluoridionen werden entsprechend Hydroxid - passivierte Oberflächenatome bevorzugt vom Festkörper gelöst. Da im Elektrolyten auch Fluoridionen vorhanden sind, können diese aber auch direkt ohne einen Zwischenschritt an dem die Hydroxidionen beteiligt sind, die offenen Oberflächenbindungen sättigen [27]. Es folgt, unabhängig davon ob sich so ein Oberflächenatom an einer Porenspitze oder in weiter oben liegenden Bereichen befindet, der bevorzugte Ladungsaustausch findet hierüber statt. Zusätzlich folgt aus der hohen Elektronegativität des Fluors eine asymmetrische Ladungsverteilung entlang der Atombindung [30, 171] zum Germanium und deshalb vermutlich eine Verschiebung des Germaniumatoms aus seiner Gleichgewichtslage abhängig von der Anzahl der Bindungen, die in den Festkörper ragen [30]. Dies wurde ebenfalls bei der Ablösung von Siliciumoberflächenatomen beobachtet [30]. Um den Ort des Ladungsaustausches gezielt steuern zu können, besteht entsprechend der Gleichungen 3.18 - 3.22 die Möglichkeit, durch die Umkehr der Ladungsträgerflussrichtung, Einfluss auf die Sättigung der Germaniumoberflächenbindungen zu nehmen. Die größte Einflussmöglichkeit auf die entstehende Schicht liegt u. a. in der Variation des Pulsdauernverhältnisses. Die wichtigsten Einflussgrößen sind somit das Pulsdauernverhältnis $T_{+/-}$ basierend auf der Ätzpulsdauer t_+ und der Passivierpulsdauer t_- . Des Weiteren hat die verwendete Ätzstromdichte j_+ , die Passivierstromdichte j_- , sowie das sich daraus ergebende Stromdichtenverhältnis $J_{+/-}$ und die Gesamtprozessdauer t_{ges} einen entscheidenden Einfluss auf die entstehende poröse Schicht.

6.1.1 Einfluss des Pulsdauernverhältnisses

Das Pulsdauernverhältnis ($T_{+/-}$) ist definiert als der Quotient aus der Dauer eines Ätzpulses (t_+) und der Dauer des darauffolgenden Passivierungspulses (t_-), eines auf eine Gesamt- oder Teilzeit normierten periodischen elektrochemischen Prozesses, siehe Abb. 6.3. Die Periodendauer T ist definiert als die Summe des Ätzpulses t_+ und des Passivierungspulses t_- . Dabei lassen sich prinzipiell 5 Arten von Pulsdauernverhältnissen unterscheiden:

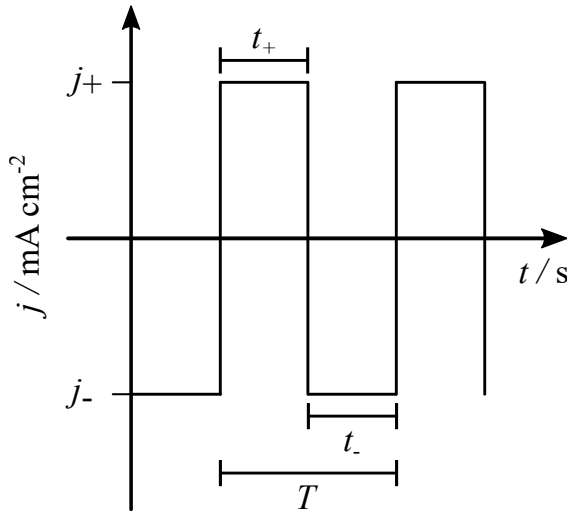


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung eines typischen Stromdichteverlaufs in Abhängigkeit der Zeit bei der Durchführung eines elektrochemischen Ätzexperiments. Die Periodendauer T ist definiert als die Summe des Ätzpulses t_+ und des Passivierungspulses t_- . Die Stromdichte des Ätzpulses ist mit j_+ und die Stromdichte des Passivierungspulses mit j_- benannt.

1. $t_+/t_- > 1$
2. $t_+/t_- = 1$
3. $t_+/t_- < 1$
4. $t_+/t_- \gg 1$
5. $t_+/t_- \ll 1$

Wie bereits für p- [29] und n-dotiertes [28] Germanium gezeigt wurde, ist die elektrochemische Zersetzung stets begleitet von der Zerstörung der bereits geätzten porösen Schicht. Ursächlich hierfür ist ein potenziell möglicher Ladungsaustausch über alle Oberflächenatome in der porösen Schicht, die Hydroxid-passiviert sind. Somit muss die tiefste Stelle der porösen Schicht ausgehend von der Waferoberfläche mitnichten auch als der Ort des initialen Ladungsaustausches zu Beginn des n -ten Ätzpulses angenommen werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Pulsdauernverhältnis der ersten Art als Ausgangspunkt gewählt, um den Beginn des Einflusses der Passivierung auf die entstehende Schicht zu beobachten. Eine typische resultierende poröse Schicht ist in Abb. 6.4 a) dargestellt. Hierbei beträgt bei einer Gesamtprozessdauer t_{ges} von 120 min, die gewählte Ätzpulsdauer $t_+ = 1$ s und die Passivierungspulsdauer $t_- = 1/3$ s. Dies entspricht einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} \approx 3$. Die gewählte Stromdichte hat einen Wert von $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist in Abb. 6.4 a) gezeigt. Die Struktur weist eine Krater-ähnliche Morphologie und insbesondere starkes anisotropisches Ätzverhalten auf. Teilweise sind Terrassen zu erkennen, deren Höhenversatz mehrere Mikrometer beträgt. Abb. 6.4 b) zeigt einen vergrößerten Bereich einer solchen Terrasse. Eine poröse Struktur ist mittels der verwendeten Parameter nicht entstanden. Die noch verbliebenen Seitenwände bilden durch $\{111\}$ -Ebenen beschränkte (Halb)Sphären. Auch

freistehende Säulen mit derartigen Ätzstrukturen sind vorhanden. Vermutlich können während des Ätzvorgangs solche Säulen vollständig vom Festkörper getrennt werden indem deren Verbindungspunkt weggeätzt wird. Die Neigung der Oktaeder-ähnlichen Ketten bzw. der Terrassen gibt einen Hinweis auf die 6° Missorientierung der (100)-Oberfläche zur nächsten (111)-Oberfläche. Eine schematische Darstellung der Oktaeder-ähnlichen Ketten ist in Abb. 6.4 c) dargestellt.

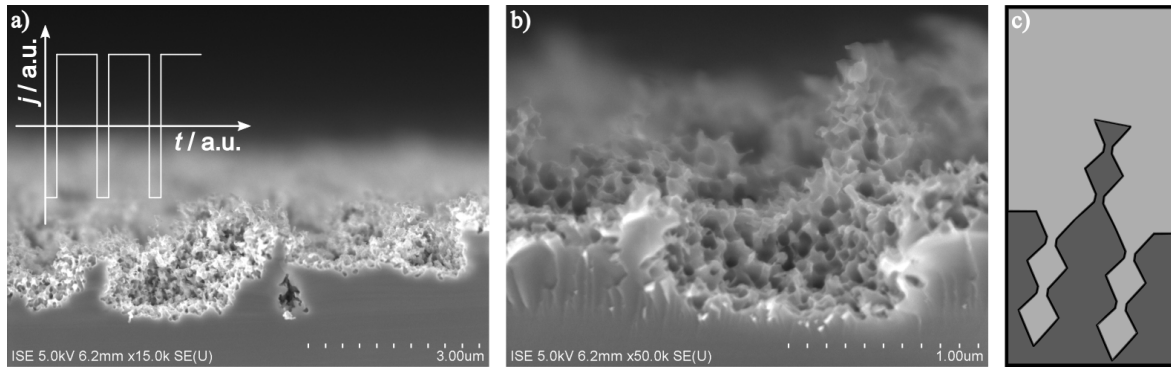


Abbildung 6.4: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} \approx 3$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 1/3$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch eingebettet mit absoluten Werten von $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) REM-Querschnittsbild eines vergrößerten Bereichs an der Grenzfläche poröse Struktur / ungeätzter Festkörper der in a) gezeigten porösen Schicht. c) Schematische Darstellung Oktaeder-ähnlicher Ketten verursacht durch den Ätzprozess.

Aufgrund der Tatsache, dass es evtl. schon zu Ablösungen während des Ätzprozesses gekommen sein könnte, siehe freistehende Bereiche in Abb. 6.4 a) & b), wurde die Gesamtprozessdauer der Prozesse in Kap. 6.1.1 überwiegend mit jeweils 60 min festgelegt, in Ausnahmefällen auch 120 min. Ändert man das Pulsdauernverhältnis zu $T_{+/-} = 2$, mit $t_+ = 1$ s und $t_- = 0.5$ s, so ist es möglich eine dünne poröse Schicht von ≈ 0.25 µm zu ätzen. Abb. 6.5 a) zeigt ein REM-Querschnittsbild unter Verwendung einer Ätzstrom- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm² bei einer Gesamtprozesszeit von 60 min.

Allerdings geht mit diesem Pulsdauernverhältnis einher, dass die resultierende Schicht in zwei Regionen unterteilt werden kann. Die obere Schicht beginnt vermutlich an der ursprünglichen Oberfläche des Wafers und besitzt eine Dicke von ≈ 0.25 µm. Die zweite darunterliegende Schicht ist von höherer Porosität und besitzt eine Dicke von ≈ 0.35 µm. An der Grenzfläche zum Festkörper ist erneut das anisotrope Ätzverhalten zu erkennen, welches sich, wie beim Ätzprozess zuvor, in Oktaeder-ähnlichen Hohlräumen manifestiert. Weiterhin ist am Übergang zum Festkörper eine Begrenzung durch {111}-Ebenen zu erkennen. Abb. 6.5 b) zeigt schematisch den Aufbau der porösen Schicht. Unterhalb der ersten Region sind Kavitäten erkennbar, die darauf hindeuten, dass es an diesen Stellen zu einem stärkeren lokalen Ladungsaustausch orthogonal zur Waferoberfläche kommt. Diese Kavitäten bilden im weiteren Ätzverlauf Ausgangspunkte, die durch Bildung von

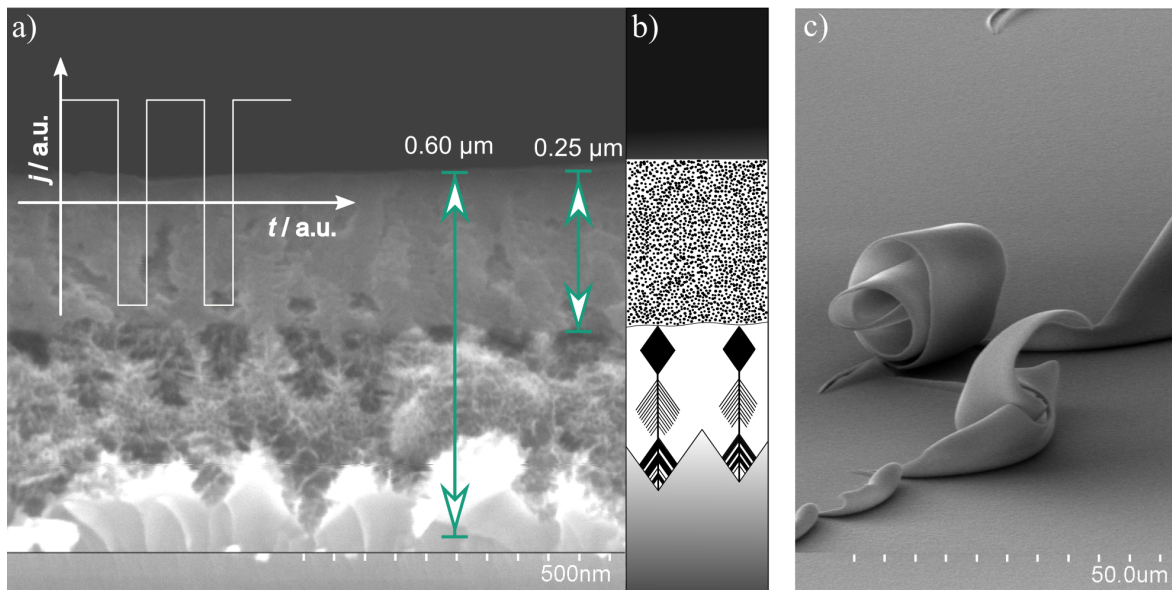


Abbildung 6.5: REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 0.5$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht an einer Stelle mit Ablöseerscheinung in Form einer Spiralfeder.

Seitenzweigen entsprechend der vorliegenden Kristallstruktur die Oktaeder-ähnlichen Ketten ergeben. Aufgrund der höheren Porosität erfolgt eine vorzeitige Delamination der oberen Region, siehe Abb. 6.5 c). Die Ablösung erfolgt jedoch erst, nachdem der Elektrolyt bzw. das deionisierte Wasser aus der Probe ausdunstet bzw. die Probe getrocknet wird. Im Elektrolyten und im deionisierten Wasser löst sich die poröse Schicht nicht vom Festkörper. Die Ablösung erfolgt in einer Art, dass die obere poröse Schicht oftmals die Form einer Spiralfeder annimmt. Vermutlich kann im gefüllten Zustand (Wafer im Becken) der Stress der porösen Schicht durch die Flüssigkeit kompensiert werden, gleichzeitig wirkt der durch die Füllhöhe erzeugte Druck einer Ablösung entgegen. Wird der Wafer aus dem Becken genommen, bilden die Poren eine Vielzahl an Kapillaren. Ist zusätzlich die untere poröse Struktur hochporös, benetzen die Wassermoleküle die Poreninnenwände (falls Hydroxid-passiviert) und steigen auf. Der Saugdruck korreliert mit der Steighöhe und ist reziprok proportional zum Porendurchmesser [172, 173]. Es wirkt ein Saugdruck, den die verbliebenen Verbindungspunkte der unteren hochporösen Struktur zu den darüber liegenden porösen Strukturen nicht kompensieren können. Es kommt zu einer Ablösung.

Um eine vorzeitige Ablösung der porösen Schicht zu verhindern, müsste die Möglichkeit des Einsatzes eines anderen Benetzungsmittels untersucht werden, um die Oberflächenspannung zu reduzieren [174, 175]. Eine andere Möglichkeit liegt in der Verkürzung des Ätzpulses mit dem Ziel die Ausbreitung von Ätzkanälen zu unterbrechen. Hierfür besteht die Möglichkeit die Absolutwerte der Pulsdauern zu verringern wobei das Pulsdauernverhältnis unverändert bleibt. Die so resultierende Pulsdauernabfolge besitzt bezogen

auf die gesamte Prozessdauer doppelt soviel Ätz- und Passivierungspulse im Vergleich zum vorigen Ätzversuch. Abb. 6.6 a) zeigt ein REM-Querschnittsbild unter Verwendung einer Ätzpulsdauer von $t_+ = 0.5$ s und einer Passivierungspulsdauer von $t_- = 0.25$ s. Das Pulsdauernverhältnis ergibt sich wie zuvor zu $T_{+/-} = 2$. Die verwendeten Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm² bei einer Gesamtprozesszeit von 60 min.

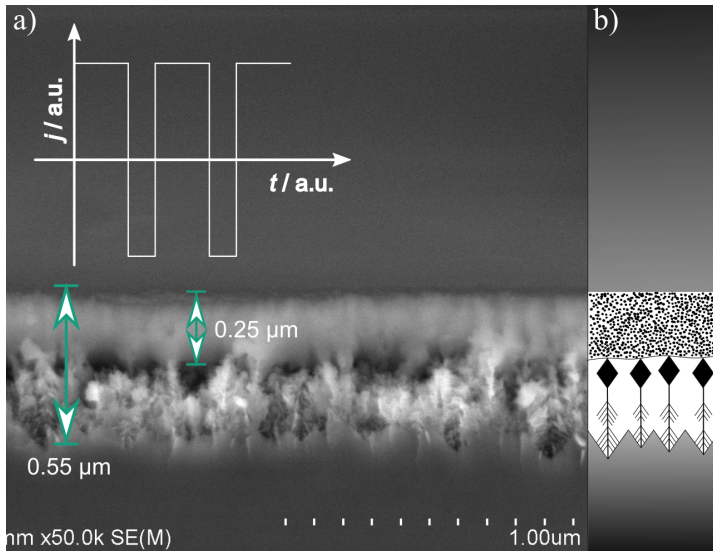


Abbildung 6.6: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$, wobei $t_+ = 0.5$ s und $t_- = 0.25$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Die porösen Schichten ähneln sich sehr, jedoch kommt es zu keiner vorzeitigen Ablösung der porösen Schicht. Die Gesamtätztiefe ist um ≈ 0.5 µm geringer. Die Ursache könnte darin liegen, dass nun doppelt so viele Ätz- sowie Passivierungspulse während der einstündigen Prozessdauer verwendet wurden. Normiert man den Ladungsaustausch auf die gesamte Versuchsdauer, so besteht kein Unterschied zum zuvor durchgeführten Prozess. Der entscheidende Unterschied liegt in der Zeit die pro Ätzpuls zur Entfernung der oberflächlichen Germaniumatome zur Verfügung steht. Effektiv bleibt nur halb so viel Zeit in den Festkörper hinein zu ätzen. Da der Passivierungspuls offensichtlich schon im vorangegangenen Prozess einen ausreichenden Schutz der Schicht nicht gewährleisten konnte, wird dies bei einer Halbierung der Passivierungspulsdauer nicht verbessert werden. Allerdings verhindern die Passivierungspulse einerseits die Ausbreitung eines bereits beginnenden Zweigs, zumindest zu Beginn eines Ätzpulses. Andererseits wird durch die Kürze des Passivierungspulses der Anätzpunkt nicht zusätzlich in Richtung Waferoberfläche ohne Wasserstoff-passivierte Oberflächenatome „gedrängt“. Das Resultat ist eine viel feinere verzweigte Struktur insbesondere, weil es auch zu einer geringeren Auflösung der $\{110\}$ -Ebenen führt.

Ausgehend von den gezeigten Ergebnissen, sind das Pulsdauernverhältnis und dementsprechend die Absolutwerte der Ätzpulsdauer sowie der Passivierungspulsdauer von entscheidender Bedeutung für die entstehende poröse Schicht. Dazu zählt insbesondere die Dauer des Passivierungspulses. Sie ist ausschlaggebend dafür, ob eine poröse Schicht von der Art einer „Schwammstruktur“ entsteht oder zu stark porosifiziert wird, bspw. durch eine zu geringe Anzahl an Verbindungspunkten und einer anschließenden Ablösung beim Trocknungsvorgang. Die Berechnung der ausgetauschten Ladung ermöglicht es weitere Rückschlüsse

über die Entstehung der porösen Schicht zu machen. Während eines Passivierungspulses werden Elektronen aus dem Leitungsband des Germanium an die Ionen des Elektrolyten abgegeben und das Germanium dient als Kathode. Gemäß Gl. 3.19 erfolgt eine Passivierung mittels Wasserstoff. Unter der Annahme eines Pulsdauernverhältnisses von $T_{+/-} = 3$, einer negativen Stromdichte von $j_- = -2 \text{ mA/cm}^2$ und der dazugehörigen Pulsdauer von $t_- = 0.33 \text{ s}$, ergibt sich für die ausgetauschte Ladung auf einer Fläche von $A = 1 \text{ cm}^2$:

$$Q(t_-) = Q(t_0) + \int_{t_0}^{t_-} I(t) dt \stackrel{t_0=0}{=} \int_0^{t_-} I(t) dt = I \cdot t_- = |j_-| \cdot A \cdot t_- \quad (6.1)$$

$$\Rightarrow Q(t_-) \approx 6.6 \cdot 10^{-4} \text{ C.} \quad (6.2)$$

Gleichzeitig existieren auf einer Fläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ bei 2 Atomen pro Oberflächeneinheit zelle der (100)-Ebene:

$$N_{\text{Ge}} = 2 \cdot \frac{A}{a_{\text{Ge}}^2} = \frac{2 \cdot (0.01 \text{ m})^2}{(5.66 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \approx 6.24 \cdot 10^{14} \quad (6.3)$$

Germaniumatome der ersten Lage. Hierbei ist a_{Ge} die Gitterkonstante des Germaniums. Die Anzahl notwendiger Ladungsträger, um ein Oberflächenatom zu passivieren ist in Gl. 6.2 gegeben. Somit ergibt sich die notwendige Ladung $Q_{(100)}$, um eine Monolage der (100)-Ebene auf einer Fläche von 1 cm^2 zu passivieren zu:

$$Q_{(100)} = 4 \cdot e^- \cdot N_{\text{Ge}} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ C.} \quad (6.4)$$

Mit der angenommenen Pulsdauer können zu Beginn dementsprechend alle Oberflächenatome passiviert werden. Die restliche Ladung kann entsprechend Gl. 3.22 zur Bildung von molekularem Wasserstoff beitragen. Aus Gl. 3.36 geht hervor, dass auch mindestens vier Ladungsträger benötigt werden, um ein Germaniumoberflächenatom zu lösen. Entsprechend einer positiven Stromdichte von $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ und der dazugehörigen Pulsdauer $t_+ = 1 \text{ s}$, ergibt sich für die ausgetauschte Ladung auf einer Fläche von einem Quadratzentimeter:

$$Q(t_+) \approx 2 \text{ mC.} \quad (6.5)$$

Folglich könnten unter der Annahme einer Lage für Lage Ablösung im Idealfall ca. 5 Monolagen an Atomen abgelöst werden. Insbesondere bei einer aus Terrassen bestehenden Oberfläche ist dies jedoch nicht der Fall. Bereits an dieser Stelle wird eine Diskrepanz ersichtlich. Insbesondere bei weit größeren Pulsdauernverhältnissen und der Grenzwertbetrachtung:

$$\lim_{t_- \rightarrow 0} \frac{t_+}{1 - t_-} = t_+, \quad (6.6)$$

überwiegt der Ätzvorgang. Basierend auf den Ergebnissen der beiden Pulsdauernverhältnisse $T_{+/-} > 1$ und der ausgetauschten Ladungen kann der Ätzangriff wie er in Abb. 6.7 dargestellt ist, erklärt werden. Geht man von einer idealen (100) Germaniumoberfläche,

wie diese auf den Terrassen auf der Waferoberfläche vorliegen sollte aus, so liegt zu Beginn des Ätzvorgangs die in Abb. 6.7 a) dargestellte Situation vor. Weiterhin beschreibt die in Abb. 6.7 a) - h) dargestellte Ansicht ein ideales Germaniumgitter, welches in der Diamantstruktur vorliegt, mit Atomen der ersten Lage in grau und Atomen der zweiten Lage in schwarz aus der Sicht der (110) - Ebene (vgl. Abb. 2.1). Die Polung der Germaniumoberfläche ist entsprechend der eingezeichneten Kathode (blau) bzw. Anode (rot) zu erkennen. Zu Beginn eines jeden Ätzprozesses befindet sich der Wafer für drei Minuten im Ätzbecken ohne das eine Spannung an den Elektroden anliegt. Entsprechend Gl. 3.14 & Gl. 3.15 wird hierdurch das Oberflächenoxid entfernt. Es wird angenommen, dass die Germaniumoberflächenbindungen anschließend durch Hydroxidmoleküle gesättigt werden. Eine Sättigung durch Fluoridatome ist ebenfalls möglich [26, 27, 34, 127]. Dies hat jedoch keine relevante Auswirkung auf die anschließende Feldlinienverteilung während des Ätzpulses. In Abb. 6.7 b) - f) sind die Hydroxidmoleküle als rot - blaue „Keulen“ erkennbar. Über diese Moleküle ist allerdings ein Ladungsaustausch möglich und an solchen Stellen tritt, im Vergleich zu Wasserstoff passivierten Germaniumoberflächenatomen, bevorzugt Auflösung auf [26, 27]. Zu Beginn des Ätzprozesses wird ein Passivierschritt durchgeführt, um etwaige Hydroxid - passivierte Oberflächenatome mit Wasserstoff zu passivieren und somit ein gleichmäßigeres Anätzen zu erzielen. Der Ätzangriff beginnt mit der lokalen Loslösung der obersten Monolagen verdeutlicht durch rote Pfeile in Abb. 6.7 a). Die Anzahl der Atome, die gleichzeitig gelöst werden kann hängt von der Feldlinienverteilung und somit von der gewählten Stromdichte ab. Die Atome der obersten Monolage sind zweifach in Richtung des Festkörpers gebunden. Ausgehend von Gl. 3.36 erfolgt unter den gegebenen Bedingungen die Ablösung eines Germaniumoberflächenatoms mittels 4 Flusssäuremolekülen. Aber auch Löcher sind für das Ablösen unabdingbar, da diese dazu dienen die Elektronen der Fluoridionen aufzunehmen. Insofern hat der Grad der Dotierung entscheidenden Einfluss auf den Ätzborgang [84, 105, 109]. Aufgrund der negativen Ladung, die die Fluoridionen tragen, folgen diese der durch das auferlegte äußere elektrische Feld, vorgegebenen Richtung [176]. Die sie umgebende und ihnen folgende Solvathülle bestimmt mit dem Ionenradius den hydrodynamischen Radius [177, 178], welcher die sich einstellende konstante Driftgeschwindigkeit beeinflusst [176]. Die Wassermoleküle der Solvathülle folgen dem Ion nicht durch die Bewegung der Moleküle, sondern durch eine Umordnung der Bindungen (GROTTHUSS - Mechanismus) [170, 179]. Existieren Oberflächenatome, die Hydroxid - passiviert sind, hat dies einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der Feldlinien. Weiterhin hängt die Ablöserate der Oberflächenatome davon ab wie viele Bindungspartner sie in Richtung des (Teil)Festkörpers besitzen, d.h. zu welcher Kristallebene sie zugerechnet werden können [26, 180, 181]. Deshalb wird angenommen, dass aufgrund der kurz gewählten Passivierzeit, die dreifach gebundenen und entsprechend zu den {111} - Ebenen gehörenden Germaniumoberflächenatome vorrangig passiviert werden. Diese zwei Bindungen können mit zwei Fluoratomen gesättigt werden und führen aufgrund der asymmetrischen Elektronendichteverteilung [179] zu einer veränderten Gleichgewichtsposition des Germaniumoberflächenatoms [30]. Diese Änderung der Gleichgewichtsposition bewirkt eine Vergrößerung der Bindungslänge zu den zwei verbliebenen bindenden Festkörperatomen, sodass weitere zwei Fluoridionen durch Zwischengitterplätze diffundieren, die in den Festkörper ragenden Bindungen lösen und anschließend sättigen [26, 30].

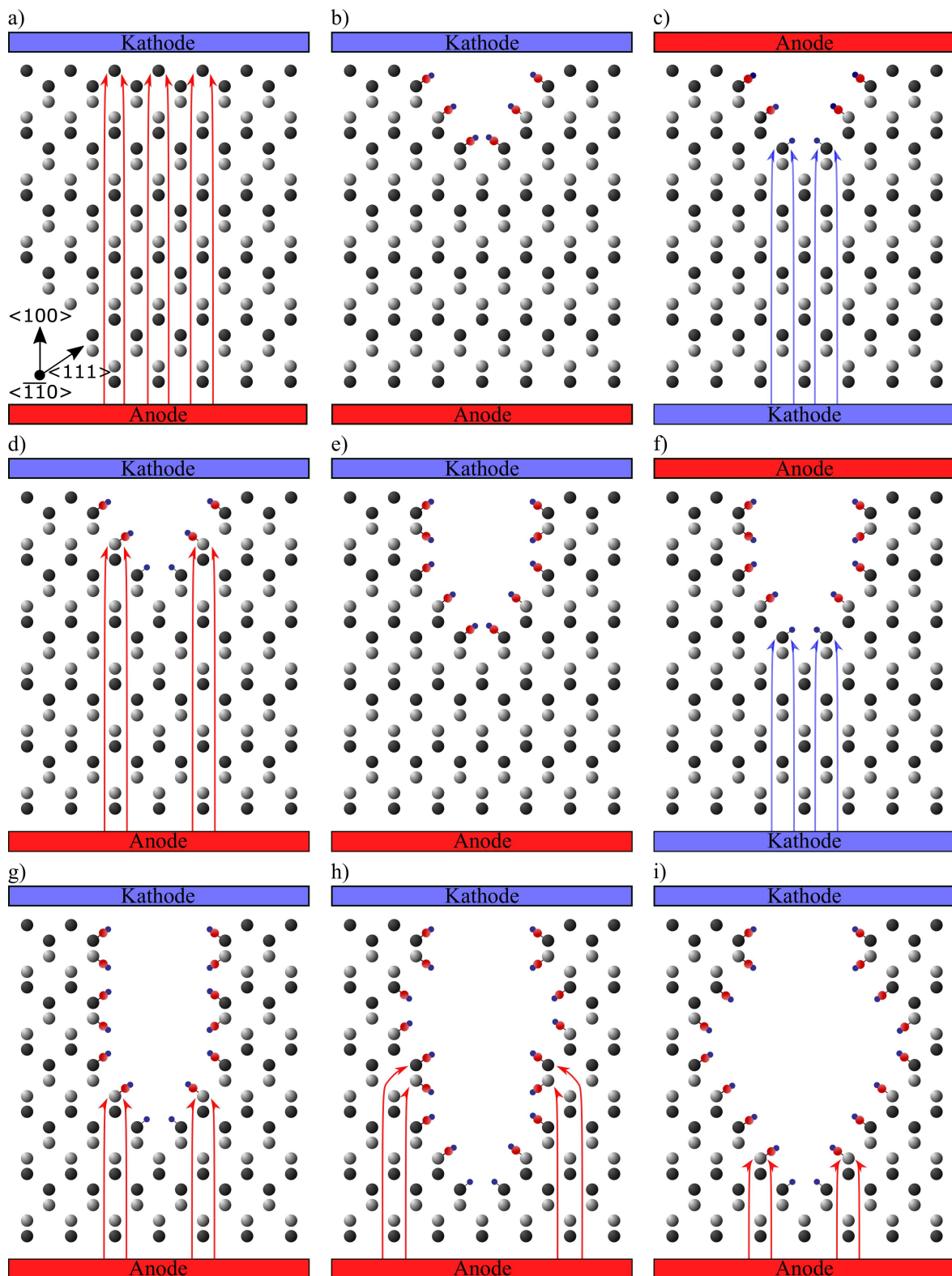


Abbildung 6.7: a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b) - i) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} > 1$ (speziell $T_{+/-} \approx 3$). Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome.

Danach erfolgt in diesem Sinne die Ablösung von den zweifach gebundenen Atomen der darunter liegenden Atomlage. Die Ablösung manifestiert sich in Dreiecken (2D) bzw. in inversen Pyramiden (3D), siehe Abb. 6.7 b). Die Größe der Grundfläche der inversen Pyramiden hängt von der Stromdichte ab. Diese inversen Pyramiden entstehen durch dreifach an die $\{111\}$ -Ebenen gebundenen Atome. Für deren Ablösung bedarf es drei Fluoridionen die durch Zwischengitterplätze diffundieren, wohingegen nur ein angedocktes Fluoridion den Gleichgewichtszustand des Germaniumoberflächenatoms ändert. Für die Ablösung zweifach gebundener Atome ist demnach weniger Zeit erforderlich als für dreifach gebundene Atome. Die Auflösung erfolgt, bis die inverse „Pyramidenspitze“ erreicht ist. Ähnliche Strukturen konnten beim Ätzen von Germanium insbesondere unter Verwendung von Kaliumhydroxid [182] und in Silicium unter Verwendung von HCl und Kaliumhydroxid generiert werden [110]. Eine derartige inverse Pyramidenspitze besitzt insgesamt vier Germaniumoberflächenatome, die dreifach an $\{111\}$ -Ebenen gebunden sind. Ein anschließender und insbesondere kurzer Passivierpuls passiviert nur diese inverse Pyramidenspitze, aufgrund der Fokussierung der Feldlinien in diesem Bereich [168]. Die passivierten Oberflächenatome sind in Abb. 6.7 c) durch blaue Pfeile kenntlich gemacht und bilden eine Bindung mit einem Wasserstoffatom (blaue Punkte). Unter der Annahme einer solchen Einheitspyramide bedürfte es bei vier dreifach gebundenen Atomen am unteren Ende der inversen Pyramide, 16 Fluoridionen zu deren Ablösung. Da diese Atome einen Abstand von $a_{\text{Ge}}/\sqrt{2} \approx 4.00 \text{ \AA}$ haben, können aufgrund des gegebenen Platzes nicht alle Atome simultan gelöst werden. Zwar ist der Ionenradius von Fluor 1.36 \AA [44] und die Bindungslänge von HF $\approx 0.92 \text{ \AA}$ [183], so sind Ionen meistens von einer Wolke entgegengesetzter Ladung umgeben [178]. Nur in der STERN-HELMHOLTZ-Schicht sind die Ionen nicht von der Wolke umgeben. Unter ihnen befinden sich aber auch Hydroxidmoleküle, die sich schneller durch das Elektrolyt bewegen können aufgrund einer Bindungsumordnung [170]. Des Weiteren beträgt die Ausdehnung dieser Schicht nur ≈ 2 Atomradien. Zuzüglich zu den positiv geladenen Ionen addieren sich die Wasser- und Ethanolmoleküle. D. h. sobald eine solche Stelle durch den Ätzborgang erreicht worden ist, braucht es mehr Zeit die Atome abzulösen als an weiter oben liegenden Stellen oder an der Oberfläche. Die Ätzrate unterscheidet sich somit und ist tiefenabhängig [157, 167]. In diesem Modell wird angenommen, dass während Atome der inversen Pyramidenspitze gelöst werden, auch darüber liegende Hydroxid-passivierte und zu $\{111\}$ -Ebenen gehörende Oberflächenatome gelöst werden. Verdeutlicht durch rote Pfeile in Abb. 6.7 d). Es entstehen zunächst Seitenzweige und die ehemals in den inversen Pyramidenspitzen liegenden Atome sind nicht mehr dreifach an benachbarte Germaniumatome gebunden. Eine ihrer Bindungen ist nach dem Ätzangriff mit einem Hydroxidmolekül gesättigt. Ab diesem Zeitpunkt werden diese Oberflächenatome der (100)-Ebene zugerechnet und können einfacher gelöst werden. In diesem Sinne entsteht die nächste inverse Pyramidenspitze, vgl. Abb. 6.7 e). Eine erneute Passivierung, verdeutlicht durch blaue Pfeile in Abb. 6.7 f), besitzt ähnliche Ausgangseigenschaften wie die erste inverse Pyramide. Zusätzlich findet aber auch eine rückwärtige „Abschälung“ der $\{111\}$ -Ebenen durch die Entfernung der $\{110\}$ -Ebenen statt [184]. Hierzu sind die betroffenen Oberflächenatome in Abb. 6.7 g) durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die so entstehende Struktur bildet Oktaeder-förmige Sphären und im weiteren Ätzverlauf auch die in den REM-Querschnittsbildern beobachteten Oktaeder-ähnlichen Ketten, vgl. Abb. 6.7 h) & i).

Auswirkungen einer erhöhten Passivierungspulsdauer

Eine Erhöhung der Passivierungspulsdauer bewirkt eine größere Anzahl an Wasserstoffpassivierten Oberflächenatomen und somit ein „gerichteteres“ Ätzverhalten orthogonal zur Waferoberfläche. Die Ausgangslage entspricht dem zuvor behandelten Fall, vgl. Abb. 6.8 a). Da die Ätzpulsdauer und Ätzstromdichte gleich bleibt entstehen zunächst erneut inverse Pyramiden, vgl. Abb. 6.8 b). Rote Pfeile kennzeichnen die bevorzugt

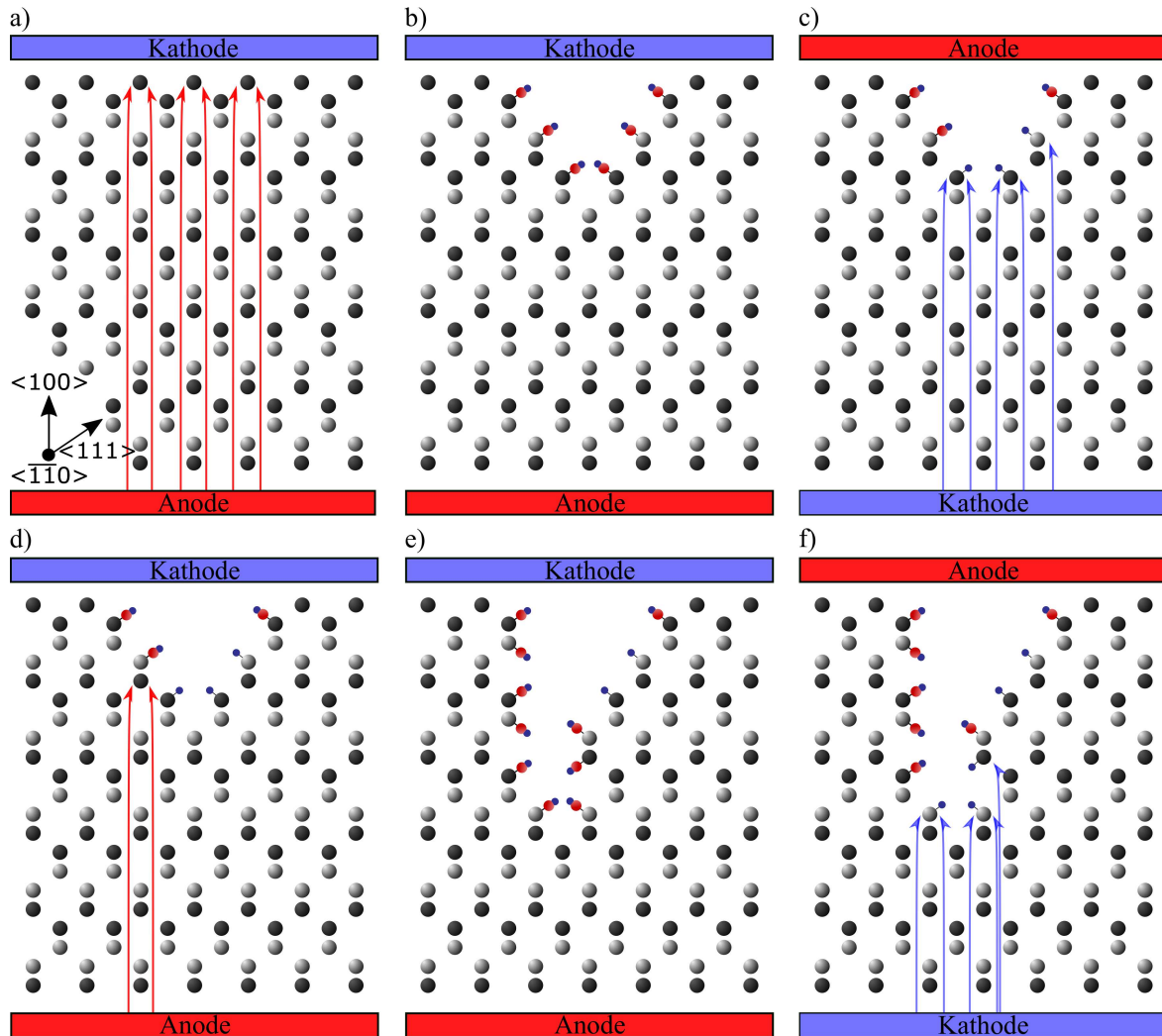


Abbildung 6.8: a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b) - f) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} > 1$ (speziell $T_{+/-} = 2$). Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome.

zu lösenden bzw. blaue Pfeile die bevorzugt zu passivierenden Oberflächenatome. Die

anschließend in Abb. 6.8 c) verdeutlichte Passivierung der Oberflächenatome zeigt eine größere Anzahl an passivierten Oberflächenatomen als zuvor. Mit Einsetzen des Ätzpulses, siehe Abb. 6.8 d), existieren weniger prädestinierte Hydroxid - passivierte Oberflächenatome, sodass mehr Ladung hierüber ausgetauscht wird als zuvor. Die Abb. 6.8 e) zeigt die so einsetzende Entwicklung von Kanälen, die in periodischer Anordnung eine „schwammartige“ poröse Struktur ergeben. Das anschließende Passivieren von zu $\{111\}$ - Ebenen gehörenden Oberflächenatomen in den Porenspitzen stellt die weitere Entwicklung der porösen Kanäle sicher, vgl. Abb. 6.8 f). Der starke Porositätsanstieg unterhalb dieser Schicht ist höchstwahrscheinlich auf die Steigerung des Dissoziationsgrades der Flusssäure zurückzuführen. Der Abtransport der H_2GeF_6 - Moleküle in das Elektrolytreservoir und der damit einhergehende Verbrauch an Flusssäure bedingt die Notwendigkeit des Nachschubs an Flusssäuremolekülen durch die poröse Schicht hindurch und führt zur Steigerung des Dissoziationsgrades [30]. Dies geschieht u. a. durch H_2GeF_6 - Moleküle. Diese entstehen entsprechend Gl. 3.35 und tragen keine Ladung. Demnach werden diese nicht durch das elektrische Feld beschleunigt. Erst nachkommende HF - Moleküle verdrängen diese. Somit werden stetig Fluoridatome in den Ätzkanälen verbraucht, jedoch kommen weniger nach, sodass der Dissoziationsgrad steigt. Zusätzlich können hierdurch auch mehr Oberflächenatome direkt durch Fluoridatome passiviert werden. Mit dem nächsten Ätzpuls steigt die lokale Ätzrate entsprechend und bildet mit fortschreitender Versuchsdauer große Kavitäten. In diesem Fall im Bereich zwischen $\approx 50 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$. Sobald die Kavitäten groß genug sind, bilden diese ihrerseits wieder ausreichend große Elektrolytreservoirs und die Porosität sinkt wieder aufgrund des gestiegenen Dissoziationsgrades.

Entstehung schwammartiger poröser Schichten bei Verwendung eines Pulsdauernverhältnisses von $T = 1$

Die Durchführung von Ätzexperimenten mit Pulsdauernverhältnissen von $T_{+/-} > 1$ zeigt bereits die Tendenz, dass eine Verlängerung der Passivierungspulsdauer, zumindest teilweise, die Bildung einer stabilen porösen Schicht ermöglicht. Um weitere Rückschlüsse auf die Bildung einer nicht vollständig mit Kavitäten durchsetzten porösen Schicht zu erhalten, erfolgt eine Erhöhung der Passivierungspulsdauer wie folgt. Das Pulsdauernverhältnis ergibt sich bei einer Ätzpulsdauer von $t_+ = 1$ s bzw. einer Passivierungspulsdauer von $t_- = 1$ s zu $T_{+/-} = 1$. Bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min entsteht die in Abb. 6.9 a) abgebildete poröse Schicht.

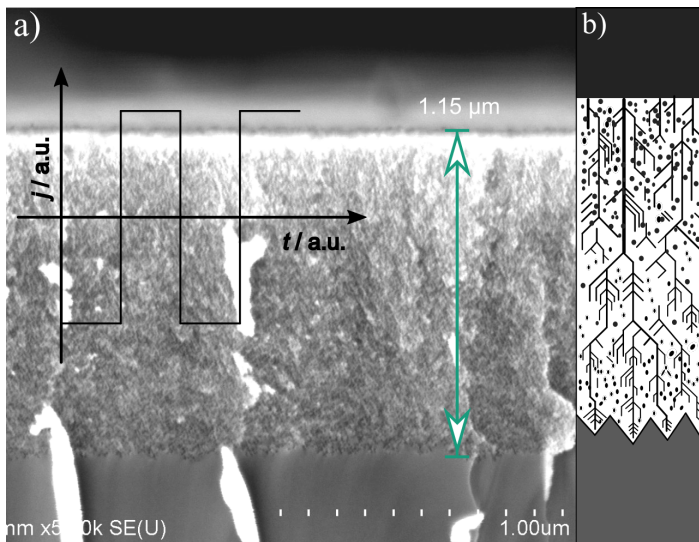


Abbildung 6.9: REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Insgesamt ist die entstandene Schicht mit einer Dicke von $\approx 1.15 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Schichten, mehr als doppelt so dick. Es sind keine Kavitäten innerhalb der Schicht vorhanden. Das REM-Querschnittsbild vermittelt den Eindruck einer „schwammartigen“ Struktur. Untersuchungen vergrößerter Bereiche mittels weiterer REM-Querschnittsbilder ermöglichten es den genaueren Aufbau der porösen Schicht zu bestimmen, da die Brechartefakte zum Teil zu einer veränderten Wahrnehmung bei der Betrachtung der gesamten porösen Schicht führen können. Zusätzlich konnten die Ergebnisse aus dem Kap. 5.3 herangezogen werden. Abb. 6.9 b) zeigt schematisch den Aufbau der porösen Schicht, bestehend aus einer Vielzahl an „Hauptstämmen“ und „Seitenzweigen“. Die Seitenzweige breiten sich zu Beginn deren Entstehung schräglateral zur Waferoberfläche entlang von $\{111\}$ -Ebenen aus. Des Weiteren existieren Abschnitte, die eine senkrecht zur Waferoberfläche stattfindende Ausbreitung entlang der $\{111\}$ -Ebenen aufzeigen. Erneute Richtungsänderungen der Seitenzweige treten ebenfalls mit zunehmender Schichttiefe auf. Die punktförmigen Poren sind durch die Bruchstelle sichtbar gewordene Querschnitte von Seitenzweigen oder aber auch der Hauptstämme. Die Entstehung dieser Poren wird ausführlich in Kap. 6.2.1 besprochen und ist schematisch in

Abb. 6.37 dargestellt. Am Übergang zum Festkörper ist die poröse Schicht weiterhin von $\{111\}$ -Ebenen begrenzt. Sehr ähnliche Strukturen wurden bereits in [26] gezeigt, jedoch bei niedrigeren Passivierpulsdauern. Der verwendete Versuchsaufbau unterscheidet sich allerdings grundlegend, sodass es evtl. aufgrund dessen zu Unterschieden kommen kann.

Der Ätzzvorgang unterscheidet sich prinzipiell nur durch eine höhere Anzahl an Wasserstoff-passivierten Germaniumoberflächenatomen von der zuvor besprochenen Schicht und ist in Abb. 6.10 a) - i) dargestellt. Der Ausgangspunkt ist wie zuvor die in Abb. 6.10 a) dargestellte Kristallstruktur. Rote Pfeile verdeutlichen die Ablösung der an die (100)-Ebene gebundenen Oberflächenatome. Nachdem eine inverse Pyramide geätzt wurde (Abb. 6.10 b)), erfolgt auf Grundlage von Gl. 6.4 und der verwendeten Parameter eine vollständige Passivierung der Oberflächenatome mittels Wasserstoff. Dieser Vorgang ist durch blaue Pfeile in Abb. 6.10 c) kenntlich gemacht. Mit Einsetzen des Ätzzpulses erfolgt eine stärkere „Fokussierung“ der Feldlinien auf die inversen Pyramidenspitzen, sowie die benachbarten Oberflächenatome, siehe Abb. 6.10 d) verdeutlicht durch rote Pfeile. Die Wahrscheinlichkeit, dass auch die Spitzen geätzt werden steigt dadurch. Der Ladungsaustausch wird auf einer kleineren Fläche umgesetzt, sodass in gleicher Zeit mehr Ladung an den Spitzen ausgetauscht wird als zuvor, vgl. Abb. 6.10 e). Die lange Passivierdauer gewährleistet weiterhin eine (teils) vollständige Passivierung der Germaniumoberflächenatome mittels Wasserstoff und ist anhand von blauen Pfeilen in Abb. 6.10 f) kenntlich gemacht. Im weiteren Verlauf kann die in [105] beschriebene spontane molekulare Wasserstoffbildung zusätzlich zu einer höheren Anzahl an Seitenzweigen beitragen, siehe Abb. 6.10 g) - i). Es findet, ausgehend von den Porenspitzen, eine Ausbreitung von Seitenzweigen schräg-lateral zur Waferoberfläche statt. Die auffallende Richtungsänderung der Seitenzweige könnte ein Hinweis auf das Erreichen eines kritischen Mindestabstandes benachbarter Poren sein. So wird in [34] das Prinzip der Raumladungszone beschrieben, welches auch bspw. schon von Föll *et al.* für Silicium beschrieben wurde [168], sodass bei benachbarten Poren deren Abstand unter 13 nm fällt, keine Elektronen in das Leitungsband des Germanium injiziert werden können. Somit kann der Festkörper zwischen zwei solchen Poren nicht geätzt werden und die Entwicklung muss notwendigerweise senkrecht zur Oberfläche erfolgen. Es entstehen lange Hauptstämme mit benachbarten Seitenzweigen, die auf einen „Ausbreitungskegel“ aufgrund der benachbarten Poren beschränkt sind. Durch die lange Passivierdauer wird auch einer evtl. rückseitigen „Abschälung“ von $\{111\}$ -Ebenen durch Ablösung von zu $\{110\}$ -Ebenen gehörenden Oberflächenatomen entgegengewirkt [184–186]. Dies war insbesondere bei der Erhöhung des Dissoziationsgrades der Grund für die Bildung großer Kavitäten, die in diesem Fall nicht stattfindet. Ein Grund hierfür könnte sein, dass während des längeren Passivierpulses die aus einer Steigerung des Dissoziationsgrades resultierenden Fluoridionen besser abtransportiert werden. Während des Passivierpulses werden die Fluoridionen in Richtung der Anode und demnach aus der porösen Schicht beschleunigt. Bei einer Verdopplung der Passivierpulsdauer können diese dementsprechend einen längeren Weg zurücklegen und wirken so einer starken Steigerung des Dissoziationsgrades in der porösen Schicht entgegen.

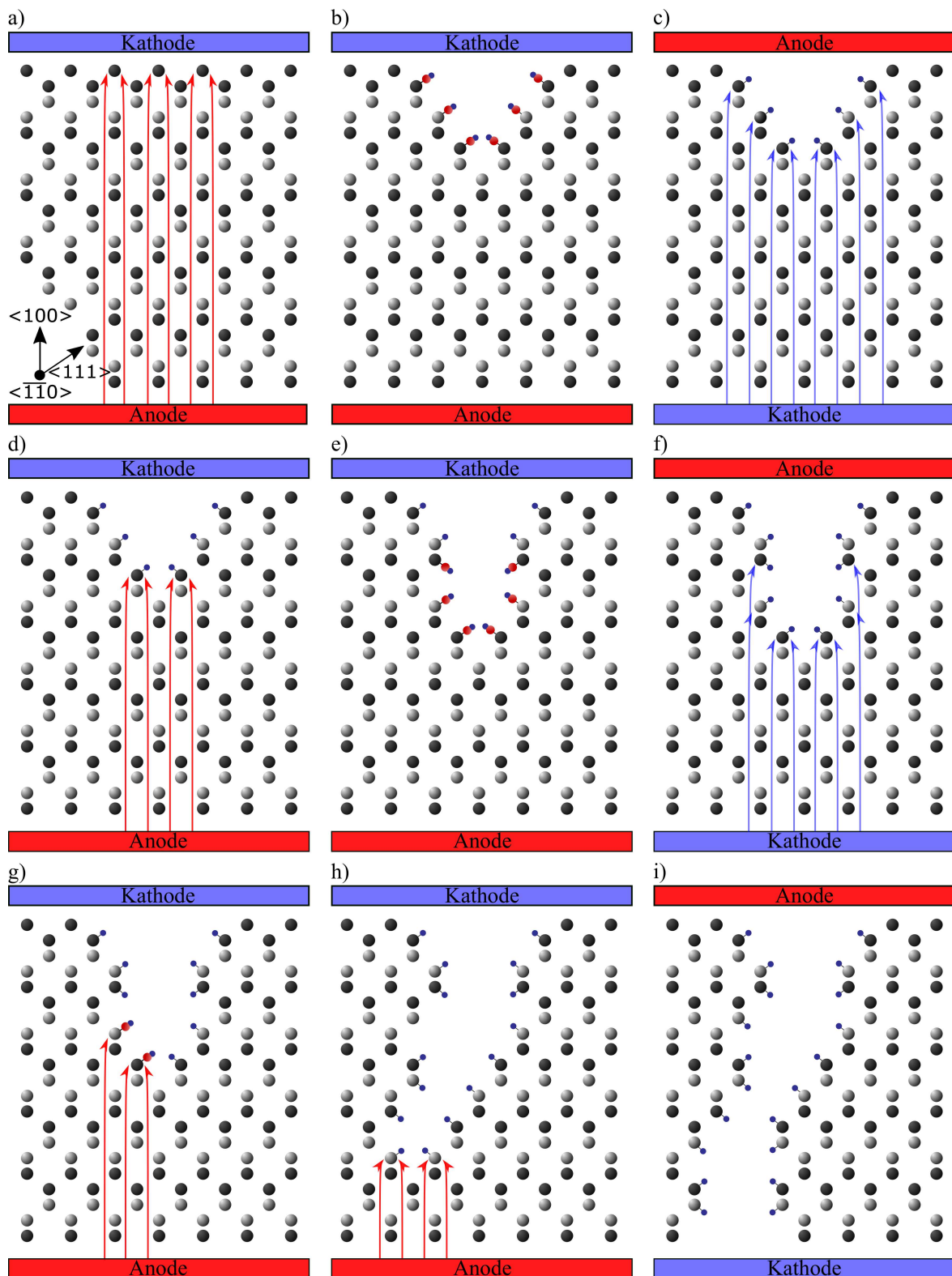


Abbildung 6.10: a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b) - i) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$. Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome.

Auswirkungen einer reduzierten Ätzpulsdauer auf die poröse Struktur

Durch den durchgeführten Wechsel des Pulsdauernverhältnisses hat sich erneut gezeigt, dass eine Änderung der Passivierpulsdauer entscheidend zum Entstehen einer stabilen porösen Schicht beiträgt. Die Ätzpulsdauer wurde hierbei jedoch konstant gehalten. Zur weiteren Untersuchung wird anschließend die Auswirkung einer Änderung der Ätzpulsdauer bei konstanter Passivierpulsdauer untersucht. Insbesondere soll es sich hierbei um die dritte Art eines Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$ handeln. Die Ätzpulsdauer beträgt hierbei $t_+ = 0.5$ s bzw. die Passivierpulsdauer $t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von 60 min. Die verwendeten Stromdichten betragen wie bei den zuvor durchgeführten Prozessen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². Die entstehende Schicht und der zeitliche Stromdichtenverlauf ist in Abb. 6.11 a) dargestellt.

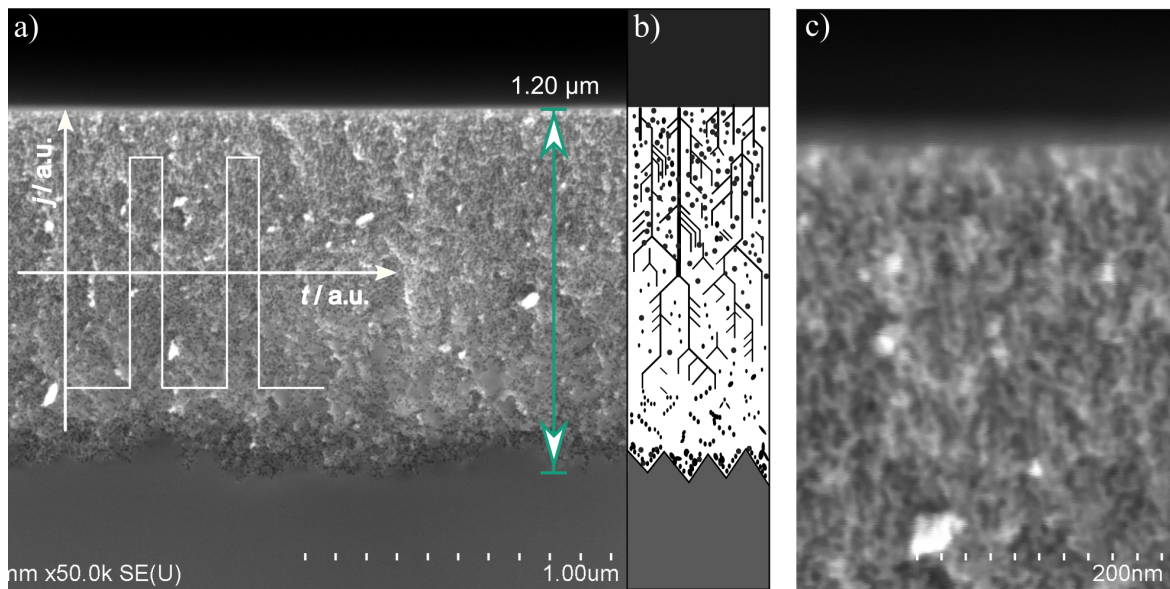


Abbildung 6.11: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 0.5$ s und $t_- = 1$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichte betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Vergrößerter oberer Bereich aus a) mit sich schräg-lateral und senkrecht zur Oberfläche ausbreitenden zylindrischen Kanälen.

Im Vergleich zum vorangegangenen Prozess (vgl. Abb. 6.9) sind sich die entstehenden Schichten in ihrer Form und Dicke sehr ähnlich. Die Gesamtschichtdicke liegt bei $\approx 1.2 \mu\text{m}$ und ist somit etwas größer als bei einer Ätzpulsdauer von $t_+ = 1$ s. Der obere Bereich ist von „schwammartiger“ Form. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Porendichte ab. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus in Abb. 6.11 b) verdeutlicht sämtliche Unterschiede. Im oberen Drittel existiert eine Vielzahl sich schräg-lateral und senkrecht zur Oberfläche ausbreitender Hauptstämme und Seitenzweige, siehe hierzu Abb. 6.11 c). Im zweiten Drittel der porösen Schicht nimmt die Anzahl an Hauptstäm-

men und Seitenzweigen ab. Das letzte Drittel und insbesondere die Grenzfläche zum Festkörper unterscheidet sich deutlich von den anderen Regionen. Zunächst nimmt die Porosität nochmals ab. Jedoch findet an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper nicht nur eine Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen statt, sondern es kommt auch zu einer Porositätssteigerung in dieser Region. Diese lokale Porositätssteigerung konnte nach dem im Kap. 5.3 vorgestellten FIB-Milling Verfahren genauer untersucht bzw. charakterisiert werden. Abb.6.12 a) - d) zeigt ausgewählte REM-Waferoberflächenbilder von Beginn bis zum Ende einer solchen porösen Stelle an vier verschiedenen Positionen in unmittelbarer Nähe am Übergang zum ungeätzten Festkörper.

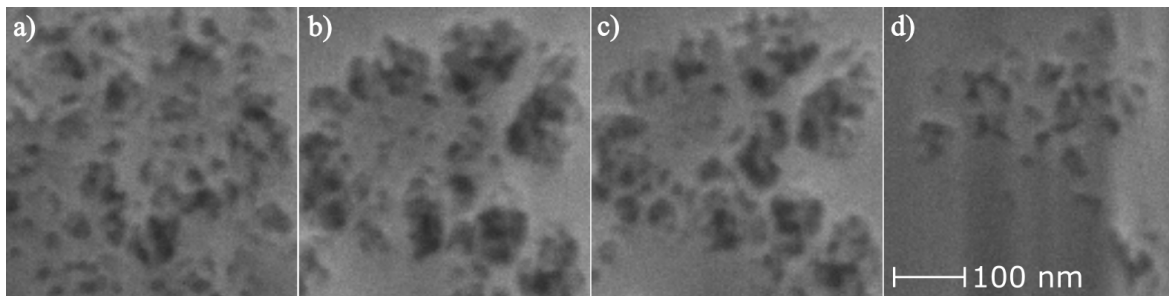


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen von porosifizierten (100)-Ebenen eines durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten Bereichs nahe der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper, ähnlich wie in Abb. 6.11 a). Aufnahmenssequenz zeigt die Entwicklung der porösen Schicht mit zunehmender Schichttiefe d_{FIB} beginnend bei a) ≈ 976 nm, b) ≈ 1076 nm c) ≈ 1092 nm und d) ≈ 1152 nm. Der in d) gezeigte Maßstab gilt für alle Bilder.

Eine Porositätsauswertung dieser (100)-Ebenen in Abhängigkeit ihrer Lage mit zunehmender Entfernung von der Waferoberfläche, zeigt ein lokales Maximum der Porosität, siehe Abb. 6.13.

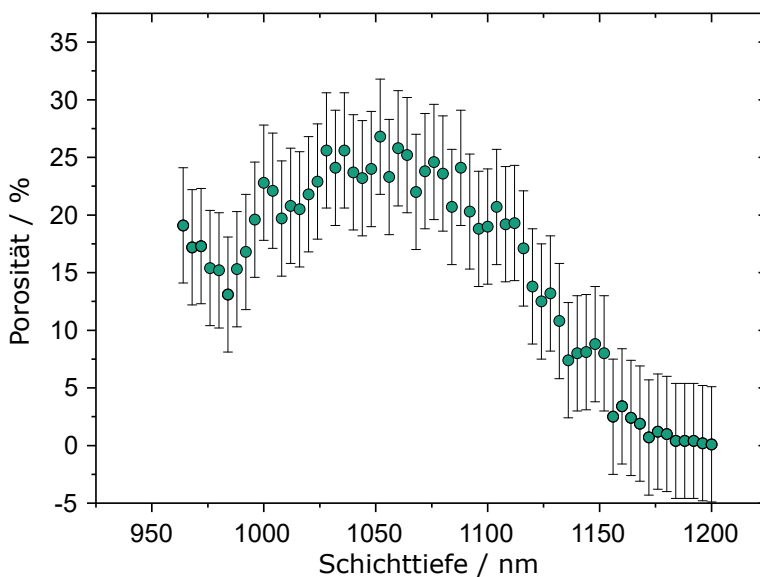


Abbildung 6.13: Porosität in Abhängigkeit der Schichttiefe einer durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten porösen Schicht nahe der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper, vgl. bspw. Abb. 6.11 a). Ausgewählte sowie zur Bestimmung der Porosität verwendete REM-Aufnahmen sind in Abb. 6.12 gezeigt.

Demnach liegt ein ähnliches Resultat wie bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$ vor (vgl. Abb. 6.5). Es entsteht eine höherporöse Schicht am Übergang zum ungeätzten

Festkörper, sodass bei fortschreitender Versuchsdauer ebenfalls eine hochporöse „Ablöseschicht“ entstehen könnte. Das Ätzgeschehen findet grundsätzlich wie in Abb. 6.10 a) - i) statt. Bedingt durch die kürzere Ätzpulsdauer wird während des Ätzpulses auch weniger Ladung ausgetauscht, sodass weniger Oberflächenatome abgelöst werden. Die Anzahl der Seitenzweige verringert sich, sodass der Ladungsaustausch über die Porenspitzen stattfindet und es somit zu einer ähnlich großen porösen Gesamtschichtdicke kommt, wie bei einer längeren Ätzpulsdauer. Ist die entstandene Porenoberfläche geringer, so müssen auch weniger Oberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden. So sollte auch zusätzlicher molekularer Wasserstoff während des Passivierpulses entstehen. In [27] wird des Weiteren beschrieben, dass dieser an der Oberfläche adsorbieren kann und es darüber hinaus zu der Bildung von Wasserstoffbläschen kommen kann [34]. Unter der Annahme, dass am meisten molekularer Wasserstoff an den Orten höchster Feldliniendichte entsteht und unmittelbar nach seiner Entstehung an der Oberfläche adsorbiert, kann es zu einer Verhinderung des Ätzens an diesen Stellen kommen. Zu Beginn des Ätzversuchs ist die Entstehung molekularen Wasserstoffs auf die Vielzahl an Poren verteilt. Es können vermutlich keine großen Bläschen entstehen und deren Auftrieb ist nicht so stark behindert wie in tiefen Bereichen der porösen Schicht. Wenn sich jedoch die Anzahl an Hauptstämmen und Seitenzweigen verringert, so entsteht der Wasserstoff verteilt auf eine geringere Flächengröße und evtl. auch mehr als beim vorangegangenen Versuch. Dadurch könnte es mit zunehmender Versuchsdauer zu einer Unterbrechung der Ausbreitung der Hauptzweige kommen. Bedingt durch diesen Umstand wird der Ladungsaustausch aufgrund der Feldlinienverteilung bevorzugt entlang der $\{111\}$ -Ebenen und anschließender Ablösung der (100) -Oberflächenatome stattfinden. Hierdurch wird der Eindruck einer „Schwammstruktur“ erweckt. Ist weiterhin der Abtransport des molekularen Wasserstoffs behindert kann es auch hier zu einem Anstieg des Dissoziationsgrades und einer höheren Porosität an der Grenzfläche zum Festkörper kommen.

Auswirkungen einer stark reduzierten Ätzpulsdauer auf die poröse Struktur

Um die Vermutung der Bildung einer Trennschicht bei Pulsdauerverhältnissen von $T_{+/-} < 1$ zu bestätigen, erfolgt eine weitere Verringerung des Pulsdauernverhältnisses zu $T_{+/-} = 0.2$. Die Ätzpulsdauer beträgt hierbei $t_+ = 0.1$ s bzw. die Passivierpulsdauer $t_- = 0.5$ s, bei einer Gesamtprozessdauer von 60 min. Die dadurch generierte poröse Schicht und der dazugehörige zeitliche Stromdichteverlauf ist in Abb. 6.14 a) gezeigt.

Eindeutig zu erkennen ist eine mit Kavitäten durchsetzte Schicht am Übergang zum ungeätzten Festkörper. Teile der oberen porösen Schicht haben sich abgelöst, sodass eine Vielzahl an inversen Pyramiden freigelegt sind. Aus der schematischen Darstellung des Schichtaufbaus in Abb. 6.14 b) ist zu erkennen, dass die sich ablösende poröse Schicht von Poren durchsetzt ist. Abb. 6.14 c) verdeutlicht das Ausmaß der Ablösung. Eindeutig zu erkennen ist eine strukturierte Oberfläche, welche aus Pyramiden besteht. Die Seitenflächen entsprechen den $(111), (11\bar{1}), (\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ebenen. Ein hoher Passiviergrad vermag demnach die Auflösung des Festkörpers zu stoppen bzw. zu verlangsamen. Bei der Wahl dieser Parameter geschieht dies jedoch erst in einer Tiefe von ca. 100 nm und

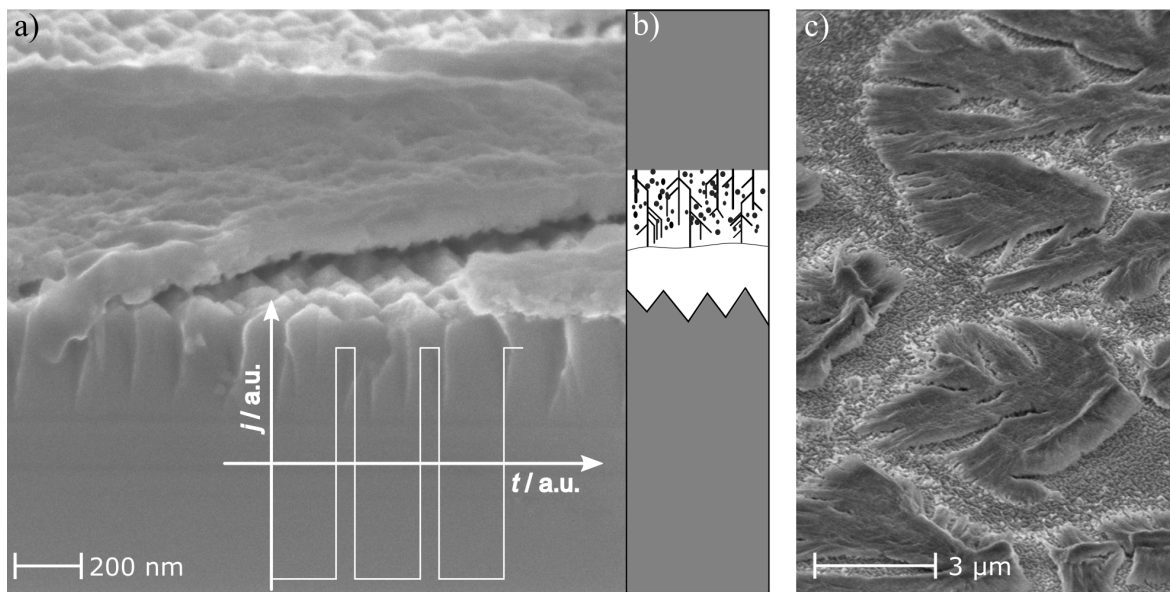


Abbildung 6.14: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.2$, wobei $t_+ = 0.1$ s und $t_- = 0.5$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Oberflächenmorphologie der in a) gezeigten porösen Schicht mit einsetzender Ablösung.

manifestiert sich in einer Strukturierung der Oberfläche. Wie auch bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$ verteilt sich die auszutauschende Ladung zunächst auf die initiale Waferoberfläche und hier insbesondere auf Stellen mit höherer Dotierung oder anderen Abweichungen vom Kristallgitter. Mit fortschreitender Versuchsdauer bilden sich sodann Positionen an Hauptstämmen oder Seitenzweigen, die begünstigt für den Ladungsaustausch sind. Dies kann z. B. aufgrund ihrer tieferen Lage im Vergleich zu anderen Stämmen oder Zweigen der Fall sein. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die zusätzlich größere Menge molekularen Wasserstoffs, die während des Passivierpulses produziert werden kann. Durch den kurzen Ätzpuls werden deutlich weniger Germaniumoberflächenatome freigelegt als z. B. bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$. Somit kann während des Passivierpulses ein Großteil der Ladung für die Herstellung von molekularem Wasserstoff verwendet werden. Adsorbieren die Wasserstoffmoleküle an den spitzen der inversen Pyramiden und können auch die entstehenden Wasserstoffbläschen nicht durch die Porenkanäle abtransportiert werden, so steigt der Dissoziationsgrad. Vermutlich findet so verstärkt das „Abschälen“ von $\{111\}$ -Ebenen statt und es bilden sich die großen Kavitäten. Zusätzlich üben die aufsteigenden Wasserstoffbläschen durch deren Auftrieb eine Kraft auf die Schicht aus, sodass eine Ablösung begünstigt wird.

6.1.2 Zusammenfassung - Einfluss des Pulsdauernverhältnisses

Dieses Unterkapitel hatte es zum Ziel den Einfluss des Pulsdauernverhältnisses auf die entstehende poröse Schicht zu untersuchen. Zusätzlich sollte ein Modell entwickelt werden, welches das Ätzgeschehen beschreibt bzw. vorhersagt. Hierfür wurden Pulsdauern im einstelligen Sekundenbereich und Stromdichten im einstelligen Milliamperebereich verwendet. Diese Parameter ähneln denen aus [26, 30]. Insgesamt wurden 6 Ätzversuche auf Basis eines konstanten Parametersatzes über die gesamte Versuchsdauer durchgeführt. Einen Überblick über die verwendeten Parameter der einzelnen Ätzversuche gibt Tab. 6.1.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung aller in Kap. 6.1.1 verwendeten Parameter zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Pulsdauernverhältnisse auf die entstehenden porösen Schichten.

Versuchsnummer	t_+ / s	t_- / s	j_+ / mA cm ⁻²	j_- / mA cm ⁻²	t_{ges} / min
1	1.0	1/3	2	-2	120
2	1.0	0.5	2	-2	60
3	0.5	0.25	2	-2	60
4	1.0	1.0	2	-2	60
5	0.5	1.0	2	-2	60
6	0.1	0.5	2	-2	60

Die Pulsdauernverhältnisse wurden in unterschiedliche Kategorien eingeteilt. Pulsdauernverhältnisse von $T_{+/-} > 1$ und insbesondere der höchste verwendete Wert von $T_{+/-} \approx 3$ führte zu einer starken Auflösung des Festkörpers. Es entstand eine Mischform aus stark aufgelösten Bereichen und teilweise von Oktaeder-förmigen Poren durchsetzten Bereichen. Diese poröse Strukturform verlagerte sich bzw. befand sich unterhalb einer porösen oberen Struktur nach Verwendung eines Pulsdauernverhältnisses von $T_{+/-} = 2$. Die Entstehung der Oktaeder-förmigen Ketten konnte auf das vorliegende Diamantgitter im Zusammenhang mit einer (deutlich) kürzeren Passivier- als der Ätzpulsdauer in Verbindung gebracht werden. Ob bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} \approx 3$ ebenfalls eine niedriger poröse obere Struktur wie bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$ existiert haben könnte, blieb ungeklärt. Dass sich die hochporöse untere Struktur mit sinkender Passivierpulsdauer unterhalb einer niederporösen oberen Struktur befindet, könnte an einer Vereinzelung von Poren liegen. Existierten zu Beginn des Experiments noch ausreichend Anätzpunkte, sodass die Porenwände aufgrund der Raumladungszone nicht geätzt werden konnten, so entstehen aufgrund der Feldliniendichte selektiv einzelne Poren die schneller aufgelöst werden. Diese besitzen Nachbarporen die nun weiter entfernt sind, sodass eine Auflösung der Seitenwände erfolgt und eine hochporöse untere Struktur entsteht.

Bei Verwendung eines Pulsdauernverhältnisses von $T_{+/-} = 1$ hat sich keine hochporöse untere Struktur gebildet. Während der gleich langen Ätzpuls- wie der Passivierpulsdauer konnte vermutlich eine größere Anzahl passivierter Oberflächenatome der Vereinzelung

von Poren entgegenwirken. Die Anzahl benachbarter Poren nahm zwar mit zunehmender Schichttiefe ab (vgl. Kap. 5.3), aber dadurch sank auch die Anzahl an zu passivierenden Oberflächenatomen. Die Seitenwände konnten durch die längere Passivierpulsdauer geschützt werden, sodass sich die poröse Gesamtschichtdicke im Vergleich zu einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$ mehr als verdoppelt hat.

Eine Reduzierung der Ätzpuls- im Vergleich zu der Passivierpulsdauer bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$ resultierte in einer ähnlichen porösen Gesamtschichtdicke. Da im Vergleich zu den anderen Passivierpulsdauern während der gesamten Ätzzeit weniger Ladung ausgetauscht wurde, führte die nun längere Passivierpulsdauer zu einem „gerichteteren“ Ätzen in den Festkörper. Dadurch kam es, wie im Modell beschrieben, zwar zu Beginn ebenfalls zu einer Entstehung von Seitenzweigen, die sich bspw. entlang der $\{111\}$ -Ebenen ausbreiten, deren Ausbreitung wird aufgrund der kürzeren Ätzpulsdauer jedoch schneller unterbrochen. Mit anschließendem Passivierpuls werden die Oberflächenatome der Seitenzweige erneut Wasserstoff-passiviert und es entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit neue „kurze“ Seitenzweige aus dem Hauptstamm. Dies begünstigt eine Vereinzelung der Hauptstämme durch eine Konzentration des Ladungsaustausches auf die Porenspitzen. Daraus resultierte ein Ätzgeschehen in den Festkörper.

Schließlich wurde an vereinzelt Punkten am Übergang der porösen Schicht zum Festkörper eine lokale Porositätssteigerung festgestellt. In diesem Fall wurde angenommen, dass es ebenfalls zu einer Vereinzelung der Poren kommt und zusätzlich gebildeter molekularer Wasserstoff an der Grenzfläche der porösen Schicht zum Festkörper adsorbiert und so ein senkrecht zur Waferoberfläche stattfindendes Ätzen begünstigt. Eine weitere Verringerung der Ätzpulsdauer hat einen Anstieg der Porosität am Übergang der porösen Schicht zum Festkörper bestätigt. Dies könnte ein Anzeichen dafür sein, dass tatsächlich molekularer Wasserstoff in dem Maße vorhanden ist, dass ein Ätzen in den Festkörper vollständig unterbunden wird und es zu einer Ablösung der bereits existierenden oberen porösen Struktur kommt. An dieser Stelle wäre es sinnvoll die entstehende und auch aus der porösen Schicht austretende Menge molekularen Wasserstoffs zu messen, um diese Annahme zu untermauern.

6.1.3 Einfluss der Gesamtätzdauer

Auf Grundlage der Ergebnisse aus Kap. 6.1.1 und im Hinblick auf eine potenzielle Wachstumsvorlage, sowie eine geeignete Ablöseschicht, scheinen insbesondere poröse Schichten, generiert mittels Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 1$ und $T_{+/-} = 0.5$, interessant für weitere Untersuchungen zu sein. Dieses Kapitel befasst sich mit der zeitlichen Entwicklung dieser beiden porösen Schichtarten. Insbesondere ist von Bedeutung nach welcher Zeit Inhomogenitäten in der porösen Schicht entstehen und wie sich die Ätzraten verhalten. Für ein Pulsdauerungsverhältnis von $T_{+/-} = 1$ wurde hierfür der in Kap. 6.1.1 verwendete Ätzprozess mit einer Ätzpuls- sowie Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1$ s gewählt. Bei einer Ätz- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm² liegt die Gesamtprozessdauer der durchgeführten Ätzversuche zwischen 30 min - 180 min. Die Differenz der Gesamtprozesszeit zweier benachbarter Prozesse liegt bei 30 min. Insgesamt werden sechs poröse Schichten generiert, vgl. Abb. 6.15 a), c), e), g), sowie Abb. 6.16 a) & c). Der schematische Aufbau der porösen Schichten ist dementsprechend den Abb. 6.15 b), d), f), h), sowie Abb. 6.15 b) & d) zu entnehmen. Der Graph in Abb. 6.17 bzw. die Werte in Tab. 6.2 geben eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung der porösen Schichtdicke inklusive der verschiedenen Anteile an der Gesamtschicht.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der ermittelten Gesamtschichtdicken, sowie der Teilschichtdicken aller in Abb. 6.15 & 6.16 gezeigten porösen Schichten.

Gesamtprozessdauer / min	Schichtdicke gesamt / μm	Dicke der Oberschicht / μm	Dicke der Unterschicht / μm
30	0.31 ± 0.1	0.31 ± 0.1	-
60	1.15 ± 0.1	1.15 ± 0.1	-
90	1.50 ± 0.1	1.31 ± 0.1	0.19 ± 0.1
120	1.96 ± 0.1	1.31 ± 0.1	0.65 ± 0.1
150	1.82 ± 0.1	1.32 ± 0.1	0.50 ± 0.1
180	1.92 ± 0.1	1.32 ± 0.1	0.60 ± 0.1

Beginnend bei einer Gesamtprozessdauer von 30 min, ergibt sich eine poröse Schicht mit einer Gesamtdicke von $\approx 0.31 \mu\text{m}$, siehe Abb. 6.15 a). Die Schicht ähnelt wie bereits im Unterkapitel 6.1.1 beschrieben, einem Schwamm. Weiterhin sind große Unebenheiten auf der Oberfläche zu erkennen. Bei einer Verdopplung der Gesamtprozessdauer, siehe Abb. 6.15 c), steigt die Dicke der porösen Schicht auf $\approx 1.15 \mu\text{m}$ an und vervierfacht sich nahezu in dieser Zeit. Mit zunehmender Gesamtprozessdauer auf 90 min steigt die Dicke der porösen Schicht auf $\approx 1.50 \mu\text{m}$, siehe Abb. 6.15 e). Der Schichtdickenzuwachs ist deutlich geringer als zuvor. Des Weiteren ist eine verästelte Struktur bestehend aus einzelnen Hauptstämmen mit zahlreichen Seitenzweigen unterhalb der schwammartigen Schicht zu erkennen. Die Dicke dieser verästelten Struktur beträgt ≈ 190 nm. Bei einer Prozessdauer von 120 min ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von $\approx 1.96 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.15 g)). Die zusätzlich entstandene Schicht besteht gänzlich aus einer verästelten Struktur, sodass diese eine Dicke von ≈ 650 nm besitzt. Mit zunehmender Prozessdauer schrumpft die

Dicke der porösen Schicht auf einen Wert zwischen $(1.82 - 1.92) \mu\text{m}$ für Prozessdauern von 150 min bzw. 180 min, siehe Abb. 6.16 a) & c). Eine weitere Auffälligkeit ist ein ebenfalls geringerer Anteil der verästelten Struktur an der porösen Gesamtschicht.

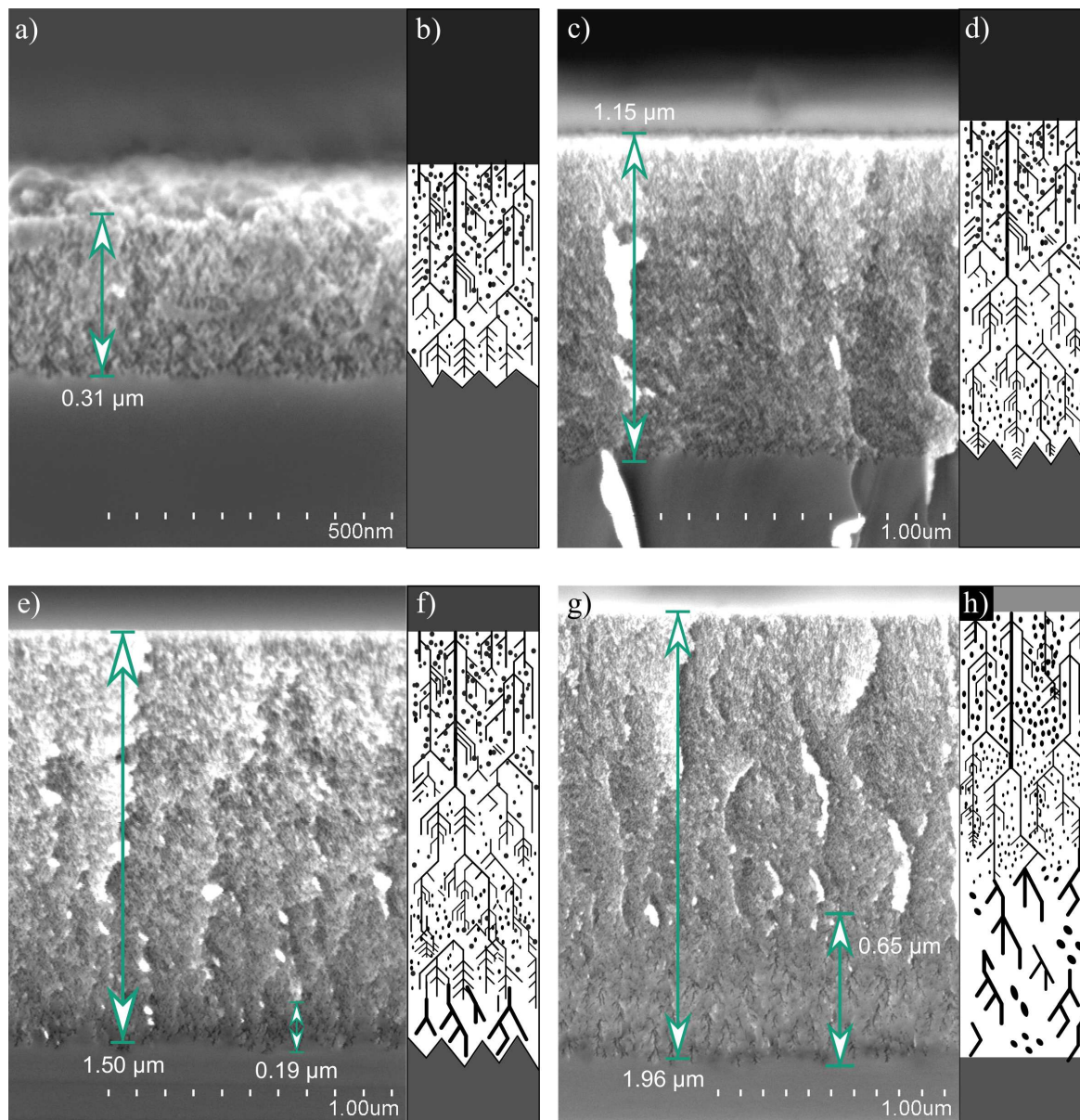


Abbildung 6.15: a) - h) REM-Querschnittsbilder der zeitlichen Entwicklung einer porösen Schicht mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Gesamtprozessdauer liegt zwischen (30-120) min bei einer Schrittweite von 30 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_{+} = t_{-} = 1$ s. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_{+} = |j_{-}| = 2 \text{ mA/cm}^2$. Eine Zusammenfassung der Parameter gibt Tab. 6.2.

Wie auch zuvor ist die Bildung einer porösen Struktur, bestehend aus unterschiedlichen Regionen, unter der Verwendung konstanter Parameter möglich. Eine Besonderheit der

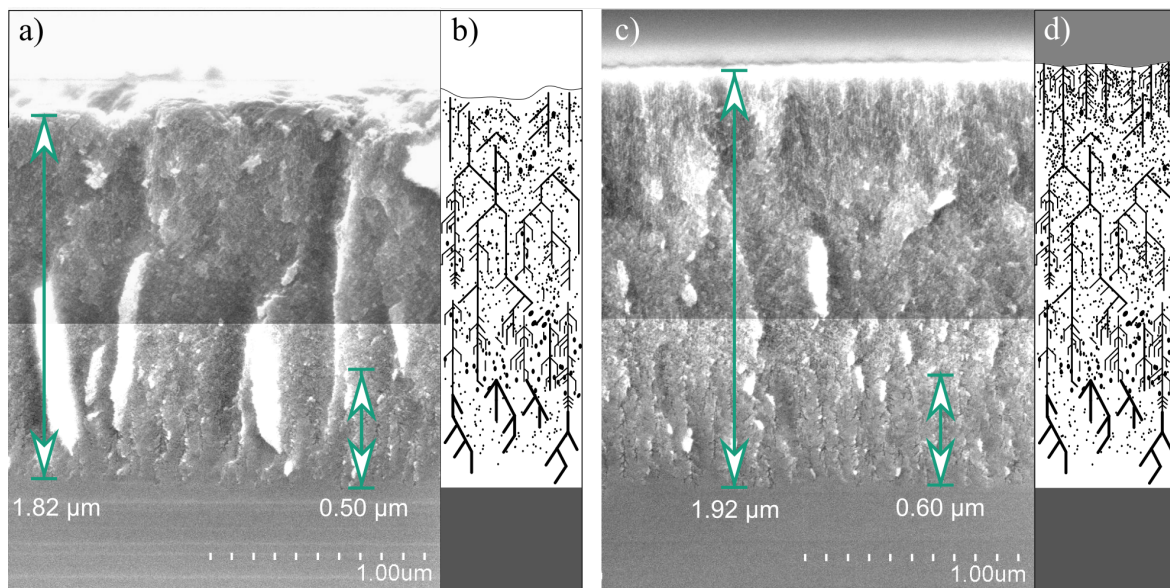


Abbildung 6.16: a) - d) REM-Querschnittsbilder der zeitlichen Entwicklung einer porösen Schicht mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Gesamtprozessdauer liegt bei 150 min bzw. 180 min. Es sind Bereiche verschiedener Kontraste dargestellt. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². Eine Zusammenfassung der Parameter gibt Tab. 6.2.

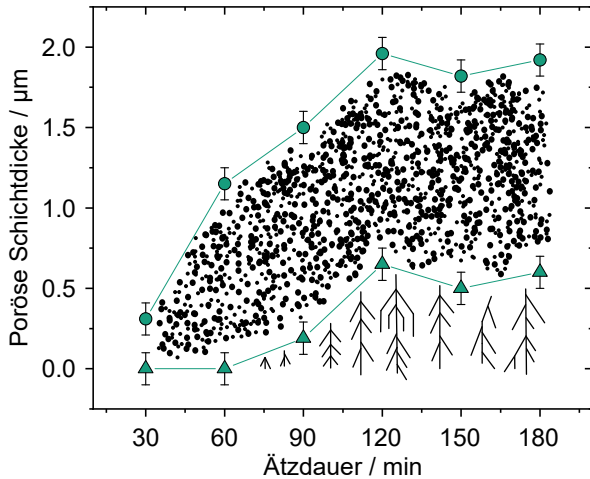


Abbildung 6.17: Poröse Schichtdicke in Abhängigkeit der Prozessdauer. Die gemessene Gesamtschichtdicke ist durch Kreise bzw. der Anteil der verästelten Schicht an der Gesamtschichtdicke durch Dreiecke dargestellt. Die schwammartige bzw. verästelte Struktur ist schematisch angedeutet. Entsprechende poröse Schichten sind in Abb. 6.15 & Abb. 6.16 gezeigt. Einen Überblick über die Messwerte gibt Tab. 6.2.

entstehenden porösen Schicht ist das Auftreten einer verästelten Struktur im unteren Bereich der porösen Schicht bzw. unterhalb der schwammartigen Struktur. Diese tritt erstmalig nach ca. 90 min Gesamtprozessdauer auf. Für eine Gesamtprozessdauer von 120 min ist ein vergrößerter Bereich der verästelten Struktur in Abb. 6.18 dargestellt. Die Hauptstämme lassen sich klar abgrenzen und besitzen teilweise teilende Seitenzweige.

Der Abstand zwischen benachbarten Hauptstämmen liegt bei (30-80) nm. Die Seitenzweige besitzen Abstände von unter 10 nm zueinander. Des Weiteren sind auch hier kreisförmige Poren erkennbar, welche Seitenzweigen von Hauptstämmen aus vor- bzw.

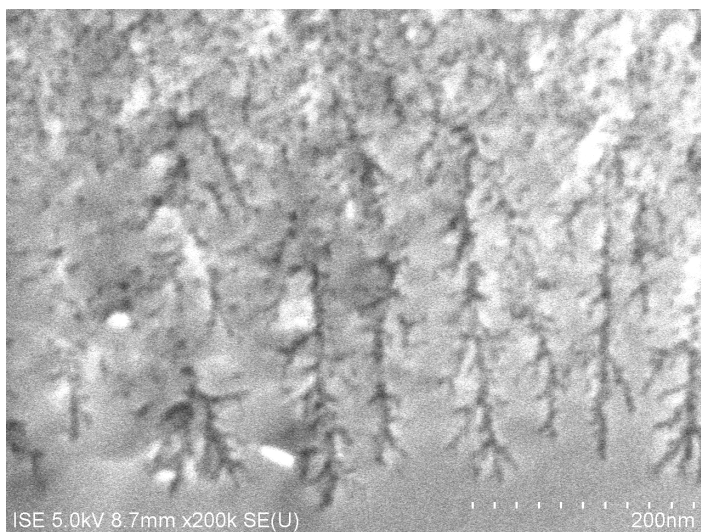


Abbildung 6.18: a) REM-Querschnittsbild einer verästelten Struktur generiert durch ein Puls dauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm².

nachgeordneten Ebenen zugeordnet werden können. Die einsetzende Verästelung sowie die nichtlineare Ätzrate könnten ein Anzeichen für einen verminderten Ladungsaustausch in diesem Bereich sein. Insbesondere würde dies auf eine geringere Stromdichte in diesem Bereich deuten. Die Abnahme der Gesamtschichtdicke lässt vermuten, dass der Ladungsaustausch ab einer kritischen Gesamtprozessdauer an der Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzter Festkörper nur teilweise oder gar nicht mehr stattfindet. Er verlagert sich an die Grenzfläche Elektrolytreservoir / poröse Schicht und sorgt somit für eine Elektropolitur an der Oberfläche und schließlich zu einer Abnahme der porösen Schichtdicke. Wie auch im Silicium bilden sich an den Grenzflächen des Germanium zum Elektrolyten Raumladungszonen aus. Diese Bereiche sind an Ladungsträgern verarmt, sodass ein Ätzgeschehen nicht möglich ist, wenn die Ausdehnung der Raumladungszone größer ist als die Diffusionslänge der Ladungsträger aus Bereichen außerhalb der Raumladungszone [34, 168]. Dieses Phänomen konnte insbesondere beim elektrochemischen Ätzen von Silicium beobachtet werden [157, 168]. Allerdings mit dem Unterschied, dass es sich dort um sehr periodisch auftretende Poren mit konstantem Abstand zu benachbarten Poren gehandelt hat, bei denen die Raumladungszone vollständig innerhalb der porösen Schicht lag. Des Weiteren erfolgt der Ätzvorgang im Silicium mittels eines anodischen Dauerpulses, sodass Ladungsträger Permanent an die Spitzen der Poren fokussiert werden bzw. vorhanden sind und dort zum elektrochemischen Prozess beitragen [168]. Die Auflösung von Bereichen außerhalb des Übergangs der porösen Schicht zum ungeätzten Festkörper, siehe Abb. 6.16 a) & c), lassen vermuten, dass es Regionen in der porösen Schicht gibt, die ausreichend Ladungsträger für den Ätzvorgang bereitstellen. Insbesondere erstreckt sich die Raumladungszone nicht vollständig über die bereits existierende poröse Schicht. Betrachtet man zusätzlich die spontane Bildung von molekularem Wasserstoff und die damit einhergehende Wasserstoff-Depassivierung der Germaniumoberflächenatome, so sind insbesondere die oberen Bereiche der porösen Schicht von einer Ablösung betroffen. Die verästelte Struktur und darüber liegende Teile der porösen Schicht können weiterhin durch die Wasserstoff-Passivierung während des Passivierpulses vor einer Ablösung bewahrt werden. Untersuchungen diesbezüglich werden diese Vermutung mittels der

sukzessiven Anwendung entsprechender Anschlussprozesse bestätigen, siehe Kap.6.2.

Einfluss der Gesamtprozessdauer auf die entstehende poröse Schicht bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$

Für die Variation der Gesamtprozessdauer eines Pulsdauernverhältnisses von $T_{+/-} = 0.5$ wurde eine Ätzpulsdauer von $t_+ = 1$ s bzw. eine Passivierpulsdauer von $t_- = 2$ s bei einer Gesamtprozessdauer von 90 min gewählt. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$. Die mittels Benutzung dieser Parameter entstandene poröse Schicht ist in Abb. 6.19 a) dargestellt.

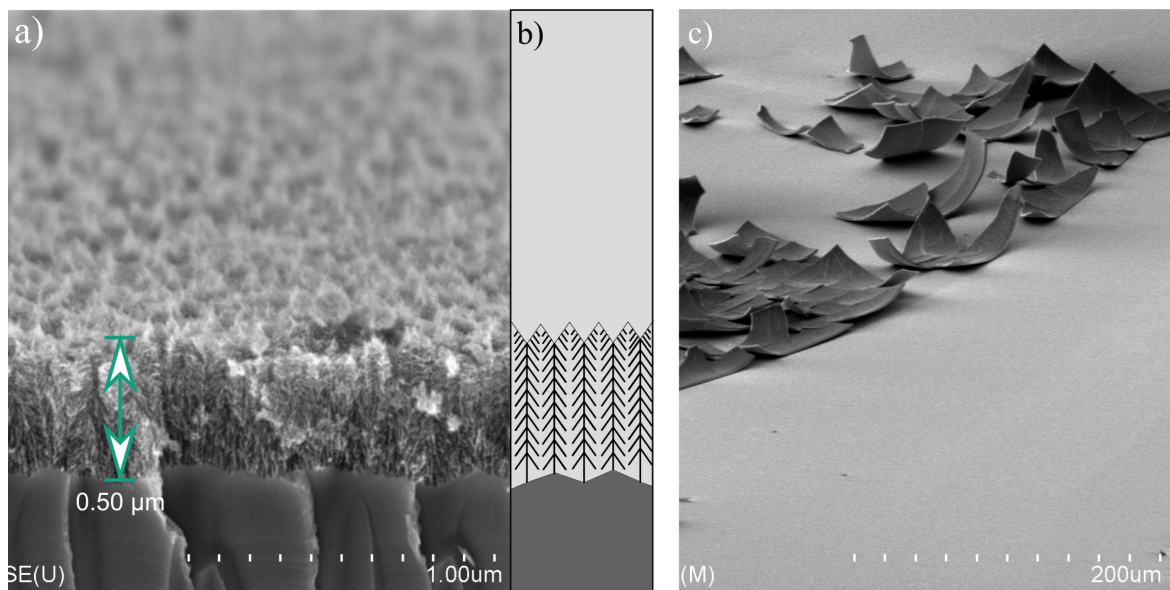


Abbildung 6.19: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 2$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 90$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Unterschicht. c) REM-Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht mit teilweise noch anhaftender poröser Oberschicht.

Die poröse Schicht hat an dieser Stelle eine Dicke von $\approx 0.50 \mu\text{m}$. Aus der schematischen Darstellung in Abb. 6.19 b) geht hervor, dass die Oberfläche strukturiert ist und die poröse Schicht eine verästelte Struktur darstellt. Bei der Betrachtung eines größeren Bereichs der Oberfläche, siehe Abb. 6.19 c), wird die Existenz einer weiteren darüber liegenden porösen Schicht offenbart. Diese löst sich allerdings von der in Abb. 6.19 a) gezeigten porösen Schicht ab. Die starke Verformung der sich ablösenden „Schichtstücke“ weist auf eine starke Verspannung hin. Die Ablösung wird durch die Trocknung des Wafers an der Atmosphäre verstärkt bzw. initiiert. Durch das Entweichen der Wasser-, Ethanol- und Flusssäuremoleküle wirkt eine Kapillarkraft auf die Poreninnenwände. Sind diese durch den Ätzvorgang derart porös bzw. dünn, so kann die Bindungsenergie der verbliebenen

Atome den vorherrschenden Drücken von mehreren MPa nicht entgegenwirken. Die Wahl des Benetzungsmittels ist in diesem Fall entscheidend, kann die Kapillarkräfte jedoch nur minimieren aber nicht gänzlich vermeiden [187, 188]. So führt eine Verlängerung der Gesamtprozessdauer auf 120 min bei unveränderten Pulsdauern bzw. Stromdichten zu einem ähnlichen Ergebnis. Abb. 6.20 a) zeigt ein REM-Querschnittsbild der entstandenen porösen Schicht.

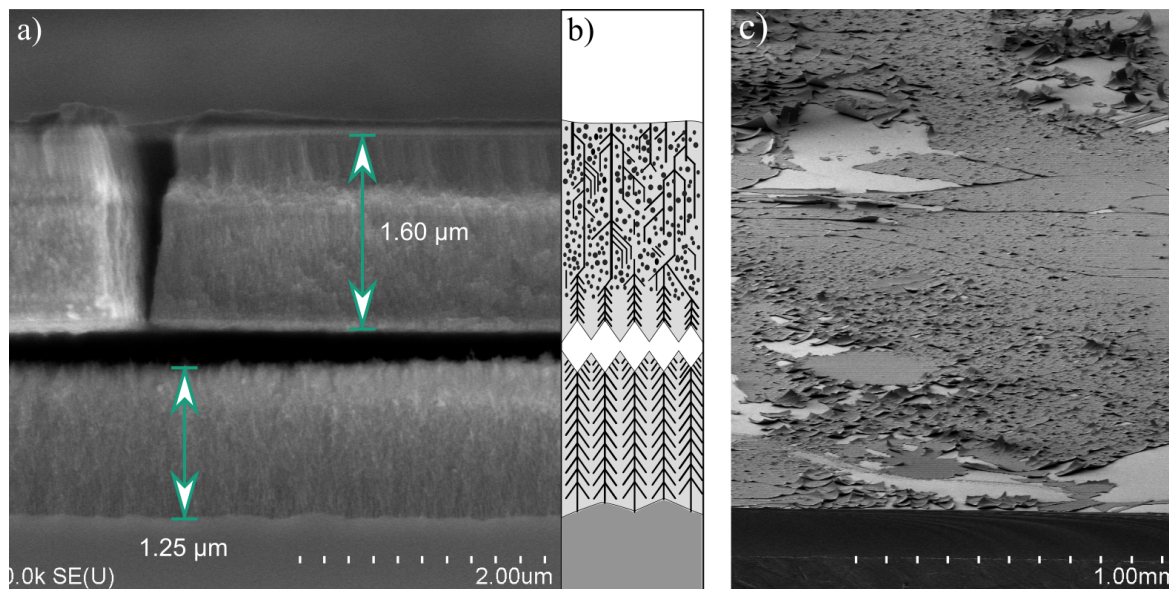


Abbildung 6.20: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 2$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{ges} = 120$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Unterschicht. c) REM-Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht mit teilweise noch anhaftender poröser Oberschicht. d) REM-Oberflächenbild der Grenzfläche an der die Ablösung stattfindet.

Zusätzlich wird anhand der schematischen Darstellung in Abb. 6.20 b) die Zusammensetzung der sich ablösenden porösen Schicht aufgezeigt. Diese ähnelt sehr den schwammartigen bzw. verästelten Strukturen aus Kap. 6.1.1. Die sich bereits ablösende obere Schicht hat eine Dicke von ≈ 1.6 µm und besitzt an der gezeigten Position keine erkennbaren Verbindungspunkte zu der sich darunter befindenden porösen Schicht. Abb. 6.20 c) zeigt ein REM-Oberflächenbild mit Bereichen vollständiger Ablösung, sowie Bereichen noch anhaftender Oberschicht. Ebenfalls zu erkennen ist die aus der Verspannung der noch anhaftenden „Schichtstücke“ resultierende Wölbung. Während der längeren Gesamtprozessdauer im Vergleich zum vorangegangenen Versuch von 30 min ist die Dicke der unteren Schicht auf ≈ 1.25 µm angestiegen.

Die Ablösung tritt an Stellen auf, an denen sich Seitenzweige benachbarter Hauptstämme kritisch nahe kommen. Es resultiert eine durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzte Grenzfläche, die den Beginn der unteren porösen Schicht bildet. Die in Kap. 6.1.1 beobachtete lokale Porositätssteigerung ist vermutlich auch in diesem Fall ursächlich für die Ablösung. Den

Hauptgrund für die Ablösung der porösen Schicht bildet jedoch eine sich einstellende Nahordnung der Stämme und Zweige in Kombination mit einem höheren Dissoziationsgrad sowie einer höheren Stromdichte. Zu Beginn des Ätzprozesses entstehen auf der Oberfläche entsprechend der zur Verfügung stehenden Löcher verteilte Anätzpunkte [165]. Die Anzahl der Anätzpunkte muss nicht der Anzahl der Oberflächenatome entsprechen, da eine aus Terrassen bestehende und damit keine perfekte Oberfläche vorliegt. Ein Teil des entstandenen „Hauptstamms“ endet in der Ausbreitung, sodass der verbleibende „Hauptstamm“ Seitenzweige bildet und sich verbreitert. Dies ist möglich, da sich die Stromdichte bei jeder Verringerung der Anzahl der „Hauptstämme“ bezogen auf die verbleibenden „Hauptstämme“ erhöht. Jede neue Generation an Seitenzweigen breitet sich entlang der $\{111\}$ -Ebenen aus. Die Länge der Seitenzweige hängt maßgeblich von der Dauer bzw. Stromdichte des Ätzpulses ab. Die Ausbreitung ist jedoch limitiert und muss einen Mindestabstand zu den benachbarten Zweigen einhalten, welcher sich aus der Ausdehnung der Raumladungszone ergibt [168]. Aus diesem Grund können nur Teile der vorhandenen porösen Schicht mit Wasserstoff passiviert werden, was einen großen Unterschied im Vergleich zum Siliciumätzen bedeutet. Dies sind insbesondere nur jene Regionen, in die während des Passivierpulses ausreichend Ladungsträger diffundieren können. Haben benachbarte Stämme und Zweige einen geringeren Abstand zueinander als die Ausdehnung der Verarmungszone, so bleiben Germaniumoberflächenatome innerhalb dieser Bereiche Hydroxid-passiviert. Die Gesamtheit aller existierender Stämme und Zweige kann einen maximalen Durchmesser erreichen, der im wesentlichen von der Anzahl und dem Abstand zu den benachbarten Poren abhängt. Siehe hierzu die in Abb. 6.21 a) gezeigte Situation, die schematisch den Querschnitt einer porösen Schicht nachbildet. Die abgebildeten Poren sind mit P_1, P_2, P_3 benannt. Betrachtet man jedoch die Waferoberfläche, existieren fünf Poren gleichen Radius ($r_{P_m} = r_{P_n} : D = \{m, n | 1 \leq m, n, \leq 5\}_{\mathbb{N}}$), siehe Abb. 6.21 b). Pore P_2 besitzt zu allen Poren den selben Abstand. Die Poren sind mittels einer Stromdichte j normiert auf eine Einheitsfläche A geätzt worden. Die Raumladungszone während des Ätzens ist in Abb. 6.21 a) angedeutet und umgibt die Poren (rosafarben). Mit fortschreitendem Ätzgeschehen endet die Ausbreitung zweier Hauptstämme. Die initiale Stromdichte j verteilt sich nun auf die verbleibenden Poren und steigt somit. Da die Ausdehnung der Verarmungszone während des Passivierpulses größer als die Raumladungszone während des Ätzpulses ist, hängt die Anzahl Wasserstoff-passivierter Germaniumoberflächenatome maßgeblich davon ab ob ausreichend Ladungsträger durch die Verarmungszone an die Grenzfläche diffundieren können. Die Ausdehnung der Verarmungszone während des Passiviervorgangs ist in Abb. 6.21 c) in hellblau angedeutet. Wird davon ausgegangen, dass nicht alle Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden können und der Abstand der Poren größer als die Ausdehnung der Verarmungszone ist, entstehen durch die Feldlinienverteilung Seitenzweige, vgl. Abb. 6.21 d). Im Silicium findet in diesem Fall der komplette Ladungsaustausch an dieser Grenzfläche statt, solange ausreichend Flusssäuremoleküle vorhanden sind. Im Germanium muss dies nicht notwendigerweise der Fall sein. Insbesondere wenn in weiter oben liegenden Bereichen der porösen Schicht noch Hydroxid-passivierte Oberflächenatome vorhanden sind und während eines Ätzpulses auch Ladungsträger außerhalb der Verarmungszonen an die Grenzfläche diffundieren können. Dies können bspw. Bereiche nahe der Oberfläche sein, die zu Beginn des Experiments an Hauptstämmen verarmen.

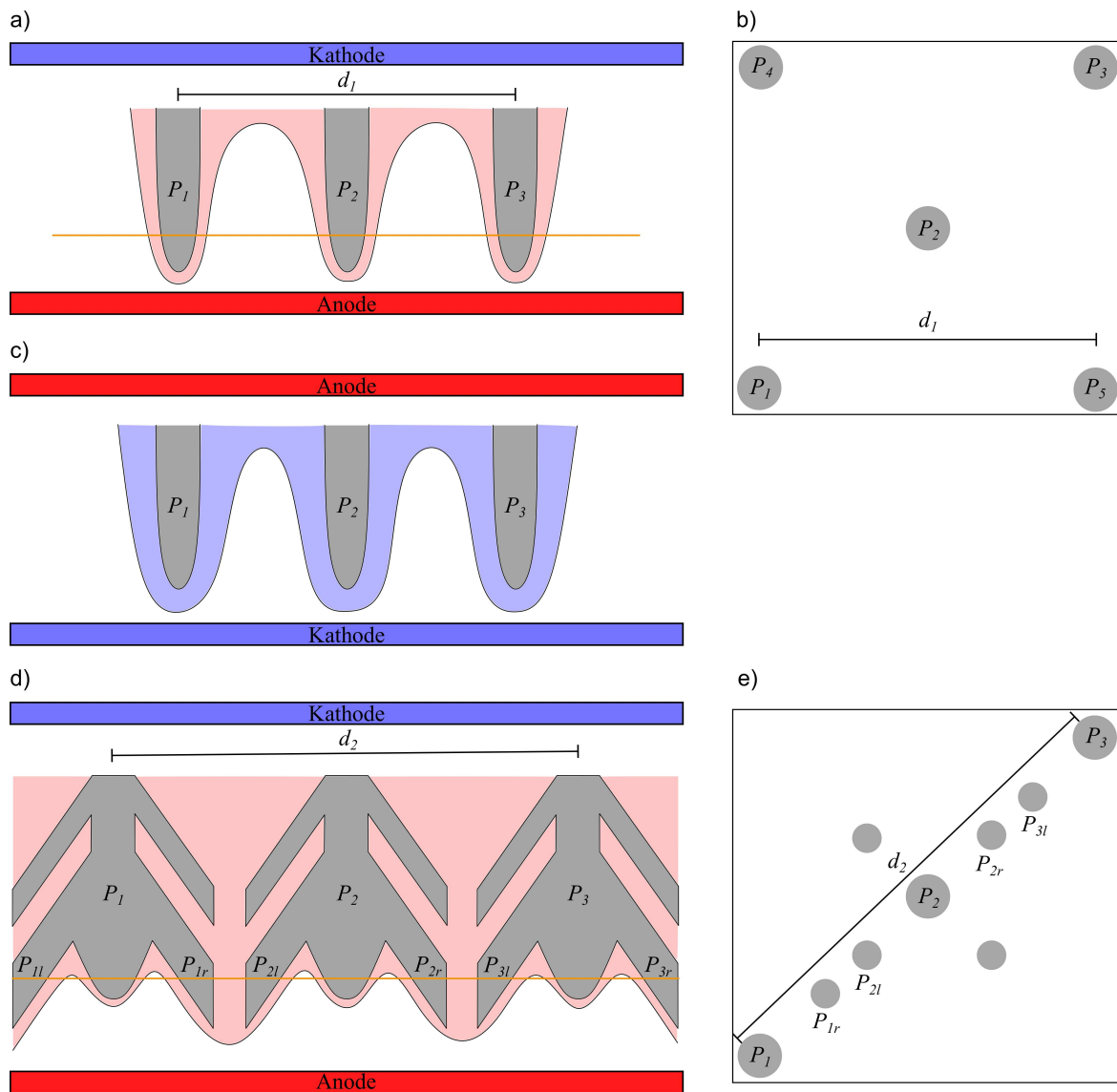


Abbildung 6.21: a) Poren P_1, P_2, P_3 während eines Ätzpulses. Die an Defektelektronen verarmte Zone ist rosafarben angedeutet. Der Abstand der Pore P_1 zu Pore P_3 beträgt d_1 . b) die u. a. in a) abgebildeten Poren aus der Sicht der Waferoberfläche ((100) -Ebene) entlang der in a) gezeigten orangenen Linie. c) Poren P_1, P_2, P_3 während eines Passivierungspulses. Die an Elektronen verarmte Zone ist hellblau angedeutet. d) Bildung von Seitenzweigen mit fortschreitendem Ätzgeschehen bspw. P_{2r} & P_{2l} . Der Abstand der Pore P_1 zu Pore P_3 beträgt d_2 . Die Verarmungszone ist rosafarben angedeutet. e) Gesamtheit der Porenflächen aus d) entlang der in a) gezeigten orangenen Linie.

Neue Generationen an Seitenzweigen in bereits existierenden Bereichen der porösen Schicht außerhalb der Grenzfläche zum Festkörper können nur entstehen, falls noch ausreichend Ladungsträger durch die Verarmungszone diffundieren. So können zunächst noch Porositätssteigerungen innerhalb der bereits existierenden Schicht erfolgen, bevor

weiter in die Tiefe bzw. in den Wafer geätzt wird. Ähnliches konnte in den Abb. 6.16 a) & c) beobachtet werden. Liegen jedoch sämtliche Bereiche innerhalb von Verarmungszonen, können nur noch Ladungsträger aus dem Festkörper an die Porenspitzen diffundieren und der gesamte Ladungsaustausch findet über die Porenspitzen an der Grenzfläche zum Festkörper statt. Abb. 6.21 e) zeigt beispielhaft die Gesamtheit aller Porenflächen entlang der in Abb. 6.21 d) gezeigten orangenen Linie. Die Porenspitzen werden Wasserstoff-passiviert und die restliche zur Verfügung stehende Ladung wird ebenfalls an den Porenspitzen zur Produktion molekularen Wasserstoffs verwendet. Dadurch kommt es zu einer Steigerung des Dissoziationsgrades. Mit dem Einsetzen des anschließenden Ätzpulses wird sämtliche Ladung über die Seiten der Porenmäntel, sowie die Porenspitzen ausgetauscht und es entsteht eine Vielzahl an Kavitäten. Durch den verursachten Stress in der porösen Schicht kommt es zu einer Ablösung [26]. Der sich in der porösen Schicht befindende molekulare Wasserstoff übt zusätzlich eine Auftriebskraft aus, wenn es zu der Bildung größerer Bläschen kommt, sodass es zu einer unterstützenden Wirkung auf die Ablösung kommt. Betrachtet man wie bspw. in Abb. 6.19 a) gezeigt, die Abstände sowie die Durchmesser der Poren, so liegen diese im Bereich von ≈ 10 nm oder weniger. D. h. die Porosität an der Grenzfläche zum Festkörper ist immer kleiner eins und somit verteilt sich die Stromdichte auf eine kleinere Fläche als die Initialfläche zu Beginn des Experiments.

6.1.4 Einfluss der Stromdichte

Neben dem Pulsdauernverhältnis und der Gesamtprozessdauer ist auch die verwendete Stromdichte von zentraler Bedeutung. Ähnlich wie die Pulsdauer legt diese schließlich den Ladungsaustausch pro Periode T fest und hat maßgeblichen Einfluss auf die entstehende poröse Schicht. Des Weiteren besteht die Vermutung, dass durch die Stromdichtenvariation eine Steuerung des Auftretens bestimmter Strukturen in definierten Ätztiefen erreicht werden kann. Insbesondere die in Kap. 6.1.3 und in den Abb. 6.15 g) & 6.16 a) & c) gezeigte und näher untersuchte Doppelschicht eignet sich aufgrund der eindeutigen Grenzfläche zweier verschiedener poröser Strukturen für Experimente mit einer Stromdichtenvariation. Wie in Kap. 6.1.3 bereits angedeutet, könnte die Ursache für das Einsetzen der verästelten Struktur ein verminderter Ladungsaustausch sein. Im Umkehrschluss würde, ein erhöhter Ladungsaustausch die Bildung einer solchen Schicht verhindern. Aufbauend auf dieser Vermutung wurden verschiedene Stromdichten aus dem Intervall $[0.25, 2.30]$ mA/cm² bei einer Gesamtprozessdauer von 120 min für die nachfolgenden Ätzprozesse verwendet. Beginnend bei einer Ätz- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 2.3$ mA/cm² ergibt sich die in Abb. 6.22 a) gezeigte poröse Schicht. Die poröse Gesamtschichtdicke beträgt ≈ 2.06 μm . Des Weiteren kann die poröse Schicht in zwei poröse Strukturen eingeteilt werden. Den oberen Teil der porösen Schicht bildet eine schwammartige Struktur. Die untere poröse Schicht besitzt eine verästelte Struktur. Die Dicke der verästelten porösen Struktur beträgt ≈ 0.35 μm . Im Vergleich zu der bereits in Kap. 6.1.3 eingeführten und in Abb. 6.22 c) gezeigten porösen Schicht, beginnt die verästelte Schicht deutlich tiefer. Eine Verringerung der Stromdichte auf eine Ätz- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 1$ mA/cm² resultiert in der in Abb. 6.22 e) dargestellten porösen Schicht. Die Gesamtschichtdicke beträgt in diesem Fall ≈ 0.95 μm . Es existieren weiterhin zwei poröse Strukturen der schwammartigen sowie verästelten Form. Der Beginn der verästelten Struktur setzt bereits nach ≈ 0.40 μm ein. Die Dicke der verästelten Struktur ergibt insgesamt einen Wert von ≈ 0.65 μm . Diese Tendenz wird durch eine weitere Verringerung der Ätz bzw. Passivierstromdichte auf $j_+ = |j_-| = 0.75$ mA/cm² bestätigt. Aus Abb. 6.22 g) geht zwar hervor, dass weiterhin zwei verschiedene Strukturen existieren, die Dicke der verästelten Struktur ergibt sich jedoch bereits zu ≈ 0.63 μm bei einer Gesamtschichtdicke von ≈ 0.80 μm . Bei einer weiteren Senkung der Ätz bzw. Passivierstromdichte auf $j_+ = |j_-| = 0.5$ mA/cm² nimmt der Anteil der schwammartigen Struktur weiterhin ab. Die verästelte Struktur beginnt bereits nach ≈ 0.10 μm bei einer Gesamtschichtdicke von ≈ 0.65 μm , vgl. Abb. 6.23 a). Die kleinste verwendete Ätz- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 0.25$ mA/cm² resultiert im Beginn der verästelten Struktur bereits ab der Oberfläche, vgl. Abb. 6.23 c). Allerdings ist auch die Gesamtschichtdicke, bedingt durch den geringen Ladungsaustausch entsprechend gering und beträgt ≈ 0.35 μm . Eine Zusammenfassung aller relevanten Werte bzgl. der durchgeführten Stromdichtenvariation zeigt Tab. 6.3. Der in Abb. 6.24 gezeigte Graph zeigt die Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke sowie ihrer Zusammensetzung von der Stromdichte an. Es ist zu erkennen, dass die poröse Schicht zunächst als verästelte Struktur beginnt. Mit steigender Stromdichte ändert sich dies und die poröse Schicht beginnt mit einer schwammartigen oberen Struktur und geht in die verästelte Struktur über.

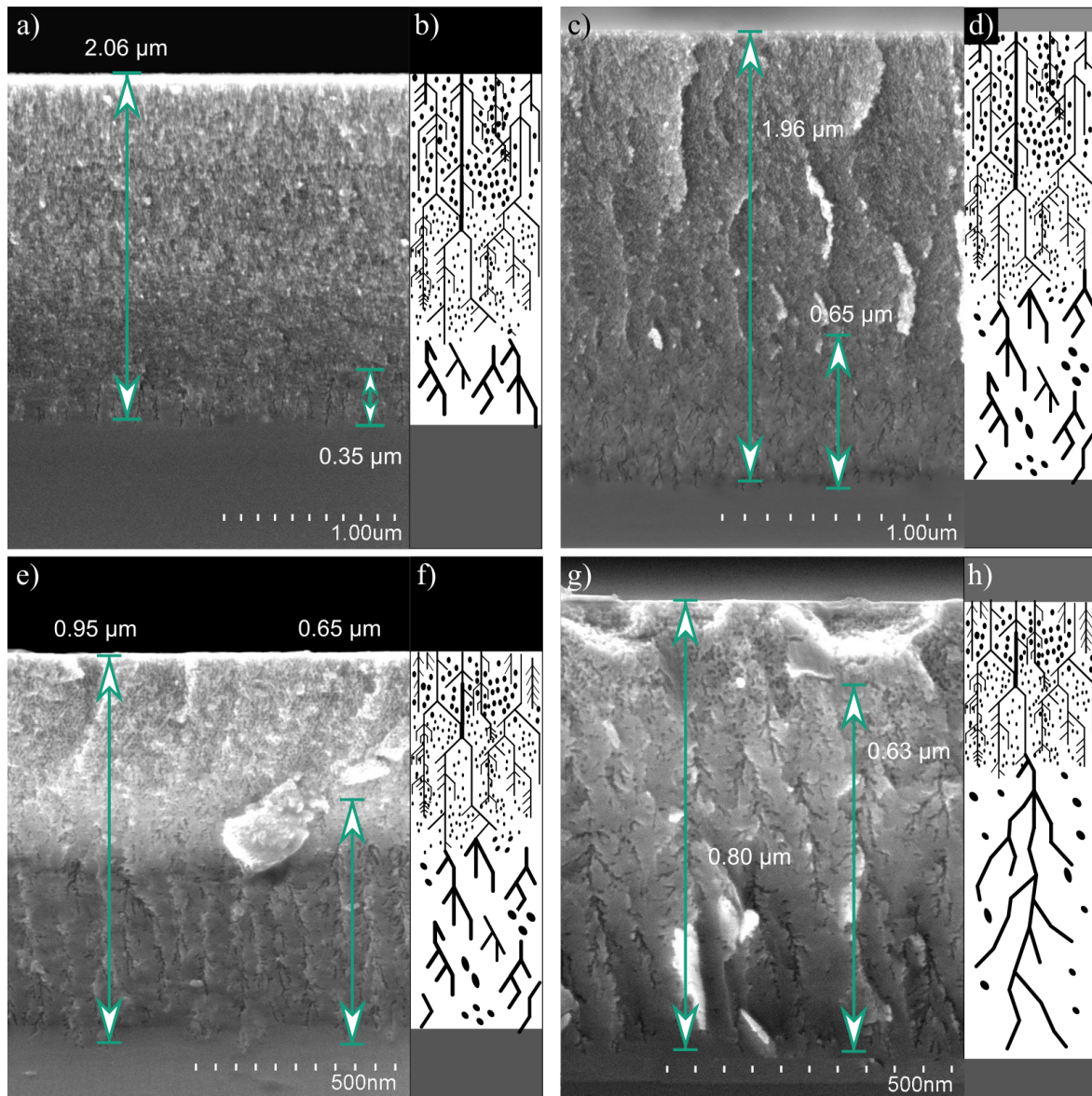


Abbildung 6.22: a) - g) REM-Querschnittsbilder poröser Schichten mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt 2.3 mA/cm^2 für a) und nimmt entsprechend Tab. 6.3 bis g) einen Wert von 0.75 mA/cm^2 an. Die Gesamtprozessdauer beträgt für alle Experimente 120 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$.

Ihre maximale Ausdehnung erreicht die verästelte Struktur bei einer Stromdichte von $\approx 0.75 \text{ mA/cm}^2$ und verhält sich bis zu einer Stromdichte von $\approx 2.00 \text{ mA/cm}^2$ nahezu konstant. Mit steigender Stromdichte nimmt der Anteil stetig ab und es existiert zunehmend nur die schwammartige poröse Schicht.

Da in letzterem Fall die verästelte Struktur an der Oberfläche beginnt, lässt dies den Schluss zu, dass aufgrund der gewählten Ätz- bzw. Passivierstromdichte nur ein Anätzen eines gewissen Anteils der Oberflächenatome stattfindet. Die pro Ätzpuls maximal

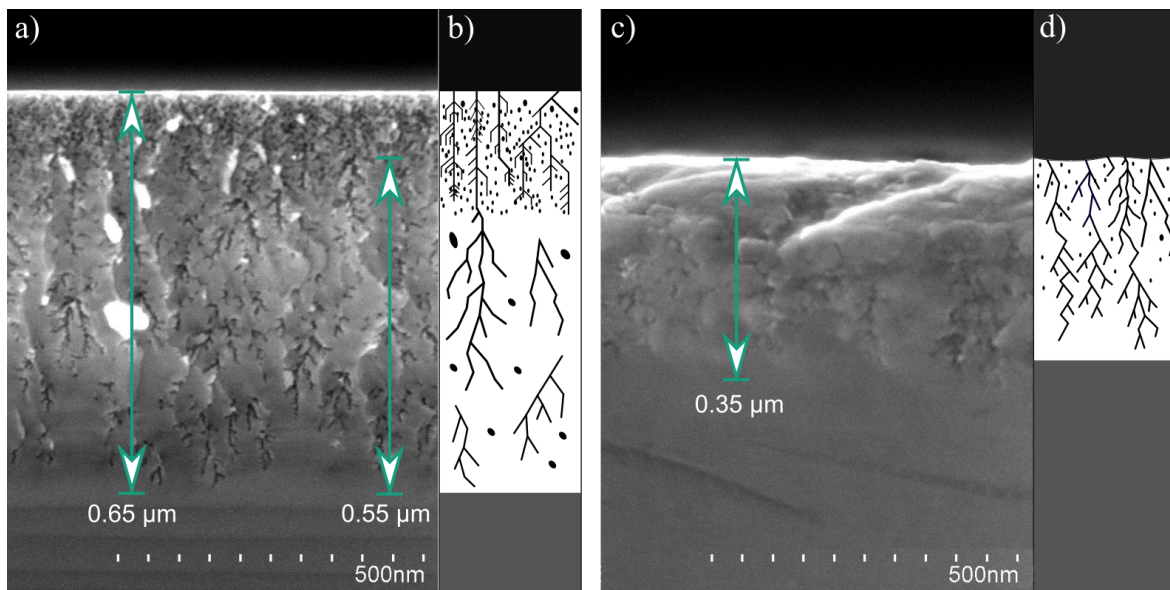


Abbildung 6.23: a) - d) REM-Querschnittsbilder poröser Schichten mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt 0.5 mA/cm^2 für a) bzw. 0.25 mA/cm^2 für c). Die Gesamtprozessdauer beträgt für alle Experimente 120 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$.

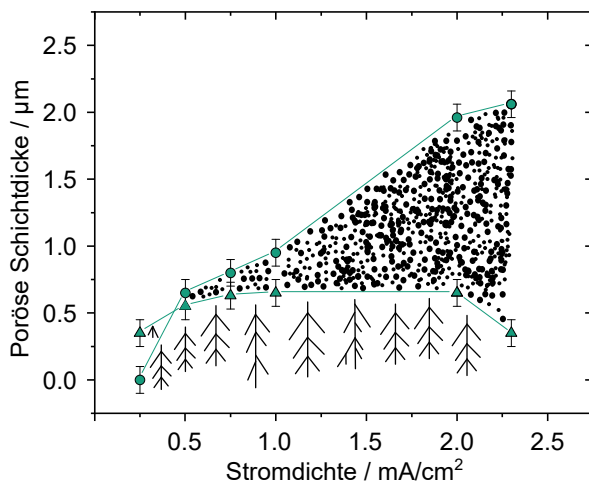


Abbildung 6.24: Poröse Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte. Die gemessene Gesamtschichtdicke ist durch Kreise bzw. der Anteil der verästelten Schicht an der Gesamtschichtdicke durch Dreiecke dargestellt. Die schwammartige bzw. verästelte Struktur ist schematisch angedeutet. Entsprechende poröse Schichten sind in Abb. 6.22 & 6.23 gezeigt. Einen Überblick über die Messwerte gibt Tab. 6.3.

fließende Ladung bei einer Stromdichte von $j_+ = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ und einer Dauer von $t_+ = 1 \text{ s}$, ergibt sich mittels Gl. 6.1 zu: $Q \approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ C}$. Dies würde bei einer idealen und nicht passivierten Germaniumoberfläche zum Ablösen von ≈ 0.31 Monolagen führen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die ausgetauschte Ladung ausreichen würde um in Abständen von $a_{\text{Ge}} - 3 \cdot a_{\text{Ge}}$ Anätzpunkte zu bilden (jedes vierte Oberflächenatom der (100)-Ebene bei konstantem Abstand). Beachtet man zusätzlich auf der Oberfläche stattfindende und ladungskonsumierende Redoxreaktionen [26, 105], so sinkt die Anzahl gelöster Oberflächenatome weiter. Darüber hinaus besitzt die Oberfläche aufgrund eines Miscuts von 6° zur nächsten {111}-Ebene, eine periodische Anordnung von Terrassen. Auch bei geringsten Abweichungen beim Schnitt des Wafers müssen die Terrassen nicht

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der ermittelten Gesamtschichtdicken, sowie der Teilschichtdicken aller in Abb. 6.22 & 6.23 gezeigten porösen Schichten.

Stromdichte / mA cm^{-2}	Gesamtschicht- dicke / μm	Dicke der Ober- schicht / μm	Dicke der Unter- schicht / μm
2.30	2.06 ± 0.10	1.71 ± 0.10	0.35 ± 0.10
2.00	1.96 ± 0.10	1.31 ± 0.10	0.65 ± 0.10
1.00	0.95 ± 0.10	0.30 ± 0.10	0.65 ± 0.10
0.75	0.80 ± 0.10	0.17 ± 0.10	0.63 ± 0.10
0.50	0.65 ± 0.10	0.10 ± 0.10	0.55 ± 0.10
0.25	0.35 ± 0.10	$< 0.10 \pm 0.10$	0.25 ± 0.10

notwendigerweise alle gleich sein. Die Germaniumoberflächenatome besitzen entsprechend ihrer Position auf der Oberfläche verschiedene Wahrscheinlichkeiten (an)geätzt zu werden, je nach ihrer Position. Schließlich bestimmt die Verteilung der Feldlinien die Anätzpunkte. Betrachtet man die in Abb. 6.25 a) & b) gezeigten AFM-Aufnahmen (Abb. 6.25 a) beschreibt hierbei das Höhenprofil der in Abb. 6.22 e) gezeigten porösen Schicht bzw. Abb. 6.25 a) das Höhenprofil der in Abb. 6.22 g) gezeigten porösen Schicht), so liegen unterschiedliche Oberflächenmorphologien vor. Bei einer Ätzstrom- bzw. einer Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 0.75 \text{ mA/cm}^2$ ergibt sich ein Rauigkeitswert von $RMS \approx 1.38 \text{ nm}$. Dieser steigt auf einen Rauigkeitswert von $RMS \approx 2.39 \text{ nm}$ mit steigenden Stromdichten von $j_+ = |j_-| = 1 \text{ mA/cm}^2$. An dieser Stelle kann nicht mit Sicherheit gesagt werden ob die Rauigkeit im Laufe des Prozesses zunimmt oder bereits zu Beginn des Prozesses einen höheren Wert besitzt.

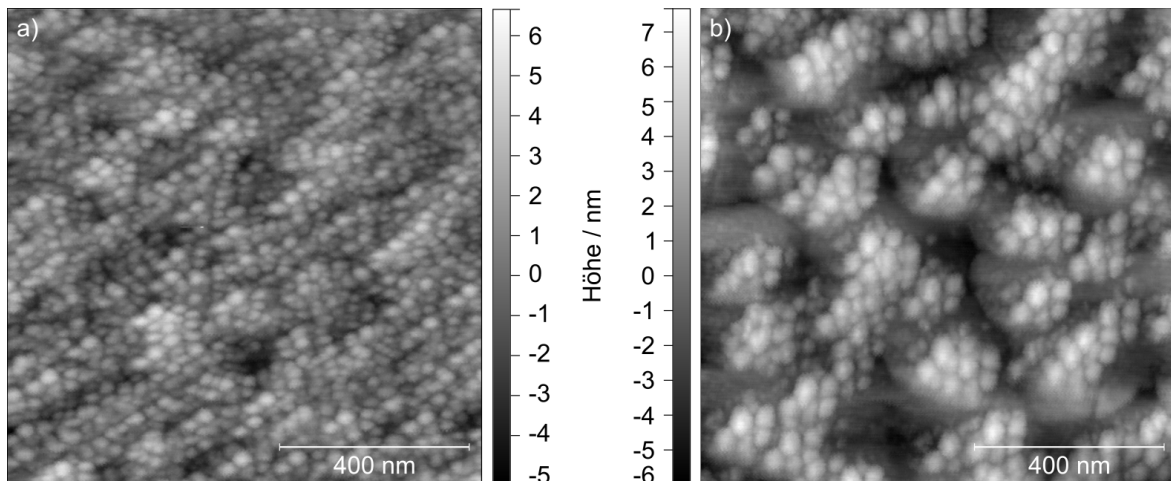


Abbildung 6.25: a) & b) AFM-Topographieaufnahmen der Oberflächen (Non-Contact-Mode), der in Abb. 6.22 e) bzw. Abb. 6.23 g) gezeigten porösen Schichten. Die verwendeten Parameter zur Herstellung der porösen Schichten sind in Tab. 6.3 gezeigt.

Nach dem ersten Ätzpuls sind demnach die nun vertieften Ätzkanäle festgelegt. Sodass mit dem nächsten Ätzschritt die Feldlinien auf die bereits vorhandenen Ätzkanäle fokus-

siert werden. Je höher die Ätzstromdichte, desto größer die Anzahl der Anätzpunkte. Somit geht die verästelte Struktur in eine dichtere verästelte Struktur über und kann als schwammartige Struktur beschrieben werden. So z.B. deutlich zu erkennen bei der Erhöhung der Stromdichte von $j = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ auf $j = 0.5 \text{ mA/cm}^2$, vgl. Abb. 6.23 a). Die Entstehung der schwammartigen Struktur wurde bereits in Kap. 6.1.1 diskutiert und ist in Abb. 6.8 gezeigt. Das Wiederauftreten der verästelten Struktur unterhalb der schwammartigen Struktur mit steigenden Stromdichten, ist das Resultat eines verringerten Ladungsaustausch in dieser Region. Würde sämtlicher Ladungsaustausch über die Porenspitzen stattfinden, müsste die Gesamtschichtdicke deutlich größer sein. Unter der Annahme der Existenz einer verästelten Struktur unterhalb einer schwammartigen Struktur der Porendichte von 1 Pore / 50 nm^2 und eines Porendurchmessers von $d_P = 10 \text{ nm}$ folgt für die Anzahl der Oberflächenatome auf einer Fläche von 1 cm^2 :

$$\text{Anzahl Atome} = \frac{\sum \text{Poren}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{2 A_P}{a_{\text{Ge}}^2}. \quad (6.7)$$

Hierbei bezeichnet A_P den Flächeninhalt einer Pore, a_{Ge} die Gitterkonstante des Germaniums, sowie die Anzahl an Atomen pro Einheitszelle auf der (100)-Ebene mit 2. Somit folgt für die Anzahl der Atome N_{Atom} auf den Grenzflächen der Poren zum Festkörper:

$$N_{\text{Atom}} = \frac{1}{(50 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2}{(0.566 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2} \approx \frac{1.96 \cdot 10^{13}}{\text{cm}^2} \approx \frac{32.57 \text{ pmol}}{\text{cm}^2}. \quad (6.8)$$

Wird weiterhin angenommen, dass 4 Ladungsträger notwendig sind, um ein Germaniumoberflächenatom zu lösen folgt für die benötigte Ladung:

$$Q_P = N_{\text{Atom}} \cdot e \cdot 4 \cdot 1 \text{ cm}^2 \approx 12.6 \mu\text{C}, \quad (6.9)$$

wobei e die Elementarladung beschreibt. Wird bspw. eine Stromdichte von 0.75 mA/cm^2 , vgl. Abb. 6.22 g), angenommen, so können während einer Ätzpulsdauer von einer Sekunde:

$$\text{Anzahl Atomlagen} = \frac{0.75 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 1 \text{ s}}{25 \cdot 10^{-6} \text{ As}} \approx 60, \quad (6.10)$$

Atomlagen abgelöst werden. Bei einem Netzebenenabstand von $a_{\text{Ge}}/4$ ergibt sich eine Ätzrate von $\approx 8.44 \text{ nm/s}$. Bei einer Gesamtprozessdauer von 120 min und unter der Annahme, dass die verästelte Struktur nach 30 min einsetzt, müssten die Hauptstämme eine Länge von $\approx 22.8 \mu\text{m}$ haben. Beachtet man zusätzlich die Existenz der Seitenzweige durch eine höhere Porendichte bspw. mit 5 Poren / 50 nm^2 ergibt sich immer noch eine Stammlänge von $> 4 \mu\text{m}$. Es muss demnach davon ausgegangen werden, dass abhängig von der verwendeten Ätzstromdichte, ein Teil des Ladungsaustausches innerhalb der schwammartigen Struktur erfolgt. Sogar dann, wenn eine Stromdichte gewählt wird, die eine Bildung verästelter Strukturen ab der Oberfläche zulässt, bspw. 0.25 mA/cm^2 , müssten die Stämme bei 5 Poren / cm^2 über $1 \mu\text{m}$ tief sein. Die restliche Ladung wird vermutlich über die Oberfläche mit ausgetauscht und könnte in einer veränderten Oberflächenmorphologie bzw. höheren Rauigkeit resultieren, vgl. Abb. 6.23 c).

An dieser Stelle zeigt sich erneut besonders deutlich, wie die Passivierpulsdauer zu einer kontrollierten porösen Schichtentwicklung beiträgt. Streng betrachtet kann in der Zeit des Passivierpulses die selbe Ladung ausgetauscht werden, wie während eines Ätzpulses. Entsteht zusätzlich spontan molekularer Wasserstoff oder es existieren bereits Hydroxid - passivierte Germaniumoberflächenatome, so wird bevorzugt Ladung über diese Oberflächenatome ausgetauscht. Die schwammartige Struktur muss sich nicht zwingenderweise vollständig innerhalb einer Raumladungszone mit vollständig an Ladungsträgern verarmten Gebieten befinden. Es können weiterhin Ladungsträger an die Grenzflächen diffundieren. Hierdurch steigt die Porosität der schwammartigen Struktur mit zunehmender Prozessdauer an. Die Germaniumoberflächenatome der verästelten Struktur werden jedoch während des Passivierpulses weiterhin mit Wasserstoff passiviert, sodass deren Entwicklung während der Ätzpulse verlangsamt ist.

Die Entstehung der verästelten Struktur unterscheidet sich demnach nur unwesentlich von der schwammartigen Struktur deren Entstehung in Abb. 6.10 gezeigt ist. Der Ätzvorgang beginnt mit den durch die Feldlinienverteilung festgelegten Germaniumoberflächenatomen (verdeutlicht durch einen schematischen Feldlinienverlauf, siehe Abb. 6.26 a)). Es bilden sich zylinderförmige Poren, deren Tiefe und Durchmesser von der Stromdichte und Ätzpulsdauer abhängt und deren Oberflächenatome Hydroxid - passiviert sind. Die Entwicklung der Poren sowie eine durch eine rote Ummantelung kenntlich gemachte Hydroxid - Passivierung ist in Abb. 6.26 b) gezeigt.

In [26] wurde die Valenz z zum Ablösen eines Germaniumoberflächenatoms zu 5.8 bestimmt. Insbesondere wird ein Teil der während des Ätzpulses fließenden Ladung für Redoxreaktionen an der Oberfläche verwendet. Es kann demnach, nicht nur die entstandene verästelte Struktur mit Wasserstoff passiviert werden, sondern auch Germaniumatome an der Oberfläche, die durch spontane molekulare Wasserstoffbildung erneut mit Hydroxid - Molekülen passiviert wurden. In diesem Beispiel werden während des Passivierpulses nur die Oberflächenatome der entstandenen Poren mit Wasserstoff passiviert, gekennzeichnet durch eine blaue Ummantelung in Abb. 6.26 c). Ein anschließender Ätzpuls ermöglicht, wie bereits erwähnt, auch eine Porenbildung an der Oberfläche, sowie eine weitere Auflösung der bereits existierenden Poren, siehe Abb. 6.26 d). Die so entstandenen neuen Poren bzw. die Erweiterungen der bereits existierenden Poren sind Hydroxid - passiviert. Die bereits existierenden Poren verbleiben (teilweise) Wasserstoff - passiviert. Die Anteile der Passivierungen sind entsprechend ihrer Farben in Abb. 6.26 e) verdeutlicht. Während der Dauer eines nachfolgenden Passivierpulses verbleiben Teile der Poren weiterhin Hydroxid - passiviert, siehe Abb. 6.26 f). Dies kann z. B. der Fall sein, wenn die Abstände der Seitenporen zu benachbarten Poren kleiner sind als die Ausdehnung der Verarmungszone während des Passivierpulses, sodass diese Bereiche nicht passiviert werden können obwohl ausreichend Ladungen zur Verfügung stehen [26, 168]. Des Weiteren können durch spontane Bildung molekularen Wasserstoffs mehr Hydroxid - passivierte Oberflächenatome existieren als Ladung während des Passivierpulses zur Verfügung steht. Als Folge einer unvollständigen Wasserstoff Oberflächenpassivierung findet der Ladungsaustausch nicht nur über die Porenspitzen statt, sondern auch über die Hydroxid - passivierten Seiten. Zwar kann mit der Wahl einer geringen Stromdichte die Bildung der verästelten Struktur an der Oberfläche beginnen, dies führt aber trotzdem zu einem Ladungsaustausch an

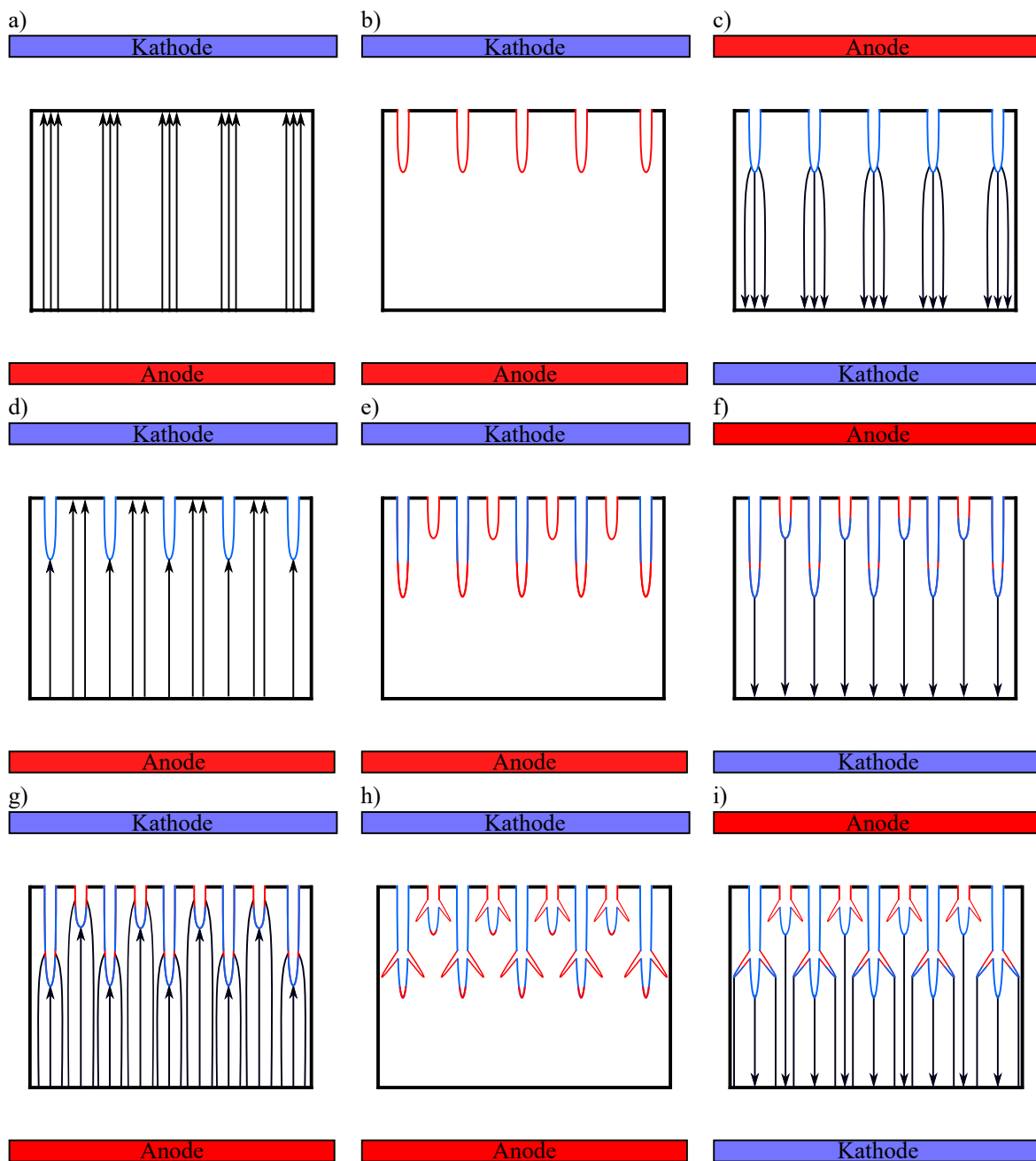


Abbildung 6.26: a) - i) Schematische Darstellung der Entstehung einer verästelten porösen Schicht. a), d) & g) zeigen den Feldlinienverlauf während eines Ätzpulses. b), e) & h) verdeutlichen den Zustand der porösen nach der Durchführung eines Ätzpulses. c), f) & i) zeigen den Feldlinienverlauf während eines Passivierungspulses und die dadurch gebildeten Wasserstoff-passivierten Bereiche. Hydroxid-passivierte Oberflächen sind rot bzw. Wasserstoff-passivierte Oberflächen blau markiert.

den Hydroxid-passivierten Bereichen. Eine kleinere Feldliniendichte, die einerseits für eine Ausbildung der verästelten Struktur nach deutlich geringerer Ätztiefe sorgt, führt andererseits durch die Wasserstoff-Passivierung der Porenspitzen zu einer Verlangsamung

des Ätzgeschehens in die Tiefe. Dies führt dazu, dass auch oberflächennahe Bereiche von der Auflösung betroffen sind. Es bilden sich Seitenzweige, welche sich vorzugsweise entlang der $\{111\}$ -Ebenen ausbreiten, (siehe Abb. 6.26 g) - h). Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Anzahl an Oberflächenatomen und insbesondere auch die Anzahl an verbleibenden bzw. entstehenden Hydroxid - passivierten Oberflächenatomen aufgrund der konstant gewählten Parameter, (vgl. Abb. 6.26 i). Untersuchungen vergrößerter verästelter Strukturen haben gezeigt, dass die Ausbreitung der Poren nicht notwendigerweise entlang der (100) - Ebene stattfindet. Die Ursache könnte die bereits besprochene Verlangsamung der Auflösung einer durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten Pyramidenspitze durch zusätzlich entstehenden und adsorbierenden Wasserstoff sein.

6.1.5 Einfluss des Stromdichteverhältnisses

Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf die zu ätzende poröse Schicht zu nehmen, ist die Variation des Ätzstrom- zu Passivierstromdichte Verhältnisses. Basierend auf Gl. 6.1, hat eine Änderung der Stromdichte den gleichen Einfluss auf die ausgetauschte Nettoladung wie eine entsprechende Änderung der Pulsdauer. Als Referenzprozess dient hierfür der in Kap. 6.1.3 vorgestellte Prozess und die in Abb. 6.20 gezeigte resultierende poröse Schicht. Damit bei einem Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$ und einer Ätz- bzw. Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1$ s die selbe Ladung während einer Periode T ausgetauscht wird wie beim Referenzprozess, muss die Ätzstromdichte $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ bzw. die Passivierstromdichte $j_- = -4 \text{ mA/cm}^2$ betragen. Das Stromdichtenverhältnis beträgt somit $J_{+/-} = -0.5$. Die Gesamtprozessdauer beträgt 120 min. Normiert man den Ladungsaustausch auf die gesamte Prozessdauer, so wird mehr Ladung ausgetauscht als beim Referenzprozess. So werden während der Dauer des Referenzprozesses 80 mA min/cm^2 während des Ätzvorgangs und 160 mA min/cm^2 während des Passiviervorgangs ausgetauscht. Beim Prozess der Variation des Stromdichteverhältnisses ergibt sich während des Ätzvorgangs eine ausgetauschte Ladung von 120 mA min/cm^2 bzw. von 240 mA min/cm^2 während des Passiviervorgangs. Ein REM-Querschnittsbild der mittels der gewählten Parameter entstandenen porösen Schicht ist in Abb. 6.27 a) gezeigt.

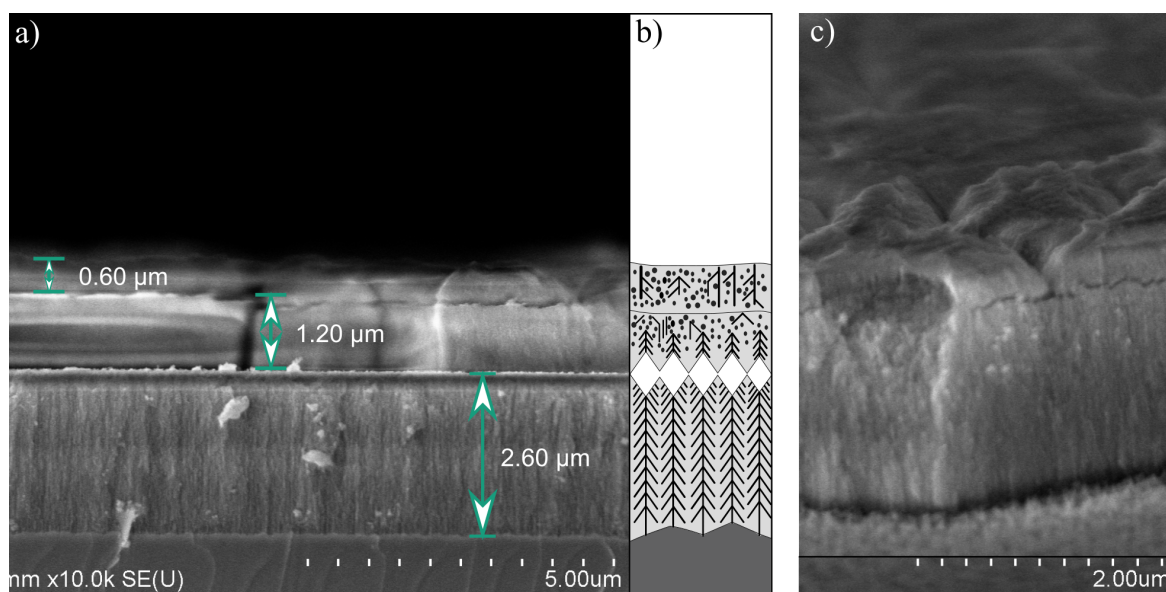


Abbildung 6.27: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Stromdichtenverhältnis von $J_{+/-} = -0.5$, wobei $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $j_- = -2 \cdot j_+$. Die Gesamtprozessdauer beträgt 120 min bei einer Ätz- bzw. Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1$ s. b) schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM-Querschnitts- & Oberflächenbild der in a) gezeigten porösen Schicht mit bereits abgelösten Bereichen.

Die poröse Schicht unterscheidet sich in Struktur nur geringfügig und bezogen auf die Gesamtschichtdicke um $\approx 0.55 \mu\text{m}$ von der des Referenzprozesses. Es ist zu erkennen,

dass die Schicht in drei Bereiche aufgeteilt werden kann, siehe Abb. 6.27 b). Nach einer Schichtdicke von $\approx 0.6 \mu\text{m}$ tritt eine Trennschicht auf, nach $\approx 1.20 \mu\text{m}$ eine Zweite. Die unterste Schicht besitzt eine Dicke von $\approx 2.6 \mu\text{m}$ und ist (noch) mit dem Festkörper verbunden. Ob die erste Trennschicht eine Trennschicht im Sinne einer durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten Grenzfläche darstellt, kann nicht eindeutig festgestellt werden. Diese verläuft deutlich unebener. Die zweite Trennschicht besitzt ca. $30 \mu\text{m}$ breite Verbindungen zum Elektrolytreservoir. Entlang solcher „Elektrolytfenster“ findet eine Ablösung der porösen Schicht statt, siehe Abb. 6.27 a).

Eine vergrößerte Stromdichte hat offensichtlich einen anderen Einfluss auf das Ätzgeschehen als ein längerer Passivierpuls, da hierdurch auch Einfluss auf die elektrische Feldstärke genommen wird. Die größere Dicke der Gesamtschicht lässt sich auf eine größere ausgetauschte Gesamtladung zurückführen. Die bei einer geringeren Dicke stattfindende Ablösung der porösen Schicht ist jedoch überwiegend auf die gestiegene Passivierstromdichte zurückzuführen.

Aus der Gleichung

$$I = \int_A \vec{j} \cdot d\vec{A}, \quad (6.11)$$

sowie der Gleichung

$$U = \int_{P_1}^{P_2} \vec{E} \cdot d\vec{s}, \quad (6.12)$$

ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Feldstärke zu [12]:

$$\vec{E}(\vec{x}) = \varrho(\vec{x}) \cdot \vec{j}(\vec{x}). \quad (6.13)$$

Hierbei beschreibt I die Stromstärke, j die Stromdichte und dA ein infinitesimales Flächenelement. Weiterhin beschreibt U die elektrische Spannung zwischen den Punkten P_1 und P_2 bei einer Feldstärke E längs eines Wegelements ds . Der spezifische Widerstand ist mit ϱ benannt. Auf die Erhöhung der Stromdichte folgt demnach eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke \vec{E} und dementsprechend steigt auch die Feldliniendichte. Mit gesteigener Feldliniendichte wird mehr Ladung in der selben Zeit an der Grenzfläche bzw. an einer normierten Fläche ausgetauscht als beim Referenzprozess. Des Weiteren wirkt auf die Ladungsträger entsprechend

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (6.14)$$

eine größere Kraft. D. h. es können zusätzlich Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden, die bei niedrigerer Stromdichte nicht passiviert werden konnten, weil keine oder unzureichend viele Ladungsträger durch die Verarmungszone diffundieren konnten. Zusätzlich verkleinert sich die Ausdehnung der Raumladungszone mit steigender Spannung, siehe Gl. 2.8. Sobald die passivierbaren Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff passiviert sind, besteht weiterhin eine höhere Feldliniendichte. Da molekularer Wasserstoff nach einer Wasserstoff-Passivierung entsteht, vgl. Gl. 3.20 - Gl. 3.22, hat dies

zur Folge, dass auch über mehr Wasserstoff-passivierte Germaniumoberflächenatome molekulare Wasserstoffbildung stattfinden kann. So adsorbiert der entstehende Wasserstoff auf einer größeren Fläche. Analog zu einer Steigerung der Ätzstromdichte in Kap. 6.1.4 existieren dort mehr Anätzpunkte. Im Umkehrschluss steigt die Feldliniendichte insbesondere an den prädestinierten Ätzpunkten. Hierzu zählen u. a. die Porenspitzen und die dadurch einsetzende Auflösung der $\{111\}$ -Ebenen. Aber auch die Waferoberfläche wird während des Ätzpulses aufgelöst, wie in Abb. 6.27 c) abgebildet. Die Trennschicht kann dadurch entstehen, dass lokal (bspw. an den Porenspitzen) ein starker Anstieg der Stromdichte erfolgt. Die Entstehung der Trennschicht erfolgt wie beim Referenzprozess (Kap. 6.1.3 Abb. 6.21). Vermutlich kommt es mit zunehmendem lokalem Ladungsaustausch während der Entstehung der Trennschicht zu einer Abnahme der Flusssäuremoleküle und Fluoridionen, sodass das Ätzgeschehen in einem weiter oben liegenden Bereichen der porösen Schicht stattfindet. Diffundieren ausreichend Flusssäuremoleküle in die poröse Schicht kann der Ätzvorgang an der Grenzfläche zum Festkörper fortgeführt werden [167]. Die Texturierung der Trennschicht bilden dann $\{111\}$ -Ebenen. Für den weiteren Ätzvorgang sind die Anätzpunkte vorgegeben und liegen innerhalb der durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten inversen Pyramiden. Abb. 6.28 a) - c) verdeutlicht die Auswirkung einer Erhöhung der Stromdichte auf die Feldliniendichte.

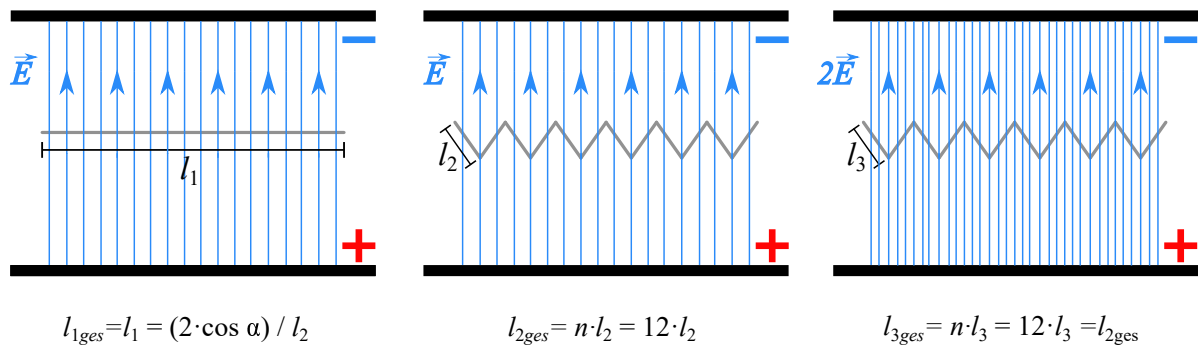


Abbildung 6.28: a) Schematische Darstellung der Feldliniendichte in Abhängigkeit der Waferoberflächenstruktur. a) Oberfläche beschreibt eine ideale Monolage. b) Strukturierte Oberfläche bestehend aus inversen $\{111\}$ -Pyramiden. c) Oberfläche aus b) mit stärkerer elektrischer Feldstärke. Mit l ist die Länge der Oberfläche in Abhängigkeit der vorliegenden Strukturierung bezeichnet. \vec{E} gibt die elektrische Feldstärke an, deren Verlauf mittels blauer Feldlinien von der Anode (+) zur Kathode (-) dargestellt ist.

Besitzt der Wafer zu Beginn des Ätzexperiments eine plane Oberfläche, so findet eine Abbildung der Feldlinien von der Oberfläche der Elektrode auf die Waferoberfläche statt, vgl. Abb. 6.28 a). Die Länge der Waferoberfläche ist mit l_1 benannt. Ist die Waferoberfläche durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt, so werden die Feldlinien der Elektrode auf eine größere Oberfläche abgebildet, siehe Abb. 6.28 b). Die Länge der Waferoberfläche l_{2ges} ist die Summe aus den Längen der $\{111\}$ -Ebenen. In diesem Fall nimmt die Oberflächennormale \vec{A} des Wafers zur Oberflächennormale $\vec{A}_{(111)}$ einen Winkel von $\approx \alpha = 54.7^\circ$ ein. Dies hat

zur Folge, dass für den elektrischen Fluss:

$$\Phi = \int_A \vec{E} \cdot \vec{n} \cdot dA, \quad (6.15)$$

mit \vec{n} dem Normalenvektor der Länge 1 und dA einem infinitesimalen Flächenelement, der Sonderfall

$$d\Phi = \vec{E} \cdot d\vec{A} \cdot \cos \alpha \quad (6.16)$$

gilt. Das Integrationsgebiet ist eine geschlossene Oberfläche im Raum [12]. Die Feldliniendichte nimmt dementsprechend an den Seiten der inversen Pyramiden wegen der Projektion einer Ebene auf eine geneigte Ebene ab. Wird die Feldstärke durch eine Erhöhung der Stromdichte ebenfalls erhöht, so nimmt die Feldliniendichte zu. Betrachtet man zusätzlich die Existenz einer Raumladungszone können nicht nur mehr Ladungsträger durch diese diffundieren, sondern aufgrund ihrer geringeren Ausdehnung können auch geringere Abstände benachbarter Poren eingenommen werden. Da aber auch eine geringere Ausdehnung der Verarmungszone während des Passivierungspulses zu erwarten ist, könnte ein weiterer Faktor ausschlaggebend für die größere Gesamtschichtdicke sein als beim Referenzprozess. Vermutlich auch dann, wenn man beim Referenzprozess die Gesamtprozessdauer erhöht um in dieser Zeit den selben Ladungsaustausch zu erreichen. Liegt nach der Entstehung der ersten Separationsschicht eine texturierte Oberfläche vor, so werden die Feldlinien, wie bereits erwähnt, an den Spitzen der inversen Pyramiden fokussiert. Entstehen nun Hauptstämme mit Seitenzweigen können deren Oberflächenatome vermutlich trotz des kleinen Abstandes zu den Nachbarporen mit Wasserstoff passiviert werden. Zusätzlich entsteht wieder molekularer Wasserstoff. Mit dem Einsetzen des nächsten Ätzpulses entstehen neben der Verlängerung des Hauptstammes neue Seitenzweige und der Ätzvorgang erfolgt gerichtet in die Tiefe. Es findet insgesamt eine bessere Passivierung der Oberfläche statt auch mit zunehmender Anzahl an Oberflächenatomen mit zunehmender Ätztiefe, siehe Abb. 6.28 c). Mit jedem anschließenden Ätzpuls werden die Feldlinien stärker auf die Porenspitzen fokussiert werden und auch eine Auflösung der $\{111\}$ -Ebenen begünstigt. Das REM-Querschnittsbild an der Grenzfläche der porösen Schicht zum Festkörper in Abb. 6.29 a) zeigt eine solche durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzte Verteilung der Poren mit einer gewissen Nahordnung der Hauptstämme und Seitenzweige.

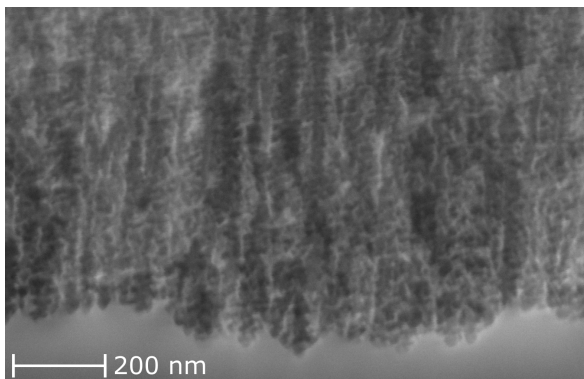


Abbildung 6.29: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur an der Grenzfläche zum Festkörper generiert durch ein Stromdichtenverhältnis von $J_{+/-} = 0.5$, wobei $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $j_- = -4 \text{ mA/cm}^2$. Die Gesamtprozessdauer beträgt 120 min bei einer Ätz- bzw. Passivierungspulsdauer von $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$.

Weiterhin fällt auf, dass die poröse Schicht unterhalb der zweiten Separationsschicht bei einer Ausdehnung von $\approx 2.6 \mu\text{m}$ keine weitere Separationsschicht besitzt. Aus den Ergebnissen geht nicht eindeutig hervor weshalb keine Abtrennung erfolgt. Es wäre jedoch denkbar, dass die Fläche über die die Ladung ausgetauscht wird annähernd der initialen Waferoberfläche entspricht und es so zu keinem lokalen Anstieg der Stromdichte kommt.

6.1.6 Diskussion Einstufige Ätzprozesse

Dieses Unterkapitel basiert auf der Untersuchung poröser Germaniumschichten, bipolar elektrochemisch geätzt in wässriger Flusssäure unter der Verwendung von Ethanol als Benetzungsmittel. Einerseits sollte bei der Durchführung der Ätzexperimente auf bereits publizierte Ergebnisse zurückgegriffen werden um so bei bekanntem Parametersatz die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Andererseits sollten Ergebnisse generiert werden, die noch nicht publiziert wurden. Aus der bereits publizierten Literatur geht hervor, dass ein gewählter Parametersatz konstant über eine variable Gesamtprozessdauer verwendet wurde. In diesem Sinne wurden in diesem Unterkapitel ebenfalls konstante Parametersätze bei gegebener Gesamtprozessdauer für die Durchführung der Experimente verwendet.

Durch die Betrachtung des Versuchsaufbaus, sowie der physikalischen bzw. chemischen Vorgänge während der Durchführung elektrochemischer Ätzprozesse, siehe Kap. 3.2, wurden folgende Parameter als einflussreich identifiziert. Die verwendeten Parametersätze bestehen demnach aus der Ätz- bzw. Passivierpulsdauer, sowie aus der Ätzstrom- und Passivierstromdichte bei gegebener Gesamtprozessdauer. Es erfolgte eine Unterteilung in vier verschiedene Arten von Versuchen.

- Einfluss des Pulsdauernverhältnisses
- Einfluss der Gesamtätzdauer
- Einfluss der Stromdichte
- Einfluss des Stromdichteverhältnisses

Der Einfluss des Pulsdauernverhältnisses bezieht sich auf Untersuchungen bzgl. der Pulsdauernverhältnisse von $T_{+/-} > 1$, $T_{+/-} = 1$ und $T_{+/-} < 1$. Für Pulsdauernverhältnisse von $T_{+/-} > 1$ hat sich gezeigt, dass die Herstellung poröser Schichten möglich ist. Allerdings geht diese mit der Bildung einer hochporösen aus Oktaeder-ähnlichen Sphären bestehenden Separationsschicht einher. Es kann bereits nach einigen hundert Nanometern zu einer Ablösung der geätzten porösen Schicht kommen. Die neue Grenzfläche verbleibt in einem stark texturierten Zustand (vgl. Abb.6.14). Eine Veränderung der Absolutwerte der Pulsdauern bei gleichem Pulsdauernverhältnis ergab sehr ähnliche Resultate. Die Entstehung der hochporösen Separationsschicht konnte auf den niedrigen Anteil der Wasserstoff-Passivierung der Germaniumoberflächenatome in den Poren zurückgeführt werden sodass eine rückseitige „Abschälung“ der {111}-Ebenen erfolgen konnte. Die Abschälung konnte insbesondere bereits bei der Herstellung schützender Lackmasken beim Siliciumätzen genau dann beobachtet werden, wenn Abweichungen vom Kristallgitter vorlagen [184]. Bedingt durch die Kristallstruktur des Germaniums und ausgehend von der (100)-Ebene, welche im Kontakt mit dem Elektrolyten steht, konnte anhand eines Atommodells die Auflösung des Festkörpers beschrieben werden. Poröse Schichten, die auf Pulsdauernverhältnissen von $T_{+/-} = 1$ basieren, zeigten bereits erhebliche Unterschiede. Diese Schichten zeigten eine schwammartige Struktur und besaßen keine Separationsschichten. Mit steigender Passivierpulsdauer konnte ebenfalls

ausgehend von der Kristallstruktur gezeigt werden, dass durch den steigenden Anteil an Wasserstoff-passivierten Oberflächenatomen der Bildung einer Separationsschicht bzw. einer Porositätssteigerung entgegengewirkt wurde. Ebenfalls zeigte sich, dass für ein Puls dauernverhältnis von $T_{+/-} < 1$ ebenfalls schwammartige Strukturen hergestellt werden können. Hier zeigte sich insbesondere, dass der kürzere Ätzpuls sogar zu einer größeren porösen Gesamtschichtdicke geführt hat. Eine der wichtigsten Erkenntnisse aus diesem Experiment ist der abnehmende Abtrag an Oberflächenatomen orthogonal zu der Waferoberfläche. Daraus ergibt sich auch eine zunächst abnehmende Porosität mit zunehmender Schichttiefe und die Vereinzelnung der Poren. Diese führt bei einem ausreichenden Schutz durch die Wasserstoff-Passivierung zu einer mindestens gleich großen Schichtdicke wie bei einem Puls dauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$. Allerdings hat sich auch gezeigt, dass lokal Porositätssteigerungen aufgetreten sind und so auf die Entstehung einer Separationsschicht deuteten. Die Entstehung solch lokaler Porositätssteigerungen könnte im Zusammenhang mit einer Verteilung der Stromdichte auf die verbliebenen bzw. prädestinierten Poren stehen. Dadurch steigt die Stromdichte lokal an und bildet bspw. Kavitäten im Festkörper [167]. Bei einer weiteren Senkung des Puls dauernverhältnisses hat sich die Entstehung von Kavitäten bestätigt. Auch in diesem Fall wäre eine Verteilung des fließenden Stroms auf die vorhandenen Poren denkbar, sodass während des kurzen Ätzpulses dennoch eine Abschälung der $\{111\}$ -Ebenen erfolgt und so Oktaeder-förmige Kavitäten entstehen.

Für die Untersuchung des Einflusses der Gesamtprozessdauer wurden ausschließlich schwammartige poröse Strukturen, geätzt mit Puls dauernverhältnissen von $T_{+/-} = 1$ & 0.5 , gewählt. Auf die Untersuchung der zur Ablösung tendierender poröser Schichten wurde verzichtet. Hierzu zählen insbesondere Puls dauernverhältnisse von $T_{+/-} \geq 2$. Bei der Variation der Prozessdauer des Puls dauernverhältnisses von $T_{+/-} = 1$ konnte die Entstehung einer verästelten Struktur unterhalb der schwammartigen Struktur beobachtet werden. Zunächst konnte eine Zunahme in der Dicke beobachtet werden, bis diese leicht abnahm bzw. konstant blieb. Das für diesen Fall geltende Modell entspricht weitestgehend dem einer schwammartigen Struktur durch abnehmenden Ladungsaustausch mit zunehmender Schichtdicke. Es konnte keine Bildung einer Separationsschicht beobachtet werden, da innerhalb der schwammartigen Struktur ausreichend Hydroxid-passivierte Oberflächenatome für einen Ladungsaustausch vorhanden sind und die Stromdichte nicht vollständig an den Porenspitzen konzentriert ist. Für Prozesse mit Puls dauernverhältnissen von $T_{+/-} = 0.5$ hat sich die lokale Porositätssteigerung bestätigt und ist in eine Trennschicht übergegangen. Diesbezüglich ähnliche Ergebnisse wurden in [34] beschrieben jedoch deren Entstehung nicht abschließend geklärt. Auch für diesen Fall konnte ein Modell entwickelt werden, welches aufgrund des längeren Passivierpulses die Bildung von molekularem Wasserstoff beachtet und in Kombination mit einer steigenden Stromdichte bezogen auf die einzelnen Porenflächen zu einem hohen Verbrauch an Flusssäuremolekülen führt. Nimmt die Konzentration an Flusssäure ab steigt nicht nur der Dissoziationsgrad [30], sondern entsprechend Gl. 3.31 - Gl. 3.33 findet auch Auflösung unter Beteiligung von Wassermolekülen statt. Diffundieren Flusssäuremoleküle an die Grenzfläche findet erneut Auflösung unter ihrer Beteiligung statt und das Ätzgeschehen findet auf einer texturierten Oberfläche statt.

Für eine sukzessive Variation der Stromdichten wurden poröse Schichten auserwählt, die aus Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 1$ resultieren. Es zeigte sich, dass die Stromdichtenvariation eine Steuerungsmöglichkeit zur Entstehung der verästelten Struktur darstellt. Eine Verringerung der Stromdichte führt zu einer schnelleren (in Bezug auf die Schichtdicke) selektiven Auswahl einzelner Poren. Für die Entstehung der verästelten Struktur wurde ebenfalls ein Modell vorgeschlagen, welches jedoch in ähnlicher Form in [34] beschrieben ist. Die Untersuchung des Einflusses des Stromdichteverhältnisses hat ähnliche Resultate gezeigt wie bei der Wahl von Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 0.5$ bei verlängerter Gesamtprozessdauer (90 min & 120 min). In diesem Fall konnte die Entstehung dieser porösen Schicht und der Separationsschicht zusätzlich auf eine Änderung der Feldliniendichte zurückgeführt werden. Aufgrund der vorliegenden texturierten Oberfläche unterhalb der Separationsschicht in Kombination mit der höheren Stromdichte und Feldliniendichte kommt es vermutlich nicht nach der selben Schichtdicke zu der Ausbildung einer zusätzlichen Separationsschicht, weil die Anzahl benachbarter Poren kleine Abstände zueinander annehmen können. Je mehr sich die Fläche der Porenspitzen der initialen Waferoberfläche annähert, desto geringer wird die Stromdichte bezogen auf die Porenfläche. Allerdings sollten zukünftig an dieser Stelle weitere Experimente bzgl. der Gesamtprozessdauer durchgeführt werden um den Zusammenhang zwischen der verwendeten Stromdichte und dem Auftreten weiterer Trennschichten besser zu verstehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Variation der Pulsdauerhältnisse sowohl stabile schwammartige, als auch instabile schwammartige Strukturen hergestellt werden können. Bei einer Variation der Gesamtprozessdauer hat sich zusätzlich gezeigt, dass auch bei der Wahl längerer Passivier- als Ätzpulsdauern die Herstellung von Trennschichten möglich ist. Aufgrund ihrer geringen Dicke und hohen Ablösewahrscheinlichkeit existiert nur ein kleines Intervall, damit es zu keiner frühzeitigen Ablösung kommt. Die vielversprechendste poröse Struktur im Hinblick darauf diese als Epitaxievorlage zu benutzen, ist vermutlich die verästelte Struktur. Rasterkraftmikroskop - Untersuchungen haben für die Oberflächen dieser porösen Strukturen *RMS* Rauigkeitswerte im einstelligen Nanometer - Bereich ergeben, sodass diese Ausgangssituation für ein vollständiges Schließen der Poren während eines Annealingprozesses evtl. von Vorteil sein könnte. Der Nachteil der verästelten Struktur liegt jedoch im Nichtvorhandensein einer höher porösen Separationsschicht, sodass hierfür die Wirkung passender Anschlussprozesse untersucht werden muss. Dies ist zentraler Punkt des nachfolgenden Unterkapitels 6.2.

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Unterkapitels können stichpunktartig zusammengefasst werden.

- Es entstehen hochporöse Separationsschichten bei Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} \geq 2$ deren Dicke mehrere hundert Nanometer betragen kann (Abb. 6.5).
- Es entstehen schwammartige Schichten bei Verwendung von Passivierpulsdauern von $T_{+/-} \in [0.5, 1)$ (Abb. 6.9 & Abb. 6.11).
- Es entstehen schwammartige Schichten von einigen hundert Nanometern Dicke mit einer Trennschicht von $\approx (20 - 50)$ nm bei Verwendung von Passivierpulsdauern von $T_{+/-} \leq 0.3\bar{3}$ (Abb. 6.14).

- Mit zunehmender Prozesszeit bilden auch schwammartige poröse Schichten mit $T_{+/-} = 0.5$ eine Trennschicht mit teilweise noch zahlreich existierenden Verbindungspunkten (Abb. 6.19 & Abb. 6.20).
- Mit zunehmender Prozesszeit gehen schwammartige poröse Schichten mit $T_{+/-} = 1$ in verästelte Strukturen über (Abb. 6.15 & 6.16).
- Bei Stromdichten unterhalb von 1 mA/cm^2 und Pulsdauern von $T_{+/-} = 1$ dominiert die verästelte Struktur (Abb. 6.22 & 6.23).
- Stromdichtenverhältnisse von $J_{+/-} = -0.5$ in Kombination mit Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 1$ bilden schwammartige poröse Schichten separiert durch Trennschichten mit teilweise noch zahlreich existierenden Verbindungspunkten (Abb. 6.27).
- Auch wenn die Germaniumatome zwischen den Seitenwänden und Seitenzweigen benachbarter Poren an der Ätzfront vollständig in der Raumladungszone liegen, so kann die darüber liegende poröse Schicht trotzdem geätzt werden, wenn Bereiche außerhalb der Raumladungszone liegen.

6.2 Mehrstufige Ätzprozesse - Ein- & Mehrlagige poröse Schichten

Führt man sich erneut das Ziel einer wiederverwendbaren Epitaxievorlage, entsprechend Abb. 1.2 vor Augen, bedarf es lediglich eines porösen Schichtstapels, bestehend aus zwei Regionen unterschiedlicher Porosität. Bei der Herstellung derartiger poröser Schichten im Zusammenhang mit Silicium kann dies durch eine Erhöhung der Ätzstromdichte des Anschlussprozesses erreicht werden. Abb. 6.30 a) zeigt einen porösen Schichtstapel, geätzt im p - Typ Silicium, bestehend aus einer niederporösen oberen Struktur sowie einer hochporösen unteren Struktur. Nach einem Hochtemperaturprozess bei $\approx 1100^\circ\text{C}$ bildet sich entsprechend der in Abb. 1.2 gezeigten Grundidee eine geschlossene obere Schicht, sowie eine sich darunter befindliche Separationsschicht, siehe Abb. 6.30 b). Die Resultate aus Unterkapitel 6.1, sowie die Porositätsverläufe aus Kap. 5 haben gezeigt, dass durch die Wahl konstanter Parameter üblicherweise kein konstanter Porositätsverlauf über die gesamte poröse Schichtdicke generiert werden kann und es bereits bei einstufigen Ätzprozessen zu der Entstehung poröser Schichtstapel kommt. Allerdings genügen die auf diese Art hergestellten porösen Schichtstapel nicht den Anforderung gemäß Kap. 1.

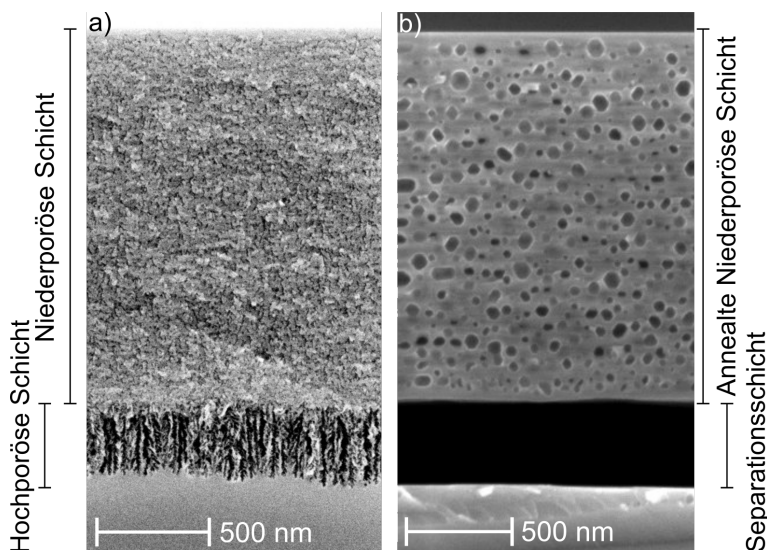


Abbildung 6.30: a) REM Querschnittsbild einer porösen Siliciumschicht bestehend aus zwei Regionen auffallend verschiedener Porosität. b) Schematische Darstellung der in a) REM - Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Siliciumschicht nach einem Annealingprozess bei 1100°C mit entstehender Separationsschicht.

Poröse Schichten, die im Schichtstapel hochporöse Regionen aufwiesen zeigten bereits Ablöseerscheinungen nach den Ätzexperimenten. Poröse Schichten, die als Epitaxievorlage nach einem Hochtemperaturprozess verwendet werden könnten, besitzen keine hochporöse Region unterhalb der oberen Struktur. Daraus folgt die Notwendigkeit der Verwendung von mindestens einem Anschlussprozess, dessen Parameter sich vom Basisprozess unterscheiden sollten um eine gezielte Änderung in der porösen Schicht herbeizuführen. Dabei soll in diesem Unterkapitel untersucht werden wie sich in Analogie an Silicium ein Anschlussprozess dazu eignet, eine von der oberen porösen Struktur unterschiedliche untere poröse Struktur zu ätzen. Dafür bieten die in Unterkapitel 6.1 verwendeten Parametersätze bzw. Ätzprozesse eine solide Basis, da wie bereits erwähnt, einige poröse Schichten bestimmte Teilanforderungen erfüllen. Die auserwählten Parametersätze werden im Unterkapitel 6.2.1 vorgestellt und fortan als Grundprozesse bezeichnet.

Darüber hinaus zeigten sich auch bei einigen Ätzexperimenten in Unterkapitel 6.1 Veränderungen der oberflächennahen Bereiche der oberen porösen Struktur. Für ein besseres Verständnis des Ätzgeschehens sollen hierfür ebenfalls die Auswirkungen von Anschlussprozessen an porösen Strukturen untersucht werden, die offensichtlich nicht zu der Entstehung eines Schichtstapels entsprechend Abb. 1.2 führen können.

Zusätzlich sollen die im Unterkapitel 6.1 eingeführten Modelle auf die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen angewandt bzw. übertragen werden. Es soll schließlich ein Satz an Modellen vorliegen, der entsprechend der gegebenen porösen Ausgangsschicht eine Vorhersage über die resultierende poröse Schicht bei Anwendung von Anschlussprozessen ermöglicht.

Schließlich soll dieser Satz an Modellen im letzten Unterkapitel des bipolaren Ätzkapitels, den mehrstufigen Ätzexperimenten, dazu verwendet werden um poröse Schichtstapel entsprechend Abb. 1.2 bzw. Abb. 6.30 herzustellen.

6.2.1 Zweistufige Ätzprozesse

Die Auswahl der für die Kombination von Ätzprozessen in Frage kommender Parametersätze basiert auf den im Unterkapitel 6.1 erlangten Erkenntnissen. Es wird insbesondere Gebrauch von 3 Grundprozessen gemacht. Grundsätzlich schließt dies Parametersätze ein, die für die Entstehung der verästelten Struktur verantwortlich sind, vgl. hierzu bspw. Abb. 6.1.4. Diese Struktur erfüllt aufgrund der niedrigen Porosität ein wichtiges Kriterium, welches an eine Epitaxievorlage gestellt wird. Weiterhin erfüllen auch schwammartige poröse Strukturen wichtige Kriterien bzgl. der wiederverwendbaren Epitaxievorlage, denn in Abhängigkeit ihrer Porosität könnten diese als potentielle Epitaxievorlage oder aber auch als Separationsschicht dienen, vgl. Abb. 6.15, Abb. 6.16 & Abb. 6.11. Weiterhin zählen Parametersätze, die für die Entstehung einer porösen Schicht entsprechend Abb. 6.5 & Abb. 6.6 verantwortlich sind ebenfalls zu einer interessanten Kategorie. Diese erfüllen das Kriterium an die Existenz einer hochporösen Struktur innerhalb des porösen Schichtstapels. Im Folgenden werden Parametersätze, die zu der Entstehung solcher poröser Strukturen führen, wie bereits in der Einleitung angekündigt, als Grundprozesse 1-3 (GP 1 - GP 3) bezeichnet. Die dafür verwendeten Parameter charakterisieren jede mögliche Art eines GP und sind in Tab. 6.4 beschrieben. Auf Basis dieser Grundprozesse werden die in Tab. 6.5 aufgeführten zweistufigen Prozesse durchgeführt und die erzeugten porösen Schichten besprochen. Der Anspruch besteht hier in der Abdeckung eines großen Parameterraums, um eine solide Basis für die eine etwaige Theoriebildung zu bilden.

Tabelle 6.4: Übersicht der für GP 1-GP 3 in diesem Unterkapitel verwendeten Parameter. Die Ätzpulsdauer und die entsprechende Ätzstromdichte werden als t_+ bzw. j_+ bezeichnet. Entsprechend bezeichnet sind die Passivierpulsdauer und die Passivierstromdichte als t_- bzw. j_- . Wobei gilt $t_+, t_-, j_+, j_- \in \mathbb{Q}$. Das Pulsdauerungsverhältnis ist mit T benannt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{mA}{cm^2}$	$j_- / \frac{mA}{cm^2}$	$T (t_+/t_-)$
GP 1	0.5	1.0	$\in \{1.0, 2.0\}$	$\in \{-1.0, -2.0\}$	0.5
GP 2	$\in \{1.0, 1.5\}$	$\in \{1.0, 1.5\}$	$\in \{0.5, 2.0\}$	$\in \{-0.5, -2.0\}$	1.0
GP 3	1.0	0.5	$\in \{0.5, 2.0\}$	$\in \{-0.5, -2.0\}$	2.0

Tabelle 6.5: Übersicht der durchgeführten Zweistufen-Ätzprozesse. Die erste Spalte beschreibt die zuerst durchgeführten Prozesse. Spalte 2-4 beschreibt die Art des anschließend folgenden Prozesses und ist mit „×“ gekennzeichnet. Nicht durchgeführte Folgeprozesse sind mit „-“ gekennzeichnet.

Prozessart	GP 1	GP 2	GP 3
GP 1	-	-	×
GP 2	×	×	×
GP 3	×	-	-

Die sich bereits in Kap. 6.1.3 andeutende Auflösung eines Teils der porösen Schicht durch die Abnahme der Gesamtschichtdicke mit zunehmender Gesamtprozessdauer, lässt die Vermutung zu, dass dieser Vorgang durch anschließende Ätzprozesse gezielt gesteuert werden kann. Des Weiteren lies die in Kap. 6.1.1 beschriebene und in Abb. 6.14 gezeigte Schicht vermuten, dass auch ein Ätzstop, bzw. eine sehr kleine Ätzrate in einer bestimmten Tiefe realisiert werden kann und sich dadurch der Ladungsaustausch ebenfalls in weiter oben liegende Bereiche verlagert. Die teilweise oder vollständige Verlagerung des Ladungsaustauschs in Bereiche außerhalb der Grenzfläche poröse Struktur / ungeätzter Festkörper kann beim Vorliegen folgender Bedingungen ausgelöst werden.

- (I) Durch einen Mangel oder vollständiges Nichtvorhandensein von Flusssäuremolekülen und Flusssäureionen und zugleich Bereichen mit Hydroxid-passivierten Oberflächenatomen, die nicht an Flusssäuremolekülen verarmt sind.
- (II) Durch eine Bedeckung der Oberfläche mit molekularem Wasserstoff, bzw. die Entstehung und Anhaftung von Wasserstoffbläschen.
- (III) Eine auf Fall (II) basierende Situation, zusätzlich mit nicht vollständig Wasserstoff passivierten Bereichen in den weiter oben liegenden Regionen der porösen Schicht.
- (IV) Dotierunterschiede mit zunehmender Wafertiefe. Insbesondere bei sinkender Dotierkonzentration mit steigender Festkörpertiefe.
- (V) Ausbildung von Verarmungszonen, sodass keine Elektronen in das Leitungsband der Germaniumoberflächenatome injiziert werden können [168]. Dieser Fall bezieht sich ausschließlich auf den Ätzprozess.
- (VI) Ausbildung von Verarmungszonen, sodass keine Elektronen aus dem Leitungsband des Germaniums an die Moleküle oder Ionen abgegeben werden können. Dieser Fall bezieht sich ausschließlich auf den Passivierprozess.

Da die Wafer mittels des CZOCHRALSKI-Verfahrens hergestellt werden und eine konstante Dotierung aufweisen, kann u. a. (IV) weitgehend ausgeschlossen werden. Die Konzentration an Flusssäuremolekülen hängt jedoch von der ausgetauschten Ladung, sowie der Menge nachdiffundierender Moleküle ab [167] und somit muss (I) bei der Entstehung poröser Schichten beachtet werden. Die u. a. in Kap. 6.1.1 Abb. 6.14 gezeigte lokal stark steigende Porosität innerhalb einer porösen Schicht wurde auf eine Abnahme der Flusssäurekonzentration zurückgeführt. Kavitätenbildung durch eine Abnahme der Flusssäurekonzentration konnte ebenfalls in [30] beobachtet werden. Jedoch kann nach einer Abnahme der Flusssäurekonzentration auch eine Ablösung von Germaniumoberflächenatomen unter Beteiligung von Wassermolekülen erfolgen. Wie bereits in [27] gezeigt, kann bei Verwendung der Waferoberfläche als Kathode die Bildung von molekularem Wasserstoff auftreten. Der entstehende Wasserstoff kann an der Oberfläche adsorbieren oder auch Bläschen bilden [34]. Auch der Abtransport dieser Bläschen könnte, abhängig von der porösen Schicht die passiert werden muss, zu einer Verlagerung des Ätzgeschehens basierend auf Fall (II) und (III) führen. Da es sich um einen dotierten

p-Halbleiter handelt sind zusätzlich zwei Besonderheiten zu beachten. Die Entstehung an Ladungsträgern verarmter Zonen. So können im Gegensatz zu Silicium Oberflächenatome existieren, die auch bei einer Verlängerung der Passivierpulsdauer nicht mehr mit Wasserstoff passiviert werden können. Wegen des p-Typ Charakters kann die Verteilung der Feldlinien auch Bereiche betreffen obwohl in tiefer liegenden Poren eine ausreichende Flusssäurekonzentration vorliegt. Die Fälle (V) und (VI) sind demnach ebenfalls bei der Entstehung poröser Germaniumschichten in Kombination mit elektrochemischen Prozessen mit einzubeziehen.

Wirkung von GP 1 auf eine schwammartige poröse Struktur basierend auf GP 2

Auf Basis dieser sechs Fälle existieren zwei Möglichkeiten die einsetzende Auflösung der obersten Bereiche der in Abb. 6.15 d) gezeigten porösen Schicht zu initiieren. Da sich die Auflösung bereits durch eine Verlängerung der Gesamtprozessdauer angedeutet hat, lässt dies einerseits den Schluss eines Ungleichgewichts zwischen der Anzahl der passivierten und der Anzahl der nicht passivierten Oberflächenatome zu, aber andererseits auch ein kritisches Ausmaß der schwammartigen Schicht, sodass diese als Falle für den Wasserstoff wirkt. Beide Punkte lassen sich durch einen anschließenden Prozess mit verlängerter Passivierpulsdauer oder vergrößerter Passivierstromdichte verwirklichen. Hierbei wird konkret die Wirkung von GP 1 auf GP 2 demonstriert. Insbesondere eignet sich GP 2, in Abhängigkeit der gewählten Ätz- bzw. Passivierstromdichte, besonders, um den Einfluss von anschließenden Prozessen beobachten zu können. Die Änderung des auffallend verästelten Schichtsystems erleichtert die Bestimmung der Einflussnahme. Wie in Kap. 6.1.3 wird die poröse Grundschicht mittels folgender, für einen GP 2 typischer, Parameter generiert. Die Ätzpulsdauer und die Passivierpulsdauer beträgt $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von 120 min. Die Ätz- und die Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$. Nachdem die Grundschicht geätzt wurde, folgt entweder ein Prozess mit längerer Passivierpulsdauer (GP 1.1) oder mit größerer Passivierstromdichte im Vergleich zu den im GP 1.2 verwendeten Parametern, siehe Tab. 6.6.

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zur Verdeutlichung der Wirkungsweise von GP 1 auf GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt entweder GP 1.1 oder GP 1.2.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
GP 2	1.0	1.0	2.0	- 2.0	120
GP 1.1	0.5	1.0	2.0	- 2.0	60
GP 1.2	1.0	1.0	1.0	- 2.0	120

Die zum ersteren Fall gehörende poröse Schicht ist in Abb. 6.31 gezeigt. Hierbei beträgt die Ätzpulsdauer $t_+ = 0.5$ s und die Passivierpulsdauer $t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von 60 min. Die verwendete Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$.

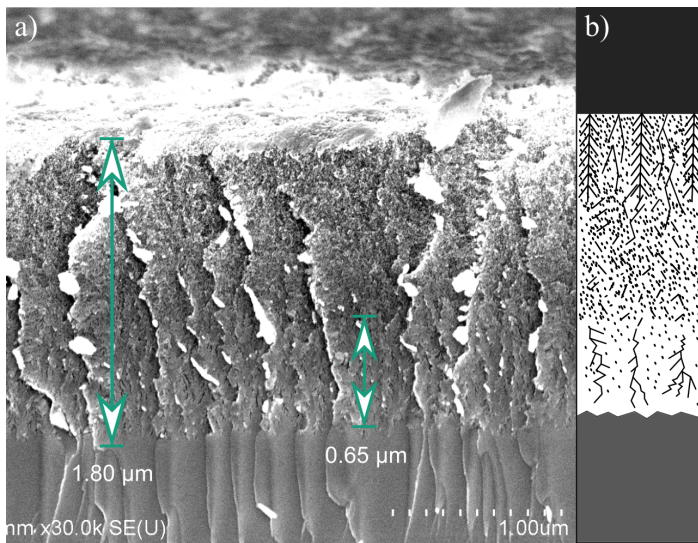


Abbildung 6.31: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der sukzessiven Anwendung von GP 2, sowie GP 1.1 und den in Tab. 6.6 aufgeführten Parametern. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Die Anwendung von GP 1.1 auf GP 2 bewirkt eine Reduzierung der porösen Schichtdicke um $\approx (200 - 250)$ nm. Dementsprechend bewirkt eine längere Passivierpulsdauer bei dieser Art der Grundschicht einen zur Waferoberfläche orthogonalen Ätzstop an der Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzt Festkörper oder zumindest eine deutliche Verlangsamung der Ätzrate. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich durch ein kleineres Ätz- zu Passivierstromdichtenverhältnis des Anschlussprozesses, siehe Abb. 6.32.

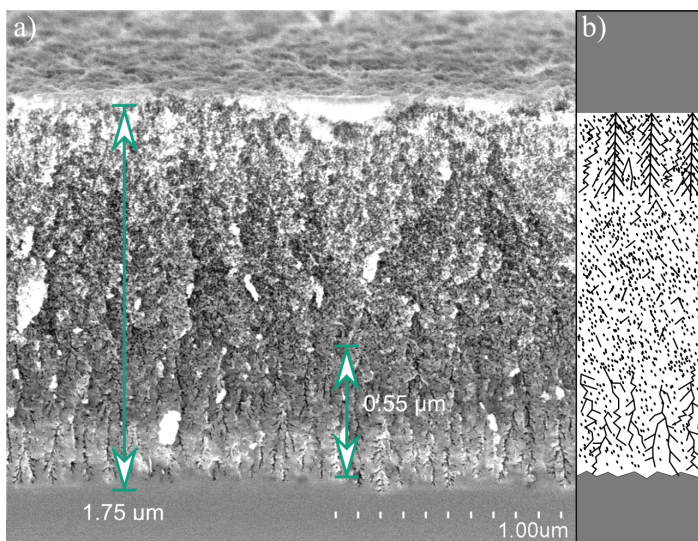


Abbildung 6.32: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung von GP 2, gefolgt von einem Anschlussprozess des Stromdichtenverhältnisses von $J_{+/-} = 0.5$ bei einer Teilprozessdauer von 120 min, siehe GP 1.2 in Tab. 6.6. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Auf die selbe poröse Grundstruktur, siehe Abb. 6.15 g) wird ein anschließender Prozess mit folgenden Parametern angewandt. Die Ätz- sowie Passivierpulsdauer beträgt $t_+ = t_- = 1$ s, die Ätzstromdichte liegt bei $j_+ = 1$ mA/cm² und die Passivierstromdichte bei $|j_-| = 2$ mA/cm². Die Gesamtteilprozessdauer beträgt 120 min. Die Konsequenz aus der längeren Teilprozessdauer ist ein größerer absoluter Ladungsaustausch im Vergleich zu einer Teilprozessdauer von 60 min und den gegebenen Parametern aus dem vorherigen Versuch. Hierdurch soll zusätzlich gezeigt werden, wie sich eine Verkleinerung der Ätzstromdichte bei größerem Ladungsaustausch normiert auf eine Fläche von 1 cm²

auf die gegebene poröse Schicht auswirkt. Es werden effektiv 3.6 C/cm^2 während der summierten Dauer aller Ätzpulse bei einer Teilprozessdauer von 120 min und 2.4 C/cm^2 während der summierten Dauer aller Ätzpulse bei einer Teilprozessdauer von 60 min des vorherigen Teilprozesses ausgetauscht. Erneut lässt sich eindeutig eine geringere resultierende poröse Gesamtschichtdicke beobachten als nach dem ersten GP 2. In diesem Fall beträgt die Differenz $\approx 300 \text{ nm}$. Die verästelte Struktur hat eine Ausdehnung von $\approx 550 \text{ nm}$ und unterscheidet sich nicht von der nach dem ersten GP 2. Im Vergleich zum vorherigen Experiment wurde allerdings nicht mehr Masse abgetragen obwohl mehr Ladung ausgetauscht wurde. Nach dem Ende von GP 2 liegt die in Abb. 6.33 a) schematisch dargestellte Situation vor. Aufgrund des in Kap. 5.3 ermittelten und in Abb. 5.13 gezeigten Porositätsverlaufs in Abhängigkeit der porösen Schichttiefe ist die Porosität in der schwammartigen Struktur größer als in der verästelten. Daraus folgt ebenfalls, dass weniger an Ladungsträgern verarmte Bereiche existieren. Es existieren ebenfalls mehr Oberflächenatome, die innerhalb der Raumladungszone nicht mehr mit Wasserstoff passiviert werden können.

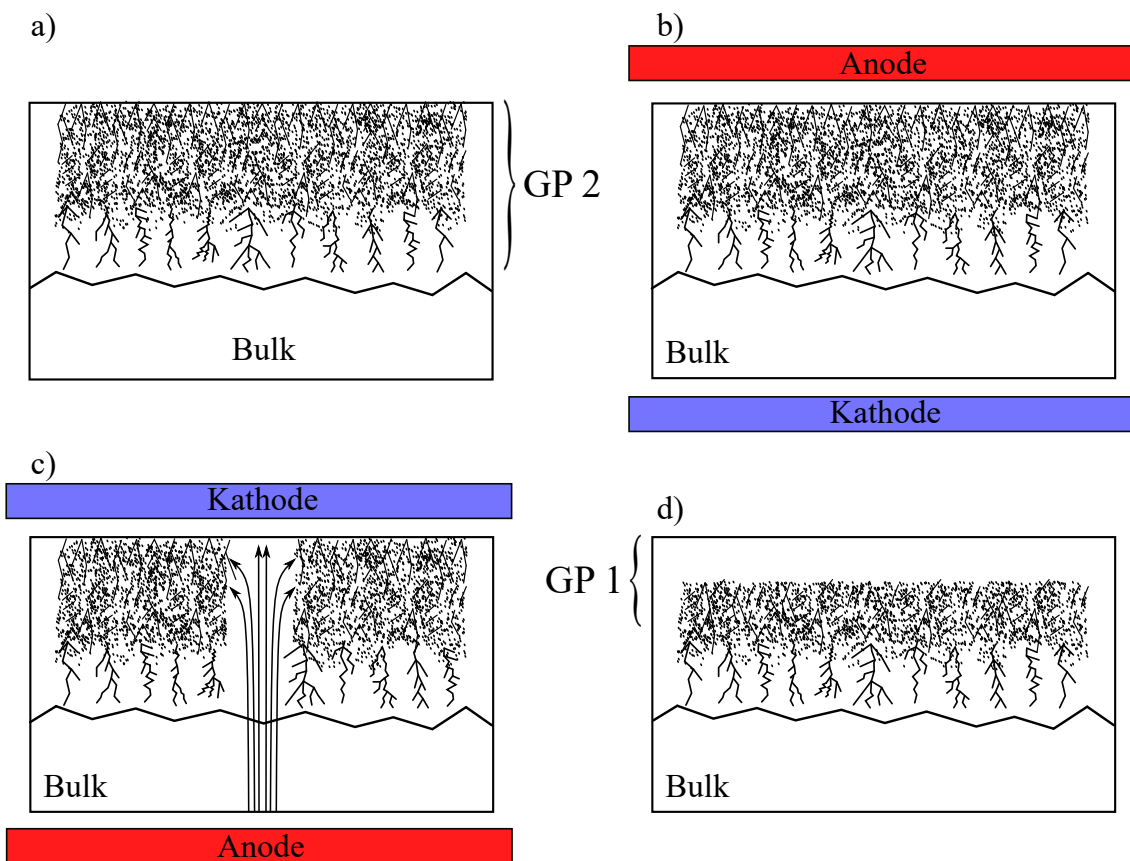


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b) Poröse Schicht ist innerhalb des GP 1, während des im Verhältnis zum Ätzpuls langen Passivierpuls, als Kathode geschaltet. c) Im Elektrolysemodus konzentrieren sich die Feldlinien auf die schwammartige Schicht. d) Der obere Teil der porösen Schicht wird abgetragen.

Durch den längeren Passivierpuls bzw. den stärkeren Passivierstrom im Vergleich zum Ätzpuls bzw. Ätzstrom, entsteht entsprechend Gl. 3.20 stattdessen molekularer Wasserstoff [33, 105]. Da auch hier Ladungsträger (Elektronen) aus Regionen bezogen werden müssen, die außerhalb der Raumladungszonen an die Grenzflächen diffundieren, entsteht der molekulare Wasserstoff vorzugsweise in der verästelten Struktur. Die Oberfläche der verästelten Struktur ist unter Wasserstoff-Passivierung hydrophob und es bilden sich anhaftende Wasserstoffbläschen [27, 33, 115]. Die Entwicklung der verästelten Struktur an der Grenzfläche zum Festkörper scheint gestoppt, (siehe Abb. 6.33 b). Das Ätzgeschehen äußert sich in einer Auflösung der Hydroxid-passivierten Germaniumoberflächenatome in der schwammartigen porösen Struktur und resultiert in deren Abtrag, (siehe Abb. 6.33 c) & d). Insbesondere ist dies möglich, da durch den p-Typ Charakter des Germaniumwafers die Ausdehnung der Raumladungszone während des Ätzpulses kleiner ist als während des Passivierpulses. Der Unterschied zwischen den beiden durchgeführten Experimenten ist erneut auf die größere Ätzstromdichte zurückzuführen, welche es erlaubt trotz geringerem Ladungsaustausch und kürzerer Teilprozesszeit ein ähnliches Ergebnis zu generieren. Bezug nehmend auf die sinkende Porosität mit zunehmender poröser Schichtdicke, vgl. Abb. 5.11, existieren auch weniger an Ladungsträgern verarmte Bereiche. Steigt die Ätzstromdichte verkleinert sich die Ausdehnung der Raumladungszone. Insbesondere können dadurch auch wieder Elektronen an das Germanium abgegeben werden. So kommt es mit einer Erhöhung der Ätzstromdichte zu kleineren Abständen benachbarter Poren.

Wirkung eines GP 1 auf eine verästelte poröse Struktur basierend auf einem GP 2

Die im vorangegangenen Fall zu einer Reduzierung der porösen Schicht führenden Grundprozesse GP 1.1 & GP 1.2, bewirken keinesfalls einen Abtrag bei beliebigen porösen Ausgangsschichten. Es ist von entscheidender Bedeutung welche Grundstruktur vorliegt. Eine Weiterentwicklung der porösen Schicht in den ungeätzten Festkörper hinein (orthogonal zur Waferoberfläche) ist ebenfalls realisierbar. Betrachtet man die poröse Struktur in Abb. 6.34, deren Grundprozess ähnlich dem in Abb. 6.22 d) gezeigten ist, gefolgt von einem GP 1, so ist eine deutliche Zunahme in der Dicke der Schicht zu erkennen. Hierbei beträgt die Ätz- bzw. Passivierstromdichte des Basisprozesses (GP 2) $j_+ = |j_-| = 0.75 \text{ mA/cm}^2$, bei einer Teilprozessdauer von 120 min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte des Anschlussprozesses (GP 1) liegt bei $j_+ = |j_-| = 1 \text{ mA/cm}^2$ und die Teilprozessdauer beträgt 60 min. Tab. 6.7 gibt einen Überblick über die Abfolge und die verwendeten Parameter. Die poröse Schicht ist in ihrer Ausdehnung um $\approx 0.7 \mu\text{m}$ dicker geworden, ohne dass die Grundstruktur verändert wurde. Diese geht fließend in eine andere Struktur über, wobei die Porosität abnimmt und eine „Sägezahn-ähnliche“ Begrenzung der porösen Struktur zu erkennen ist.

Tabelle 6.7: Zusammenfassung des durchgeführten Experiments zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 1 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 1. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.34 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
GP 2	1.0	1.0	0.75	-0.75	120
GP 1	0.5	1.0	1.0	-1.0	60

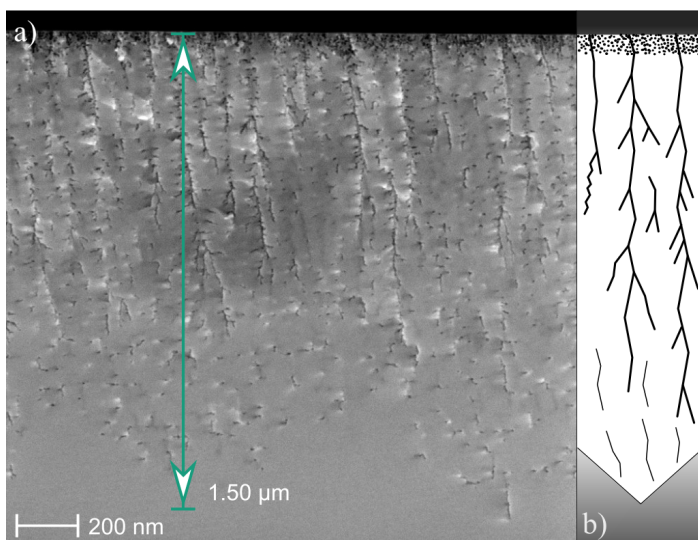


Abbildung 6.34: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung von GP 2, gefolgt von GP 1. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.7 zusammengefasst. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Zum Ende von GP 2 ist an der Grenzfläche poröse Struktur / ungeätzter Festkörper die verästelte Struktur vorzufinden, siehe Abb. 6.35 a). Wie in Kap. 6.1.4 gezeigt wurde, tritt die verästelte Struktur insbesondere verstärkt bei niedriger Stromdichte auf, da hierdurch

Einfluss auf die Anzahl der Hauptstämme genommen werden kann. Des Weiteren sind die Hauptstämme nicht durchgehend orthogonal in ihrer Ausdehnung im Bezug auf die Festkörperoberfläche, sondern entsprechend des vorliegenden Gitters richtungswechselnd, siehe Abb. 6.8, wobei eine Ausbreitung entlang der $\{111\}$ -Ebenen beobachtet werden kann. Aufgrund der nicht vorhandenen schwammartigen porösen Struktur oberhalb der verästelten porösen Struktur existieren dort auch entsprechend weniger mit der Raumladungszone überlappende Bereiche. Schon während des Grundprozesses konnte die während des Passivierpulses ausgetauschte Ladung zur Wasserstoff-Passivierung der durch den Ätzpuls entstehender Germaniumoberflächenatome dienen, sodass es vermutlich zu keiner Anreicherung molekularen Wasserstoffs gekommen ist. Kommt es dennoch zur Bildung von molekularem Wasserstoff, so kann dieser entlang der Seitenzweige und Hauptstämme einfacher an die Oberfläche gelangen als einen Weg innerhalb einer schwammartigen Struktur zurückzulegen. Aufgrund der Abstände der Hauptstämme und der Seitenzweige voneinander, kann bei den verwendeten Parametern davon ausgegangen werden, dass ausreichend Ladungsträger während des Passivierpulses zur Verfügung stehen um die Hydroxid-passivierten Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff zu passivieren. Bei der Durchführung des Anschlussprozesses (GP 1) ist die Dauer des Passivierpulses im Vergleich zu der Ätzpulsdauer darüber hinaus länger. Dies hat zur Folge, dass einerseits die zum Ende eines Ätzpulses vorhandenen Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden können, aber auch durch spontane Bildung molekularen Wasserstoffs depassivierte Oberflächenatome. Die restliche zur Verfügung stehende Ladung wird zur Erzeugung molekularen Wasserstoffs benutzt. Dies kann an Grenzflächen innerhalb der ganzen verästelten Struktur erfolgen, die nicht innerhalb einer Verarmungszone liegen. So konzentriert sich die Feldlinienverteilung auf die Grenzfläche der verästelten Struktur zum ungeätzten Festkörper und bewirkt eine Zunahme der Schichtdicke, vgl. Abb. 6.35 b). Das es bei halbiertem Ätzpulsdauer dennoch zu einer Schichtdickenzunahme kommen kann, hat bereits die Durchführung des GP 2 gezeigt, vgl. Abb. 6.11. In diesem Fall beträgt die Schichtdickenzunahme $\approx 0.7 \mu\text{m}$. Die Verringerung der Porosität äußert sich in der Verringerung der Anzahl der Hauptstämme und Seitenzweige.

Eine Ursache für die Abnahme der Anzahl der Zweige könnte mit der Bildung und Anhaftung von Wasserstoffbläschen an den Spitzen der Seitenzweige und der Hauptstämme zusammenhängen. Die Feldlinien konzentrieren sich so verstärkt auf die am tiefsten liegenden Hauptstämme und Seitenzweige, siehe Abb. 6.35 c). Die während eines jeden Ätzpulses auszutauschende Ladung verteilt sich nun auf die verbleibenden Stämme und Äste. Da die Hauptstämme und Seitenzweige ausreichend große Abstände zu den benachbarten Hauptstämmen und Poren besitzen, können sich dennoch Seitenzweige bilden ohne dass eine Separationsschicht entsteht. Des Weiteren ist eine Änderung der porösen Struktur zu erkennen und es sind teilweise zahlreich einzelne poröse Zweige vorhanden, siehe Abb. 6.35 d). Es handelt sich hierbei vermutlich um Seitenzweige, die zu Hauptstämmen in anderen Ebenen gehören die durch das Schnittbild einer Ebene jedoch verbindungslos erscheinen, vgl. Abb. 6.37 a) - d). Die Begrenzung der porösen Struktur durch $\{111\}$ -Ebenen in Richtung des nicht porosifizierten Festkörpers deutet darauf, dass bestimmte Hauptstämme eine höhere Ätzrate aufweisen. In diesem Sinne ist eine Schichtdickenzunahme ohne die signifikante Auflösung der oberflächennahen Regionen

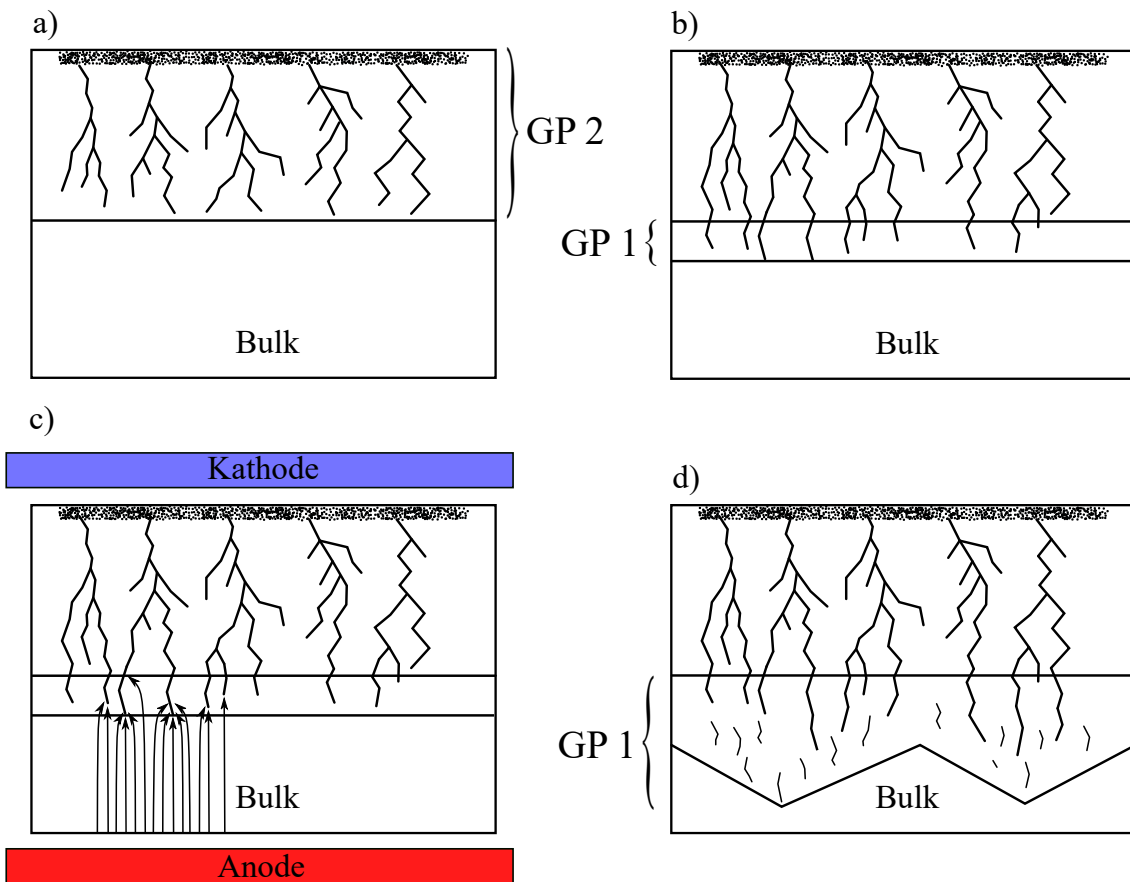


Abbildung 6.35: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus GP 2 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b) - d) Einfluss des Anschlussprozess (GP 1) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist.

der porösen Schicht möglich solange diese Bereiche mit Wasserstoff passiviert werden können. Der Einfluss des Anschlussprozesses auf die Oberfläche wurde mittels eines Rasterkraftmikroskops untersucht. Hierfür wurde die Stromdichte für den anschließenden GP 1, siehe Tab. 6.7, auf $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$ erhöht. Das in Abb. 6.36 gezeigte AFM-Bild der Oberfläche der porösen Schicht, ergibt insgesamt einen Rauigkeitswert von $RMS \approx 3.24 \text{ nm}$. Daraus ergibt sich, dass die Oberflächenrauigkeit ähnliche Werte annehmen kann wie bei einer ausschließlichen Durchführung von GP 2. Der GP 2 kann demnach auf zwei Arten eingesetzt werden, wobei die zugrunde liegende poröse Ausgangsschicht die Wirkung in erheblichem Maße mitbestimmt. Man beachte jedoch, dass es auch bei einer verästelten Ausgangsstruktur, ab einer kritischen Gesamtschichtdicke höchstwahrscheinlich zu einer Ablösung der oberflächennahen Bereiche kommen wird. Denkbar ist ebenfalls ein Porositätsanstieg an der Grenzfläche zum nicht porosifizierten Festkörper, allerdings müsste die Ätz- bzw. Passivierstromdichte erhöht werden. Mit dem Ziel eine möglichst große Gesamtschichtdicke zu generieren bedarf es demnach

kontinuierlicher Anpassungen der verwendeten Parameter.

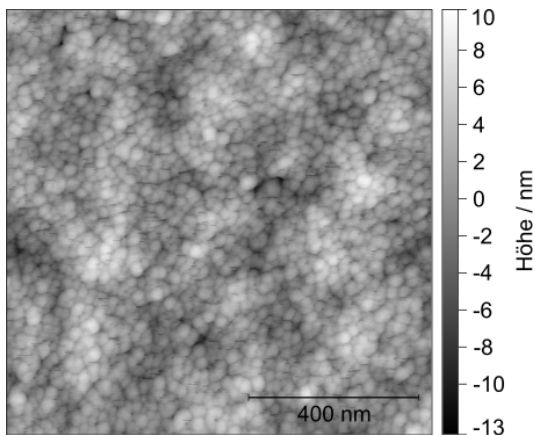


Abbildung 6.36: AFM-Topographiaufnahme der Oberfläche (Non-Contact-Mode) einer porösen Schicht, die unter der Verwendung der in Tab. 6.7 gezeigten Prozessabfolge hergestellt wurde. Lediglich die Ätz- bzw. Passivierstromdichte des Anschlussprozesses GP 1 unterscheidet sich und beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$.

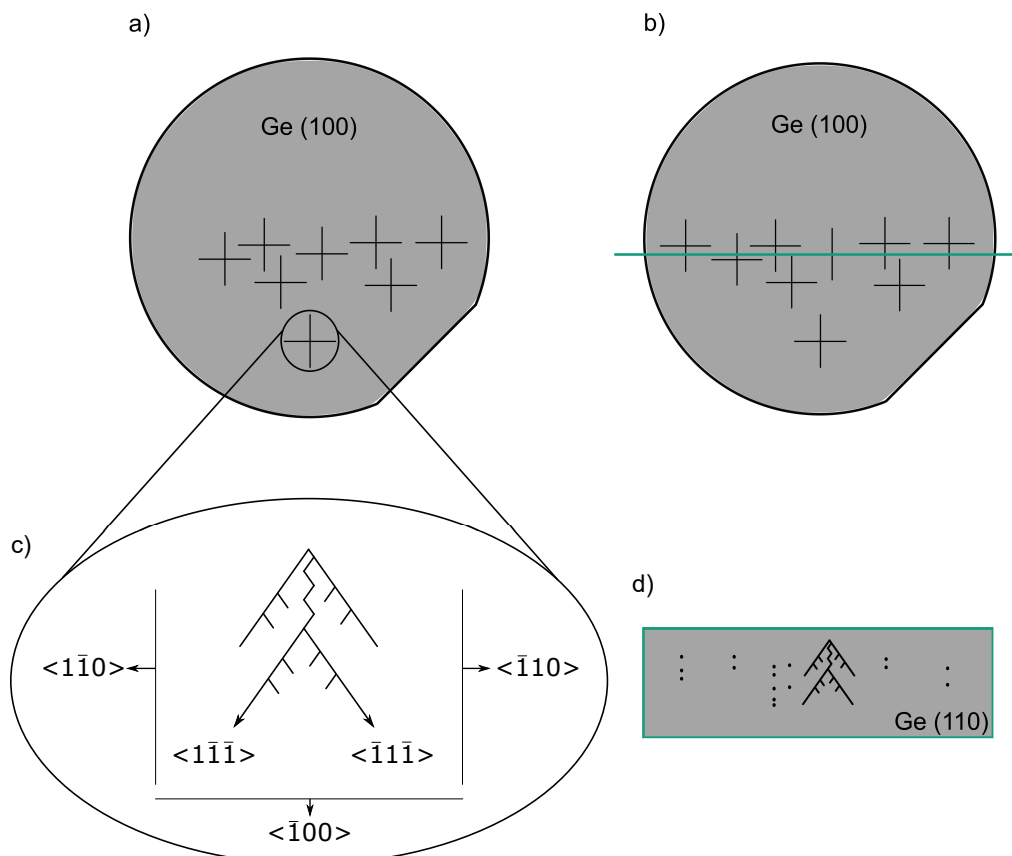


Abbildung 6.37: Idealisierte schematische Darstellung der Entstehung einer schwammartigen Struktur bzw. scheinbar separater Poren. a) Ge-(100)-Waferoberfläche. Als Kreuz angedeutet sind verästelte Hauptstämme mit Seitenzweigen. b) Ge-(100)-Waferoberfläche aus a) mit angedeuteter Bruchlinie (türkis) des Wafers. c) Verästelte Struktur aus der Sicht einer $\{110\}$ -Ebene. d) Querschnittsbild aus der Sicht einer $\{110\}$ -Ebene entlang der in b) gezeigten Linie.

Wirkung eines GP 2 auf eine verästelte poröse Struktur basierend auf einem GP 2

Um die Wirkung eines GP 2 auf einen GP 2 zu demonstrieren, müssen sich die Parameter des Anschlussprozesses notwendigerweise unterscheiden. Da ein auf GP 2 folgender GP 2 lediglich eine Verlängerung in der Gesamtprozesszeit darstellt, wird eine erhöhte Ätz- bzw. Passivierstromdichte sowie Ätz- bzw. Passivierpulsdauer für den zweiten Grundprozess gewählt. Die Annahme, dass ein auf einen GP 2 folgender GP 2 höherer Stromdichte und / oder Pulsdauer die Ausbreitung der verästelten Struktur begünstigt, erweist sich als falsch. Abb. 6.38 a) & c) zeigt die Auswirkung eines Anschlussprozesses (GP 2) mit einer Ätzstrom- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 1.5 \text{ mA/cm}^2$, sowie einer Ätz- bzw. Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1.5 \text{ s}$ bei einer Gesamtteilprozessdauer von 30 min auf einen GP 2 mit einer Ätzstrom- bzw. Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 0.75 \text{ mA/cm}^2$ bei einer Gesamtteilprozessdauer von 120 min. Eine Übersicht gibt Tab. 6.8. Die resultierende poröse Schicht ist in Abb. 6.38 a) gezeigt.

Tabelle 6.8: Zusammenfassung des durchgeführten Experiments zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 2 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2.1 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 2.2. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.38 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
GP 2.1	1.0	1.0	0.75	-0.75	120
GP 2.2	1.5	1.5	1.5	-1.5	60

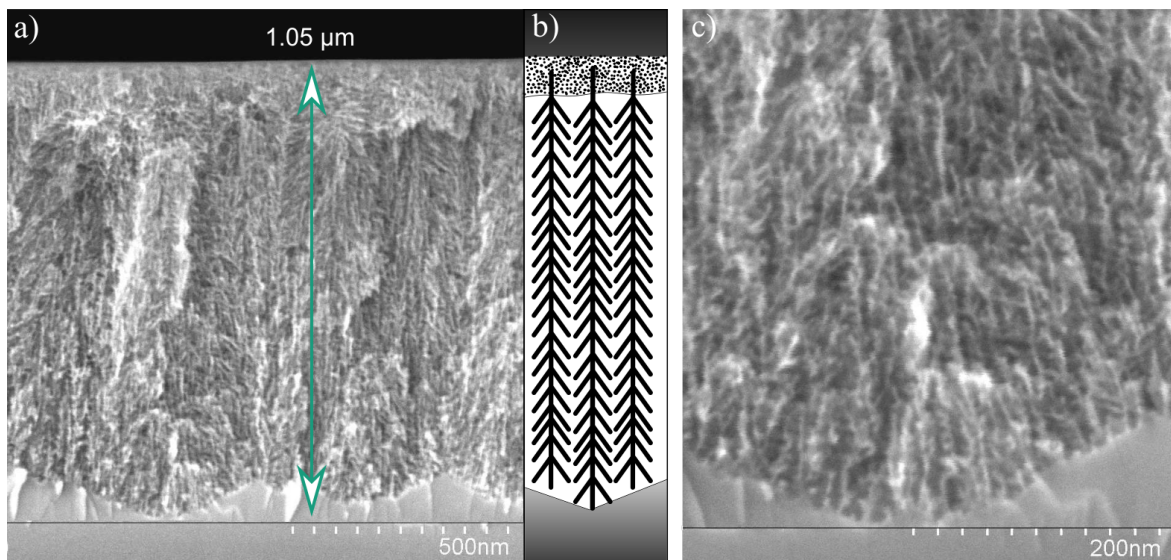


Abbildung 6.38: REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem GP 2 mittels der in Tab. 6.8 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Vergrößerter Bereich der Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzter Festkörper.

Die poröse Schicht besitzt eine Gesamtschichtdicke von $\approx 1.05 \mu\text{m}$. Die initial vorhandene verästelte Struktur lässt sich nicht wiederfinden. Stattdessen fällt besonders auf, dass vermutlich eine Transformation stattgefunden hat. Die bedingt durch den GP 2 stattfindende Veränderung ist schematisch in Abb. 6.38 b) gezeigt. Vom Aufbau ähnelt die Struktur insbesondere den durch Stromdichteverhältnisse von $J_{+/-} < 1$, sowie Pulsdauernverhältnisse von $T_{+/-} < 1$ hergestellten porösen Schichten. Ebenfalls zu erkennen ist eine texturierte Begrenzung der porösen Schicht am Übergang zum ungeätzten Festkörper, siehe Abb. 6.38 c). Ebenso ist die Rauigkeit der Oberfläche gestiegen, was den Schluss zulässt, dass eine Beeinflussung durch den Anschlussprozess stattgefunden hat. Abb. 6.39 a) zeigt eine AFM-Oberflächenaufnahme der in Abb. 6.38 a) gezeigten porösen Schicht.

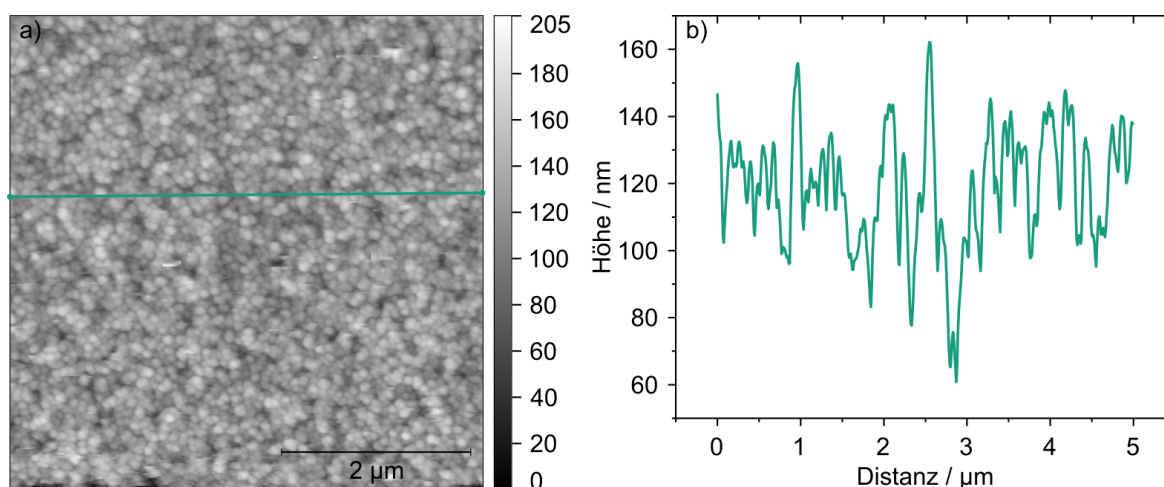


Abbildung 6.39: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 6.38 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang des in a) gezeigten Linienscans.

Die Rauigkeit ergibt sich zu $RMS \approx 16.5 \text{ nm}$ und ist deutlich oberhalb der Rauigkeit nach dem ersten Ätzprozess. Das Höhenprofil entlang des in Abb. 6.39 a) gezeigten Linienscans ist Abb. 6.39 b) zu entnehmen. Die Oberfläche weist eine periodische Texturierung auf, die jedoch nicht auf eine Begrenzung durch inverse Pyramiden, bestehend aus $\{111\}$ -Ebenen, deutet. Des Weiteren ist eine Schichtdickenzunahme um $\approx 0.2 \mu\text{m}$ zu erkennen. Das Ätzgeschehen könnte, wie schematisch in Abb. 6.40 a) - d) dargestellt interpretiert werden. Wie bei den beiden zuvor beschriebenen Prozessen besteht die poröse Schicht nach dem Grundprozess (Tab. 6.8 GP 2.1) aus einer verästelten Struktur, siehe Abb. 6.40 a). Vermutlich ist die Ätzrate der unteren Bereiche der porösen Schicht und insbesondere derer am Übergang zum ungeätzten Festkörper liegenden Poren niedriger, weil dort weiterhin molekularer Wasserstoff gebildet wird. Dies konnte bereits im Kap. 6.1.3 und bei den in Abb. 6.31 & 6.32 beobachtet werden indem eine Weiterentwicklung der verästelten Struktur nicht stattfand, bzw. deren Schichtdicke sogar abnahm. Durch den Anschlussprozesses mit höheren Stromdichten und längeren Pulsdauern steigt auch die elektrische Feldstärke. Damit geht auch eine größere Feldliniendichte einher. Es findet

eine Transformation der bereits existierenden verästelten Struktur, statt. Es wurde davon ausgegangen, dass die verästelte Struktur überwiegend Wasserstoff-passivierte Germaniumoberflächenatome besitzt und so eine gezielte Entwicklung durch den periodischen Schutz vor Auflösung mittels Wasserstoff-Passivierung erfolgte. Steigt die Ätzpulsdauer und auch die Ätzstromdichte, wird trotzdem Ladung ausgetauscht. Sind die untersten Porenspitzen zunächst in ihrer Auflösung verlangsamt, findet Ladungsaustausch über die Seitenzweige oder die Oberfläche statt. Abb. 6.40 b) verdeutlicht mittels schematischem Feldlinienverlauf, dass durch die höhere Feldstärke auch Ladungsaustausch in den oberen bzw. oberflächennahen Bereichen stattfindet.

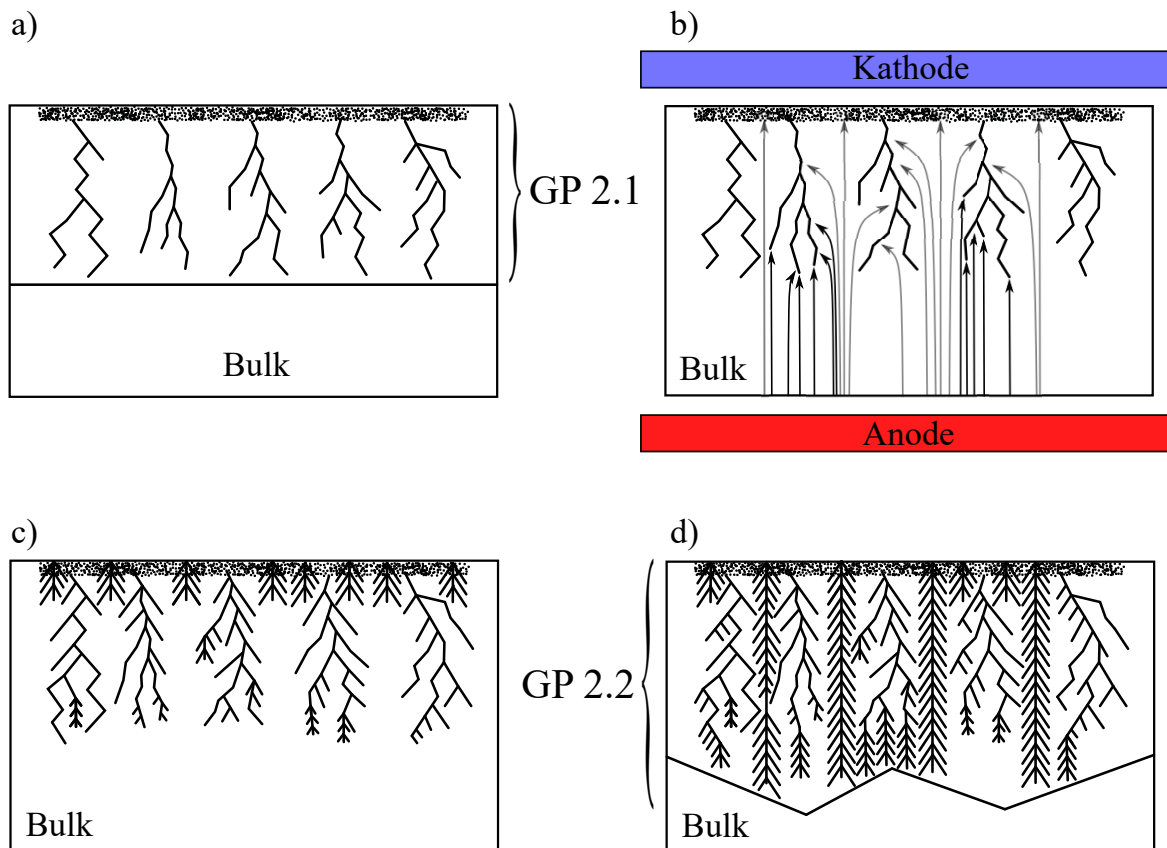


Abbildung 6.40: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 2 mit abweichenden Parametern. a) Poröse Schicht generiert durch GP 2.1. b) - d) Einfluss des Anschlussprozesses (GP 2.2) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze und graue Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist.

Würde der Ladungsaustausch ausschließlich über die Porenspitzen der verästelten Struktur erfolgen, so könnten diese unter der Annahme einer Porendichte von 5 Poren / 50 nm^2 und eines Porendurchmessers $d_p = 10 \text{ nm}$, sowie den verwendeten Ätzparametern um $\approx 5 \text{ nm}$ pro Ätzpuls in die Tiefe wachsen, vgl. Kap. 6.1.4 Gl. 6.10. Der entscheidende Unterschied liegt in der Anzahl gelöster Atome während des Ätzpulses. Einerseits ist die Ausdehnung der Verarmungszonen durch die höhere Stromdichte kleiner geworden,

andererseits werden durch den höheren Abtrag an Atomen pro Ätzpuls viel schneller Abstände zu den Nachbarporen eingenommen als das eine Wasserstoff-Passivierung der existierenden Oberflächenatome möglich wäre. Dies ist bspw. möglich, wenn durch den Ätzvorgang initiierte Poren während einer Ätzpulsdauer von 1.5 s „länger“ werden und so öfter Abstände zu Nachbarporen einnehmen, die innerhalb der Verarmungszone des Passivierpulses liegen. Des Weiteren ist es durch die gleich lange Dauer des Ätz- bzw. Passivierpulses nicht gesichert, dass die Anzahl der freiliegenden Atome nach jedem Ätzschritt kleiner bzw. gleich der Anzahl ist, die durch den Passivierpuls geschützt werden können. Zusätzlich entstehen Hydroxid-passivierte Germaniumoberflächenatome aufgrund der spontanen Bildung molekularen Wasserstoffs [27]. Die poröse Struktur bekommt zusätzliche Seitenzweige, weitere Hauptzweige entstehen von der Oberfläche her, vgl. Abb. 6.40 c). Liegen Seitenzweige so nah beieinander, dass keine Wasserstoff-Passivierung mehr möglich ist, werden in diesen Regionen solange Atome gelöst, bis auch hier ein Abstand eingenommen wurde der keine Aufnahme von Elektronen in das Leitungsband erlaubt. Sämtliche Regionen innerhalb der porösen Schicht sind dann an Löchern verarmt. Ein wichtiges Indiz hierfür ist der geringe totale Schichtdickenzuwachs im Vergleich zum vorherigen Anschlussprozess obwohl die Stromdichte und Pulsdauer gestiegen ist. Anschließend beginnt der Ätzvorgang orthogonal zur Waferoberfläche und resultiert im texturierten Übergang zum ungeätzten Festkörper, vgl. Abb. 6.40 d).

Wirkung eines GP 3 auf eine verästelte poröse Struktur basierend auf einem GP 2

Die letzte behandelte Prozesskombination basierend auf einer durch GP 2 generierten verästelten porösen Ausgangsstruktur, erfolgt mittels GP 3. Die verästelte poröse Struktur entspricht jener in Abb. 6.22 g). Für den Anschlussprozess wird eine Ätzpulsdauer von $t_+ = 1$ s und eine Passivierpulsdauer von $t_- = 0.5$ s gewählt. Die Ätz- bzw. die Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 1$ mA/cm² bei einer Gesamtteilprozessdauer von 60 min. Eine Zusammenfassung der Prozessparameter sowie der Versuchsabfolge gibt Tab. 6.9.

Tabelle 6.9: Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 3 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 3. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.41 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
GP 2	1.0	1.0	0.75	- 0.75	120
GP 3	1.0	0.5	1.0	- 1.0	60

Die entsprechend dieser Versuchsreihenfolge hergestellte poröse Schicht ist in Abb. 6.41 a) anhand eines REM-Querschnittsbildes verdeutlicht. Zu erkennen ist eine poröse Schicht, die in drei Bereiche eingeteilt werden kann. Die erste Schicht bildet eine $\approx 0.4 \mu\text{m}$ dicke schwammartige Struktur. Darauf folgt eine Separationsschicht an die eine durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzte poröse Schicht grenzt. Anzeichen der initialen verästelten Struktur sind

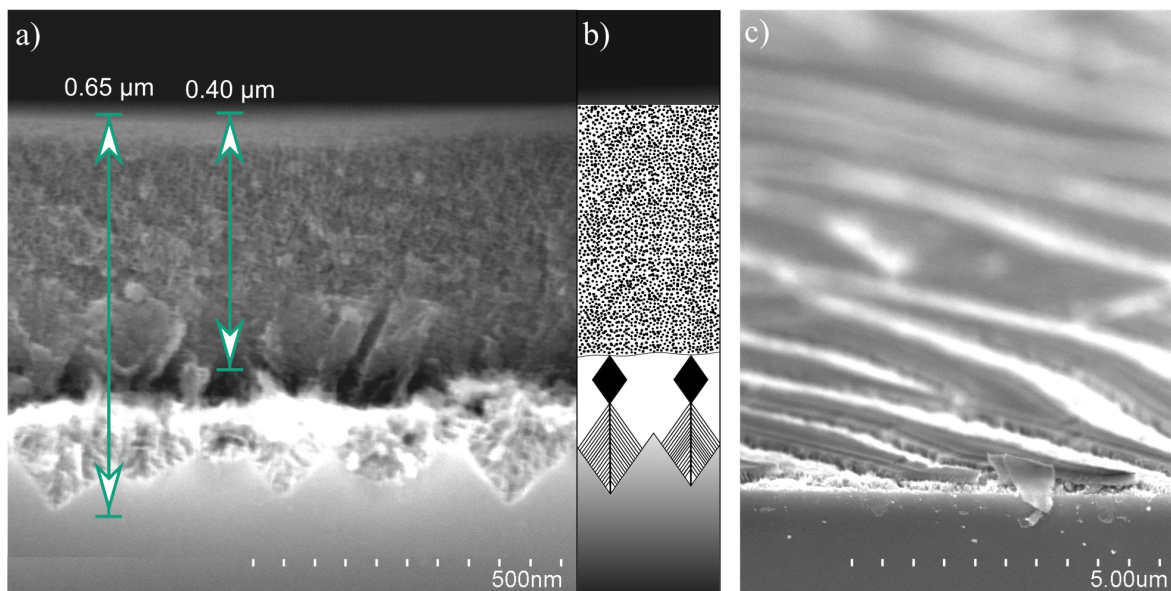


Abbildung 6.41: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem GP 3 mittels der in Tab. 6.9 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Übersichtsbild der Oberflächenstruktur.

nicht zu erkennen. Des Weiteren ist eine Abnahme der porösen Gesamtschichtdicke von $\approx 0.80 \mu\text{m}$ auf $\approx 0.65 \mu\text{m}$ zu erkennen. Aus der in Abb. 6.41 b) gezeigten schematischen Darstellung geht eindeutig hervor, dass die verästelte Struktur transformiert wurde. An einigen Stellen der porösen Schicht zeigen sich eindeutige Ablöseerscheinungen, siehe Abb. 6.41 c). Die Ablösung erscheint streifenartig in einem Winkel von $\approx 45^\circ$ zu der (110)-Ebene zu erfolgen. Dies würde einer Ablösung entlang einer Ebene aus der Gruppe der $\{100\}$ -Ebenen entsprechen.

Ausgehend von Gl. 3.16 - Gl. 3.19 und Gl. 3.36 ist in solch einem Fall die Gesamtanzahl der passivierbaren Oberflächenatome pro Passivierungspuls immer kleiner als die Anzahl der maximal zu lösenden Oberflächenatome pro Ätzpuls. Zusätzlich kann in so einem Fall nur dann molekularer Wasserstoff produziert werden, wenn mehr Hydroxid-passivierte Germaniumoberflächenatome außerhalb von Verarmungszonen liegen. Die Rasterkraftmikroskopaufnahme in Abb. 6.42 a) beschreibt die Topographie der Oberfläche an einer geschlossenen Stelle ohne Ablösung der in Abb. 6.41 a) gezeigten porösen Schicht. Es sind Stellen zu erkennen, die Abweichungen von der ursprünglichen Texturierung aufweisen. Das in Abb. 6.42 b) gezeigte Höhenprofil entlang des in Abb. 6.42 a) zu erkennenden Linienscans, zeigt eine teils periodische Anordnung der vorliegenden Oberflächenstruktur. Die unter Anderem größeren Höhenschwankungen verdeutlichen die Einflussnahme des Anschlussprozesses auf die obersten Bereiche der porösen Schicht. Mit einem Rauigkeitswert von $\text{RMS} \approx 5.48 \text{ nm}$, liegt dieser über dem Wert nach dem Grundprozess ($\approx 1.25 \text{ nm}$), jedoch weit unter der Rauigkeit, bspw. verursacht mittels der in Tab. 6.8 verwendeten Parameter. Allerdings ist im dortigen Fall auch die gewählte Stromdichte höher. Der Anstieg der Rauigkeit bestätigt zwar, dass die Oberfläche beeinflusst wird, jedoch nicht auf welche Weise dies geschieht. Ob die Abnahme der Gesamtschichtdicke durch eine bereits zuvor stattfindende Ablösung begründet werden kann bleibt offen und bedarf der Untersuchung bei kürzeren Versuchsdauern.

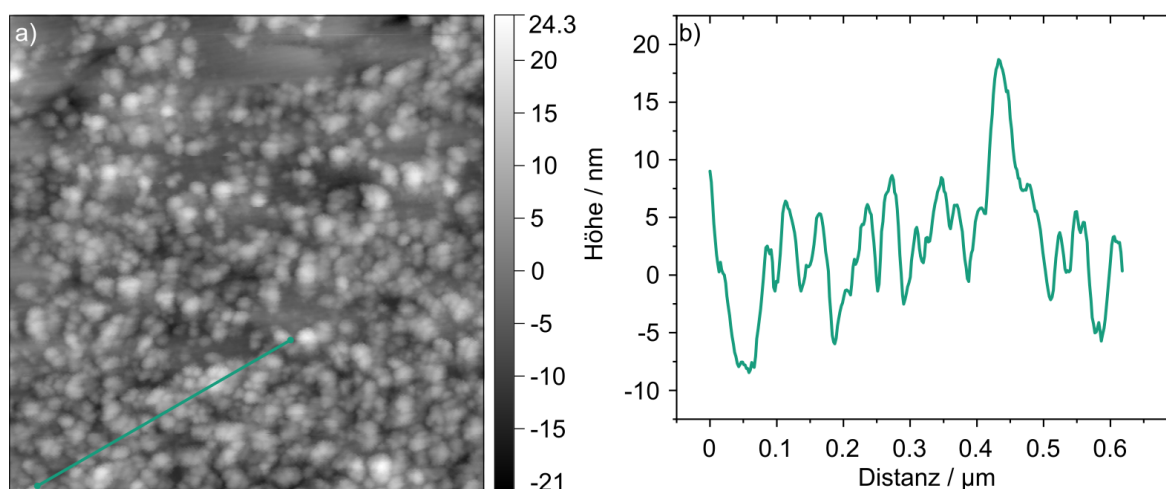


Abbildung 6.42: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche an einer geschlossenen Stelle der in Abb. 6.41 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Liniensprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans.

Das Ätzgeschehen kann entsprechend Abb. 6.43 a) - d) interpretiert werden. Die zu Beginn des Anschlussprozesses existierende verästelte poröse Struktur (Abb. 6.43 a)) kann auch in diesem Fall zunächst durch den Passivierungspuls geschützt werden. Mit jedem Ätzpuls existieren jedoch mehr Germaniumoberflächenatome als anschließend während des Passivierungspulses passiviert werden können. So kommt es insbesondere in den oberflächennahen Bereichen der porösen Schicht zu einer Porositätssteigerung. Auch ein Ladungsaustausch über die Waferoberfläche wird möglich. Abb. 6.43 b) verdeutlicht diese Abfolge.

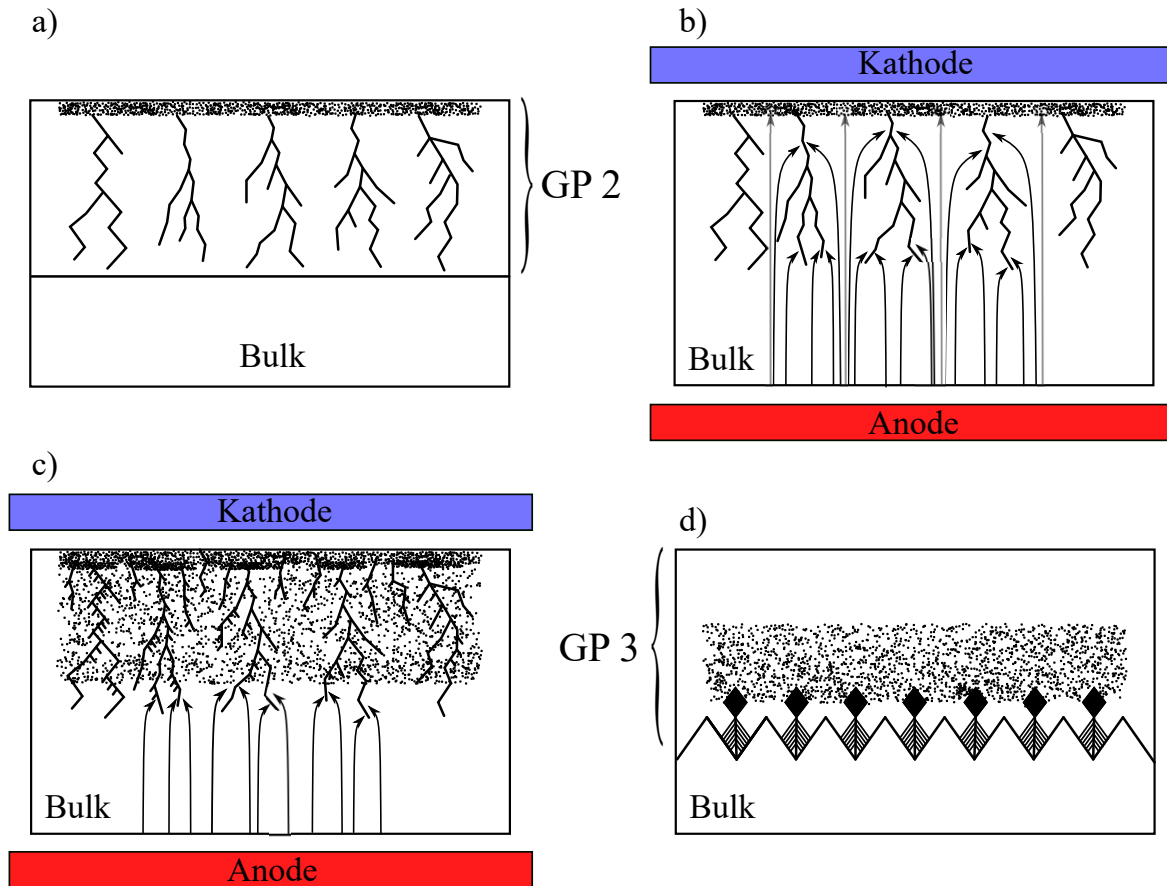


Abbildung 6.43: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 3. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b) - d) Einfluss des Anschlussprozess (GP 3) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist.

Dass es in diesem Fall zu der Entstehung einer schwammartigen Struktur und nicht der Dendrit-ähnlichen Struktur kommt, könnte auch an der kürzeren Ätzpulsdauer als beim Anschlussprozess zweiter Art ($t_+ = t_- = 1.5$ s) liegen. Aufgrund der insgesamt höheren Anzahl der Pulse (2400 Ätzpulse im vgl. zu 1200 Ätzpulsen beim Anschlussprozess zweiter Art) werden zusätzliche Poren generiert und bereits bestehende nicht notwendigerweise weiter geätzt, da auch aufgrund spontaner Wasserstoffbildung eine zunehmende Anzahl

an Hydroxid-passivierten Oberflächenatomen vorliegt. Liegt die schwammartige poröse Struktur anschließend in der an Löchern verarmten Zone, vereinzeln sich die Hauptstämme wieder und der Ladungsaustausch findet an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper statt. Da die benachbarten Poren ausreichend große Abstände besitzen findet auch ein Ladungsaustausch über die Mäntel der Hauptstämme statt. Es bilden sich Oktaederförmige Kavitäten, die ein Ablösen der porösen Schicht initiieren, siehe Abb. 6.43 c) & d). Die Bildung der Oktaederförmigen Kavitäten wurde bereits in Kap. 6.1.1 besprochen, im folgenden soll dies nochmals aufgegriffen und schematisch verdeutlicht werden. Ist der Abstand benachbarter Poren entsprechend groß, sodass ausreichend Ladungsträger durch die Verarmungszone diffundieren können, wird eine Ausdehnung der Poren orthogonal zu der Waferoberfläche ermöglicht.

Haben benachbarte Poren einen Abstand, der größer ist als die Ausdehnung der Verarmungszone während des Ätzpulses und ist die Passivierpulsdauer bzw. die Passivierstromdichte geringer als die Ätzpulsdauer bzw. die Ätzpulsstromdichte, so liegt die in Abb. 6.44 a) schematisch dargestellte Situation vor. Die Mäntel der Poren sind großflächig Hydroxid-passiviert (rot) und es können auch genug Ladungsträger durch die Raumladungszone diffundieren, da der Raum zwischen benachbarten Poren ausreichend groß ist. Durch einen Ätzpuls werden die Feldlinien entsprechend der gewählten Stromdichte vorzugsweise auf die Hydroxid-passivierten Oberflächenatome abgebildet. Aber auch auf die Wasserstoff-passivierten „Porenspitzen“ werden Feldlinien abgebildet, da davon ausgegangen wird, dass kein molekularer Wasserstoff entsteht. Die Feldliniendichte an der Porenspitze ergibt sich aus der Abbildung einer Ebene auf eine gekrümmte Fläche. Sind die Abstände der Poren klein, nimmt die Feldliniendichte an den Seiten der Poren ab, da der Raum an Ladungsträgern verarmt ist. Die Konsequenz ist eine Ausbreitung der Poren orthogonal zur Waferoberfläche, siehe hierzu bspw. Abb. 6.41. Bei einem großen Abstand benachbarter Poren, sowie an Ladungsträgern verarmten Bereichen innerhalb der gesamten porösen Schicht, werden die Feldlinien der Ebene zusätzlich auf die Hydroxid-passivierten Oberflächenatome der Porenmäntel abgebildet. Die Feldliniendichte steigt an den Orten, die die kleinste Krümmung aufweisen. Es bilden sich Oktaederförmige Kavitäten, da die Ätzraten entsprechend unterschiedlich sind, siehe Abb. 6.44 b). Die Kavitäten müssen nicht notwendigerweise tatsächlich aus Oktaederförmigen Kavitäten bestehen. Vermutlich handelt es sich um eine Vielzahl von Seitenzweigen, die sich sehr dicht aneinander befinden und sich entlang der $\{111\}$ -Ebenen ausbreiten. In diesem Sinne bilden sich zwar Oktaederförmige Kavitäten, an deren Rand jedoch einzelne Zweige erkennbar sind. Durch den lokalen Anstieg der Porosität kann es zu einer Ablösung der porösen Schicht kommen. Ebenfalls aufgrund der gestiegenen Porosität erfolgt anschließend die Abbildung der Feldlinien auf die Kavitäten, vgl. Abb. 6.44 c). Es existieren neben einem Hauptstamm nun auch Nebenzweige mit Seitenzweigen, die durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt sind, siehe Abb. 6.44 d). Es wurde darauf verzichtet in sämtlichen Abbildungen die Oktaederförmigen Kavitäten bestehend aus einer Vielzahl aus Zweigen darzustellen.

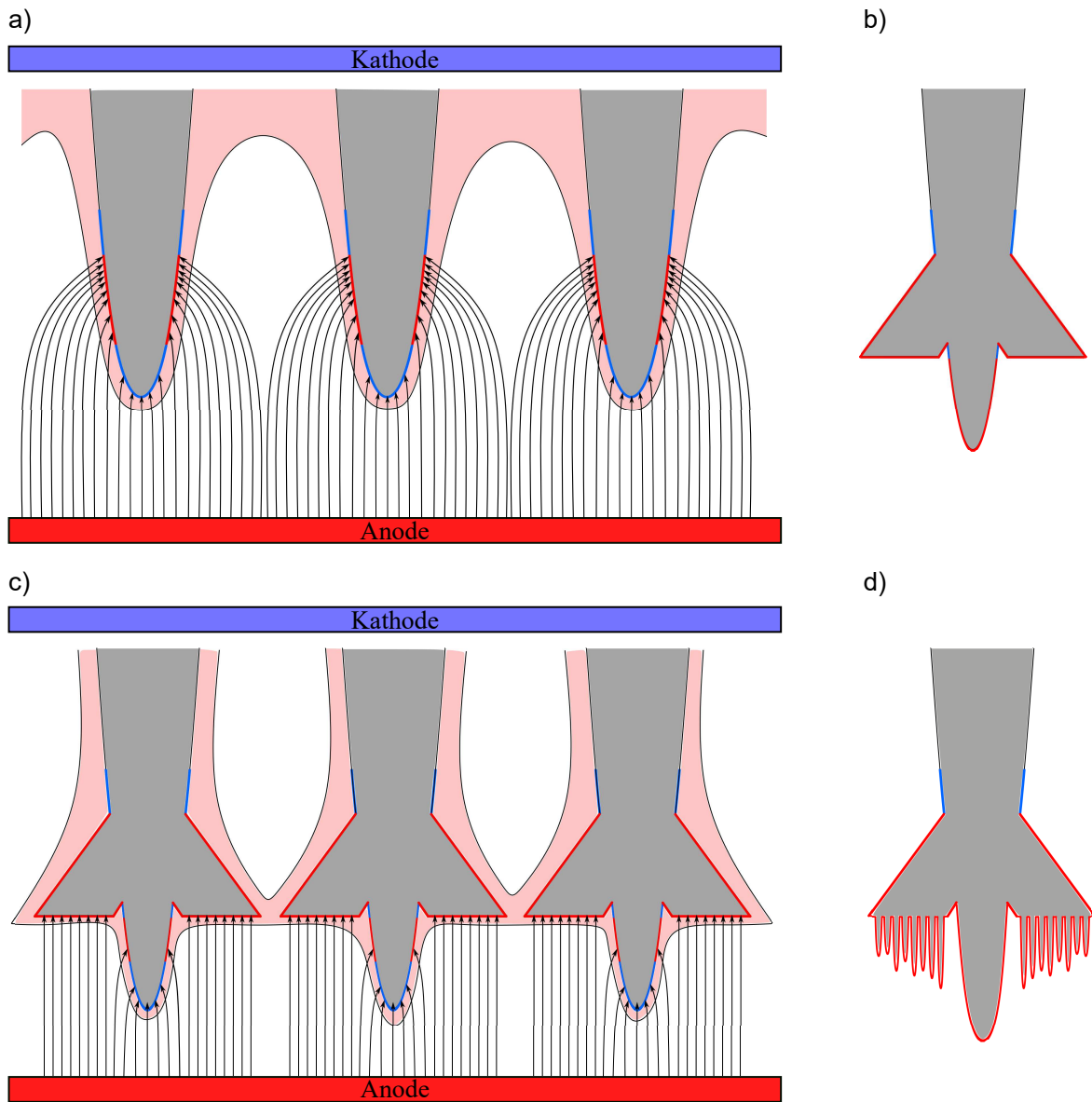


Abbildung 6.44: Schematische Darstellung zur Entstehung Oktaeder-förmiger Kavitäten. a) Bereiche mit Hydroxid-passivierten Germaniumoberflächenatomen (rot) werden bevorzugt aufgelöst (verdeutlicht durch Pfeile). Aufgrund des hinreichend großen Abstandes zu den Nachbarporen füllt die Verarmungszone (rosa) nicht den ganzen Raum zwischen den Poren aus. b) Resultierende Verbreiterung einer Pore nach oben begrenzt durch {111}-Ebenen. c) Der Ladungsaustausch erfolgt zusätzlich an den neu entstandenen Flächen, da nicht alle Oberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden können (blau). d) Porositätssteigerung, die zur Entstehung einer Separationsschicht führt.

Die Auswirkungen von Anschlussprozessen auf einen GP 2 entsprechend Tab. 6.5 können aufgrund der erlangten Erkenntnisse wie folgt zusammengefasst werden.

- Die Auswirkungen aller Anschlussprozesse sind abhängig von der porösen Ausgangsschicht.
- Wichtigste Einflussgrößen sind die Porosität sowie die Dicke der porösen Ausgangsschicht.
- Bereiche schwammartiger Struktur bzw. hoher Porosität werden bevorzugt geätzt.
- Bei Unterschreitung der Ausdehnung der „Passivierraumladungzone“ durch den Ätzpuls kann keine Wasserstoff-Passivierung von Oberflächenatomen innerhalb dieser Region mehr stattfinden.
- Existieren Porositätsgradienten und befinden sich poröse Strukturen innerhalb der Verarmungszonen, können poröse Schichtdicken verkleinert werden.
- Können ausreichend Ladungsträger durch die Verarmungszone diffundieren, so sind Vergrößerungen der porösen Schichtdicken möglich.
- Vollständig verästelte poröse Strukturen können ohne Beeinflussung der Waferoberfläche in ihrer Schichtdicke vergrößert werden.
- Bei Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 1$ und steigenden Stromdichten eines Anschlussprozesses zweiter Art findet eine Transformation der verästelten porösen Struktur statt.
- Aufgrund der (noch) ausreichenden Schutzwirkung des Passivierpulses bei Pulsdauerhältnissen von $T_{+/-} = 1$ findet keine Ablösung der existierenden porösen Schicht statt, solange die absoluten Stromdichten bzw. Pulsdauern die poröse Schicht nicht zerstören.
- Anschlussprozesse der dritten Art führen ebenfalls zu einer Transformation der verästelten porösen Schicht und gehen einher mit Ablösungen poröser (Teil)Schichten.

Wirkung eines GP 3 auf eine schwammartige poröse Struktur basierend auf einem GP 1

Bezug nehmend auf Tab. 6.5 erfolgte eine Untersuchung der Auswirkung von einem GP 3 auf eine poröse Schicht generiert mittels eines GP 1. Als poröse Grundstruktur dient die in Kap. 6.1.1 besprochene und in Abb. 6.11 dargestellte schwammartige poröse Struktur. Der Anschlussprozess dritter Art wurde bereits als Anschlussprozess für einen GP 2 verwendet. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.10 zusammengefasst.

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 3 auf einen GP 1. Hierbei stellt GP 1 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 3. Die mittels der angegebenen Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.45 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	j_+ / $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	j_- / $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	t_{ges} / min
GP 1	0.5	1.0	2.0	- 2.0	60
GP 3	1.0	0.5	2.0	- 2.0	30

Abb. 6.45 a) zeigt das Resultat einer derartigen Versuchsabfolge. Die entstehende poröse Schicht ist nicht homogen und kann durch einen schwammartigen oberen Teil, sowie einen dendritischen unteren Teil beschrieben werden. Es ist zu erkennen, dass die schwammartige Struktur, welche eine Ausdehnung von $\approx 1.60 \mu\text{m}$ besitzt, weitestgehend der Schicht entspricht, die durch den Basisprozess generiert wird.

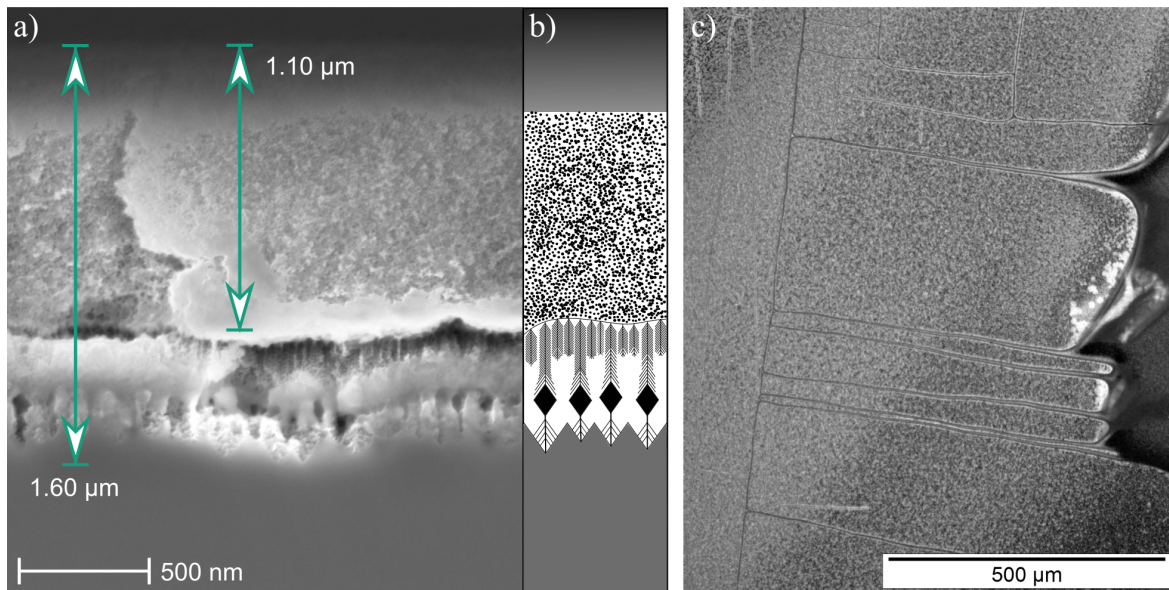


Abbildung 6.45: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 1, gefolgt von einem GP 3 mittels der in Tab. 6.10 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der in a) gezeigten porösen Schicht.

Der Anschlussprozess generiert vor Allem die zwei Bereiche erhöhter Porosität unter der schwammartigen Struktur. Zwischen diesen zwei Bereichen liegt eine dichtere poröse

Schicht. Vermutlich ist diese von schwammartigen Struktur da vergleichbare „verwischte“ Bereiche innerhalb der schwammartigen Struktur existieren. Weiterhin unterscheiden sich die beiden höher porösen Schichten voneinander. Der Aufbau der vollständigen porösen Struktur ist schematisch in Abb. 6.45 b) gezeigt. In einigen Bereichen kommt es zu einer Ablösung poröser Schichten, vgl. Abb. 6.45 c). AFM Aufnahmen zeigen keine sonderbare Änderung der Morphologie der Oberfläche, siehe Abb. 6.46 a). Das in Abb. 6.46 b) gezeigte Höhenprofil entlang des in Abb. 6.46 a) zu erkennenden Linienscans zeigt eine periodische Strukturierung der Oberfläche ähnlich der ohne Anschlussprozess. Es ergibt sich eine Rauigkeit von $RMS \approx 4.5 \text{ nm}$ im Vergleich zu einer Rauigkeit von $RMS \approx 4.3 \text{ nm}$ einer porösen Schicht ohne Anschlussprozess.

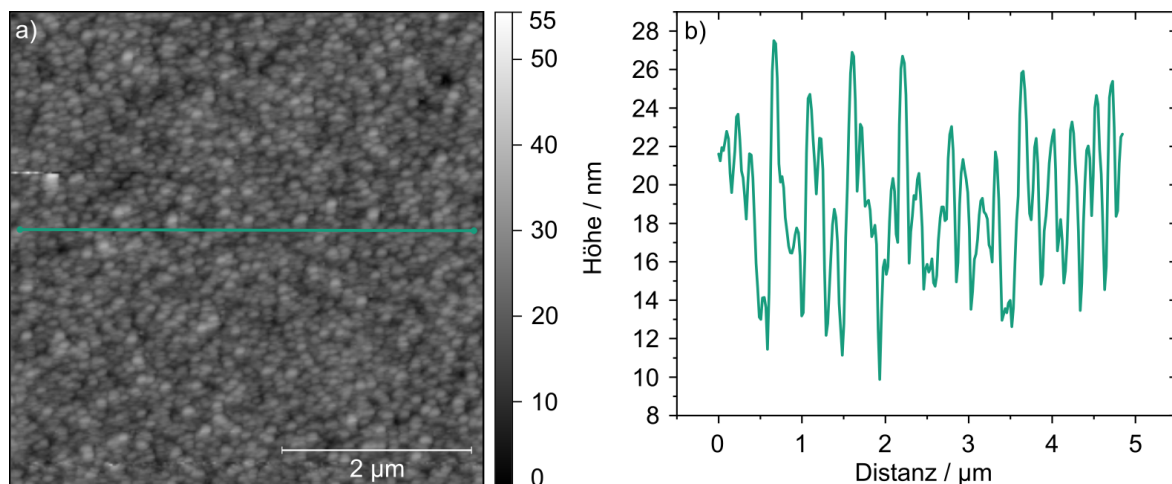


Abbildung 6.46: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche an einer geschlossenen Stelle der in Abb. 6.45 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang des in a) gezeigten Linienscans.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Ladungsaustausch nicht notwendigerweise an der Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzter Festkörper stattfindet, sondern auch an der Waferoberfläche. Dass eine schwammartige Struktur bereits unter der Verwendung konstanter Parameter und einstufiger Prozesse geätzt wird, konnte in vielen Fällen bestätigt werden. Letztendlich lässt sich aus den Erkenntnissen der Kombination zweier deutlich verschiedener Ätzprozesse, die Entstehung des porösen Schichtstapels, wie in Abb. 6.47 a) - d) gezeigt, wie folgt theoretisch beschreiben. Betrachtet man den in Kap. 6.1.1 beschriebenen Prozess der für die Entstehung der in Abb. 6.11 a) gezeigten porösen Schicht ursächlich ist, so ist die Grenzfläche am Übergang zum ungeätzten Festkörper von Sägezahn-ähnlicher Form. In diesem Bereich steigt die Porosität lokal an, vgl. Abb. 6.12 & 6.13 und mit fortschreitendem Ätzgeschehen erfolgt, wie in Abb. 6.14, das Ablösen der porösen Schicht. Eine Ablösung der porösen Schicht erfolgte entweder bei einer hohen Anzahl benachbarter Poren, sowie stärkerer bzw. längerer Passivierung oder bei einem ausreichend großen Abstand benachbarter Poren und der Bildung großer Oktaeder-förmiger Kavitäten. Zum Ende des Basisprozesses besitzt die poröse Schicht eine strukturierte Grenzfläche mit einer Vielzahl an Poren deren Abstand unter 10 nm

liegt, vgl. Abb. 6.47 a). Durch den Anschlussprozess mit erhöhter Ätzpulsdauer gegenüber der Passivierungspulsdauer, ist es durchaus möglich, dass es zunächst zu einer weiteren Steigerung der Porosität innerhalb der bereits existierenden schwammartigen Struktur kommt.

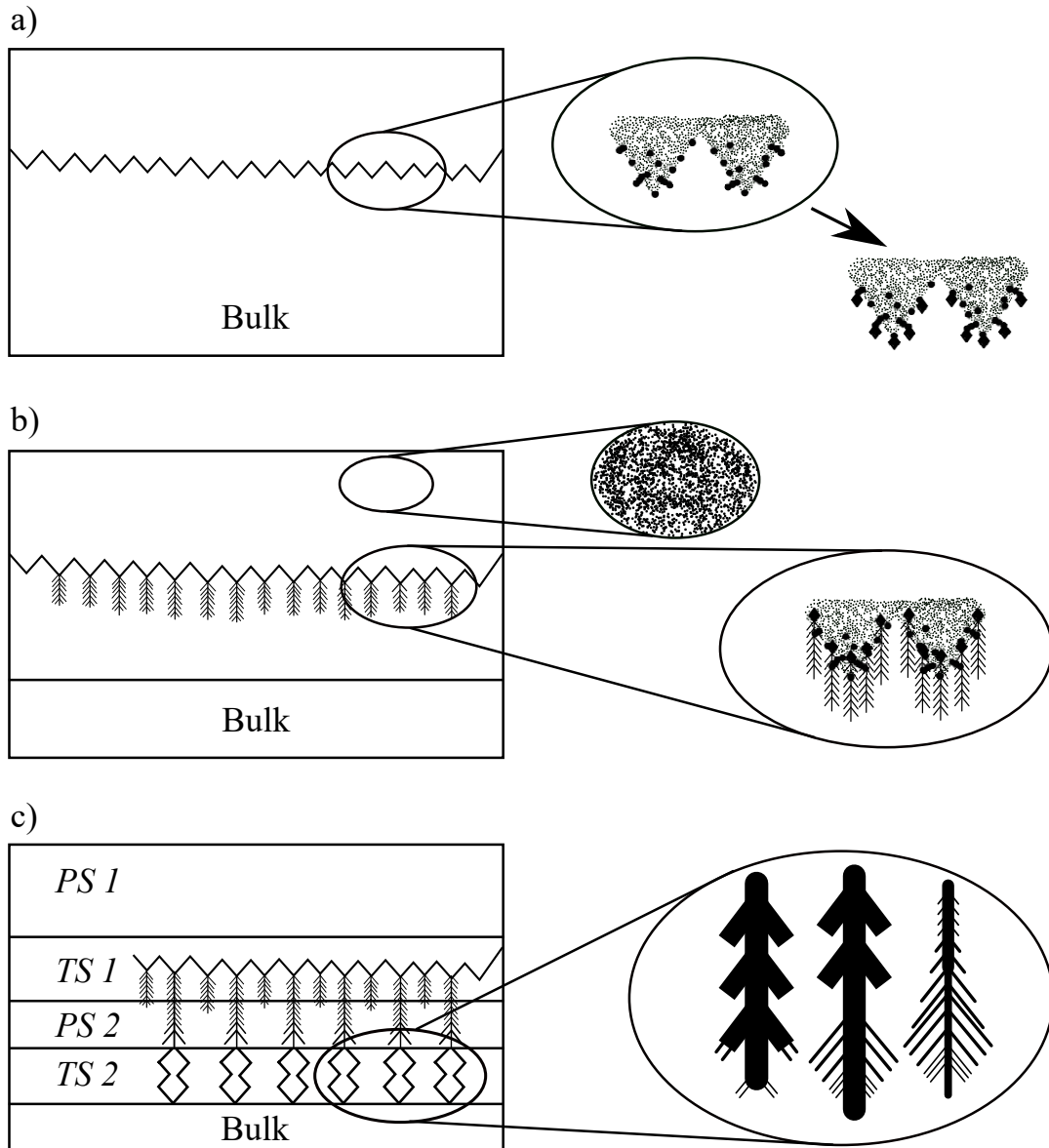


Abbildung 6.47: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 1 und einem darauffolgenden GP 3. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 1 mit einsetzender Ausbildung von Kavitäten als erste Auswirkung des dritten Grundprozesses. b) - c) Weiteres Ätzgeschehen durch den Einfluss des Anschlussprozess (GP 3) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwammartige Strukturen sind mit *PS*, Trennschichten mit *TS* gekennzeichnet.

Anschließend wird die Ladung während des Ätzpulses entsprechend der in Abb. 6.21 vorgestellten Theorie ausgetauscht. Am Übergang der schwammartigen Struktur zum Fest-

körper entstehen Oktaeder - förmige Kavitäten, die in eine geordnete Struktur bestehend aus Hauptstämmen und Seitenzweigen übergehen. Die Ausbreitung der porösen Schicht orthogonal zu der Waferoberfläche findet innerhalb wohldefinierter „Kegel“ statt, die durch die Raumladungszone von benachbarten „Kegeln“ getrennt sind, vgl. Abb. 6.47 b). Aufgrund der Nähe der Poren zueinander bildet die Grenzfläche ein quasi - Kontinuum, welches an eine ununterbrochene Raumladungszone grenzt, siehe Abb. 6.21 c). Je nach Ort der Pore existieren durch die Feldliniendichte verschiedene Ätzraten. Die Poren vereinzeln und nehmen größere Abstände zueinander ein, sodass auch vermehrt die Porenmäntel geätzt werden können. Es entstehen große Oktaeder - förmige Kavitäten entsprechend der in Abb. 6.44 gezeigten Theorie. Erneut handelt es sich um eine Vielzahl an Seitenzweigen, die sich gleichzeitig ausbreiten und von denen noch einzelne als Bestandteile der Oktaeder - förmigen Kavitäten identifiziert werden können, siehe Abb. 6.47 c). Diese Situation ähnelt einer direkten Anwendung von GP 3 auf eine Germaniumoberfläche entsprechend der besprochenen Fälle in Kap. 6.1.1 und der entstehenden Schichten gezeigt in Abb. 6.5 bzw. Abb. 6.6. In beiden Fällen kommt es zur Ausbildung einer Separationsschicht mit anschließender Ablösung der porösen Schicht. Demnach liegen an der Grenzfläche einer schwammartigen porösen Struktur zum ungeätzten Festkörper, sowie an der Grenzfläche eines großen Elektrolytreservoirs zum ungeätzten Festkörper ähnliche Bedingungen vor. Insbesondere liegt die Dicke der porösen Schicht zwischen den beiden Separationsschichten in Abb. 6.45, sowie die Dicke der oberhalb der Trennschicht liegenden porösen Schicht der in Abb. 6.5 bzw. Abb. 6.6 gezeigten porösen Strukturen, bei $\approx 0.25 \mu\text{m}$.

Die Auswirkungen eines Anschlussprozesses der dritten Art auf einen GP 1 entsprechend Tab. 6.10 können aufgrund der erlangten Erkenntnisse wie folgt zusammengefasst werden.

- Es existiert eine durch den GP 1 generierte schwammartige Struktur.
- Unterhalb der schwammartigen Struktur existiert eine Separationsschicht bestehend aus einer Vielzahl an Kavitäten.
- Unterhalb der Kavitäten entsteht eine geordnete poröse Struktur ähnlich wie bei der Verwendung höherer Stromdichten bzw. längerer Passivierpulsdauern.
- Weiterhin bildet sich eine zweite Separationsschicht aus, bestehend aus größeren Kavitäten entsprechend der Anwendung eines Grundprozesses auf einen nicht porosifizierten Festkörper.
- Vermutlich findet eine Steigerung der Porosität der schwammartigen porösen Struktur mit Einsetzen des dritten Grundprozesses statt.

Wirkung eines GP 1 auf eine poröse Struktur basierend auf einem GP 3

Als letztes in diesem Unterkapitel besprochenes Experiment, verbleibt die Demonstration der Wirkung eines GP 1 auf einen GP 3. Die Struktur-erhaltende bzw. Struktur-fortführende Wirkung eines GP 1 entsprechend Abb. 6.11 ist von besonderem Interesse im Bezug auf die zerstörungsfreie Schichtvergrößerung. Diese Wirkung zeigt sich in diesem Fall ebenso wie schon zuvor bei der Wirkung auf GP 2. Die verwendeten Parameter des Basisprozesses liegen bei $t_+ = 1\text{ s}$, $t_- = 0.5\text{ s}$ bei einer Ätzstrom- bzw. einer Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 2\text{ mA/cm}^2$ und einer Teilprozessdauer von 60 min. Abb. 6.48 a) zeigt die Wirkung eines Anschlussprozesses der ersten Art mit $t_- = 1\text{ s}$, $t_+ = 0.5\text{ s}$ bei einer Ätzstrom- bzw. einer Passivierstromdichte von $j_+ = |j_-| = 2\text{ mA/cm}^2$ und einer Gesamtteilprozessdauer von 60 min. Einen Überblick der verwendeten Parameter gibt Tab 6.11.

Tabelle 6.11: Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 1 auf einen GP 3. Hierbei stellt GP 3 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 1. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.48 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
GP 3	1.0	0.5	2.0	- 2.0	60
GP 1	0.5	1.0	2.0	- 2.0	60

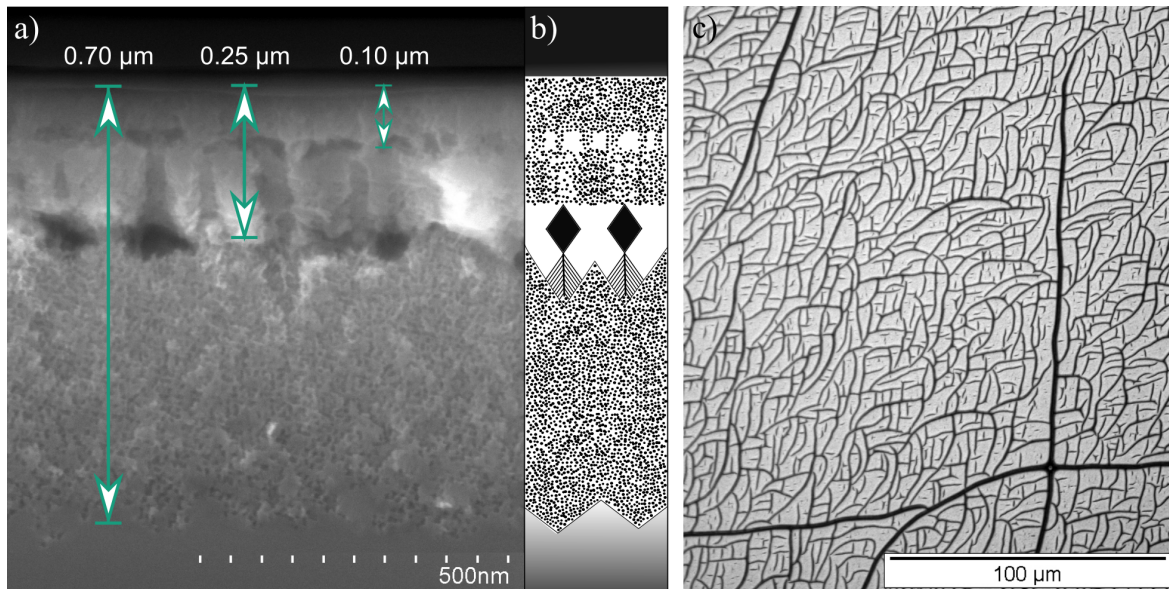


Abbildung 6.48: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 3, gefolgt von einem GP 1 mittels der in Tab. 6.11 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der in a) gezeigten porösen Schicht.

Die poröse Schicht besitzt eine Dicke von $\approx 0.7\text{ }\mu\text{m}$. Aus der in Abb. 6.48 b) gezeigten

schematischen Darstellung geht deutlich hervor, dass die poröse Schicht in zwei signifikant unterschiedliche Bereiche unterteilt werden kann. Bis zu einer Tiefe von $\approx 0.10 \mu\text{m}$ existiert eine Separationsschicht. Nach weiteren $\approx 0.25 \mu\text{m}$ existiert eine zweite, deutlich ausgeprägtere Separationsschicht. Unterhalb der zweiten Separationsschicht befindet sich eine $\approx 0.45 \mu\text{m}$ dicke schwammartige Struktur. Der die beiden Separationsschichten einschließende erste Bereich ähnelt in hohem Maße der in Kap. 6.1.1 Abb. 6.5 generierten porösen Schicht. Insbesondere die aus den Oktaeder-förmigen Kavitäten bestehende zweite Separationsschicht erinnert sehr an die für einen GP 3 typischen Kavitäten. An der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper existiert eine Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen. Eine Auflichtmikroskopaufnahme zeigt die durch den Basisprozess verursachte und einsetzende Ablösung poröser Schichten, siehe Abb. 6.48 c). Das Ätzgeschehen kann wie in Abb. 6.49 schematisch gezeigt, interpretiert werden. Zu Beginn des Anschlussprozesses liegt die in Abb. 6.49 a) gezeigte Situation vor.

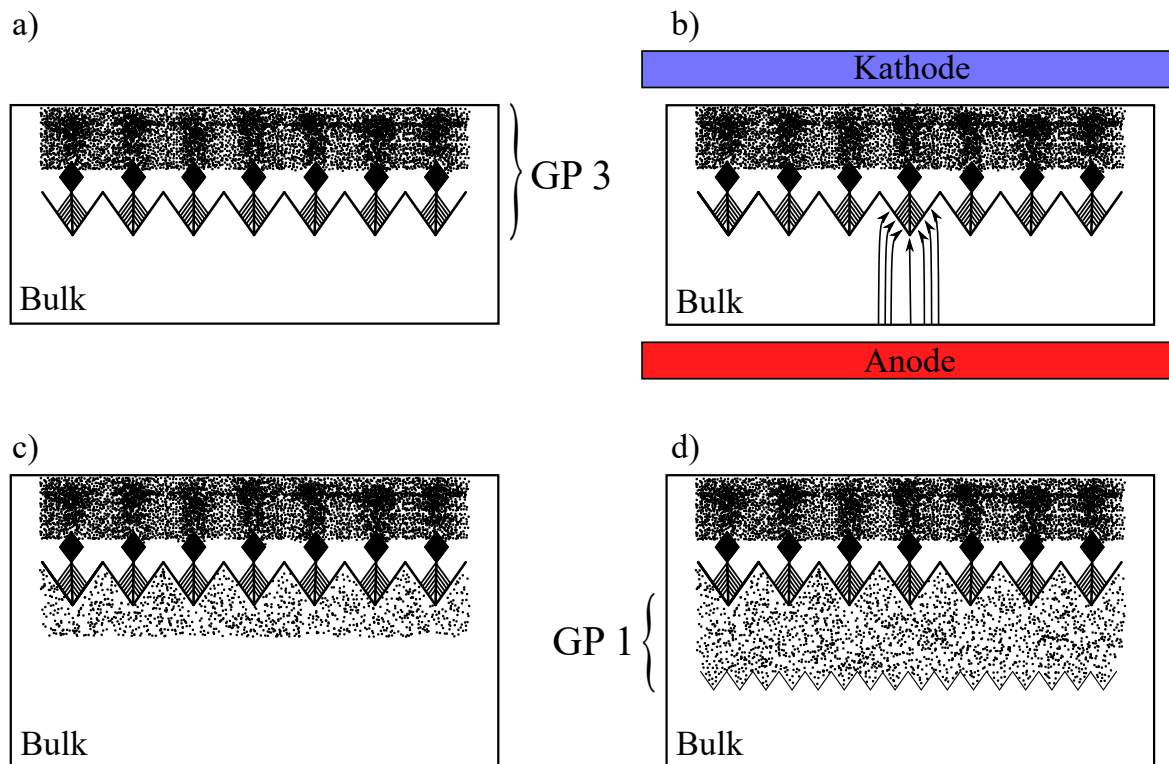


Abbildung 6.49: Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 3 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 3 (GP 3). b) - c) Einfluss des Anschlussprozess (GP 1) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegebenen bzw. bevorzugten Anätzpunkte.

Die existierende poröse Schicht einschließlich der Separationsschicht(en) ist das Resultat vom Basisprozess. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund der deutlich ausgeprägten Separationsschicht die darüber liegende Schicht vermutlich keinen relevanten Einfluss auf die Entwicklung der einsetzenden schwammartigen Struktur hat. Dafür spricht die geringe Anzahl an Verbindungspunkten zu der angrenzenden porösen Schicht. Die

auszutauschende Ladung müsste vollständig an diesen Verbindungspunkten ausgetauscht werden. Auch die Größe der Oktaeder und der dadurch bedingte hohe Elektrolytvorrat spricht ebenfalls für diese Ausgangsbedingung. Eine derart strukturierte Grenzfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der Feldlinien und somit auf die Entwicklung der porösen Schicht. Abb. 6.49 b) zeigt schematisch den Feldlinienverlauf an einer ausgewählten Stelle und verdeutlicht deren Verteilung. Die Existenz der großen Kavitäten stellt eine ähnliche Ausgangslage dar, wie sie an der Waferoberfläche zu Beginn eines Ätzexperiments vorliegt. Durch den Anschlussprozess wird eine schwammartige Struktur generiert, wie sie direkt durch einen GP 1 entsteht, vgl. Abb. 6.11, verdeutlicht in Abb. 6.49 c). Obwohl die Grenzfläche unterhalb der Separationsschicht strukturiert ist, kommt es nicht zu der Entstehung einzelner Hauptstämme. Vermutlich ist die kurze Ätzpulsdauer von 0.5 s und der in den Spitzen der Poren entstehende und haftende molekulare Wasserstoff dafür verantwortlich, dass eine Manifestierung von Hauptstämmen nicht stattfindet. Mit fortschreitendem Ätzgeschehen entsteht die für einen GP 2 übliche Begrenzung der porösen Schicht durch $\{111\}$ -Ebenen an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper, siehe Abb. 6.49 d). Die Entwicklung einer Schicht von der Art des GP 1 wurde bereits in Kap. 6.1.1 beschrieben.

Die Auswirkungen eines Anschlussprozesses der ersten Art auf einen GP 3 entsprechend Tab. 6.11 können aufgrund der erlangten Erkenntnisse wie folgt zusammengefasst werden.

- Der als Anschlussprozess dienende GP 1 generiert unterhalb der Separationsschicht eine schwammartige Struktur.
- Die Grenzfläche unterhalb der Separationsschicht bildet eine ähnliche Ausgangsbedingung wie an der Waferoberfläche eines ungeätzten Festkörpers.
- Die Grenzfläche der porösen Struktur zum Festkörper ist durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt.
- Die Entstehung einer weiteren Separationsschicht bzw. einer geordneten porösen Struktur mit zunehmender Ätzdauer ist sehr wahrscheinlich.

6.2.2 Diskussion - Zweistufige Ätzprozesse

Dieses Kapitel hatte zum Ziel die Auswirkungen eines sukzessiv angewandten bipolaren elektrochemischen Ätzprozesses auf eine bereits existierende poröse Ausgangsschicht zu untersuchen. Hierfür wurde auf Grundlage der in Kap. 6.1 (Einstufige Ätzprozesse) durchgeführten Experimente eine Auswahl an porösen Schichten getroffen, die als Ausgangsschichten eine von zwei wichtigen Anforderungen erfüllen. Die schwammartigen und verästelten Strukturen besitzen keine konstante sondern eine stetig abnehmende Porosität mit zunehmender poröser Schichttiefe, sodass innerhalb der Schicht Konzentrationsgradienten existieren. Die Herstellung poröser Schichten (annähernd) konstanter Porosität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. So wird insbesondere die verästelte Struktur als potentielle Epitaxievorlage nach einem Annealingprozess angesehen und erfüllt vermutlich die Voraussetzung einer mäßigen Diffusion von Atomen innerhalb dieser Schicht. Auch die schwammartige Struktur könnte dieser Anforderung genügen. Auch in diesem Fall konnte festgestellt werden, dass die Porosität stetig mit zunehmender Schichttiefe abnimmt. Ist der Konzentrationsgradient auf die Ausdehnung der schwammartigen Struktur bezogen von der selben Größenordnung wie bei der verästelten Struktur, ist die Verwendung als Epitaxievorlage ebenfalls denkbar. Eine weitere Anforderung erfüllen poröse Schichten, die eine Separationsschicht aufwiesen. Dieses Kriterium ist im Hinblick auf die Ablösung der porösen Schicht mit aufgewachsener Heterostruktur und der Wiederverwendung des Substrats unabdingbar. Die Grundidee verfolgt demnach das Ziel, unterhalb einer für die Epitaxie geeigneten porösen Struktur eine höher poröse Struktur zu erzeugen, um in der Folge durch Zufuhr thermischer Energie aufgrund des vorliegenden Konzentrationsgradienten die Diffusion von Atomen aus der höherporösen Struktur in die niederporöse Struktur anzuregen.

Das Fundament dieses Kapitels bilden demnach die verästelte, die schwammartige und eine schwammartige bzw. dendritische Struktur, die eine Separationsschicht besitzen. Insgesamt wurden sechs Fälle untersucht in denen die Auswirkungen eines Anschlussprozesses auf die existierende poröse Schicht geklärt werden sollten.

Beginnend mit einer porösen Schicht, die aus einer schwammartigen oberen Struktur und einer daran anschließenden unteren verästelten Struktur besteht, konnte durch den Anschlussprozess eine Verringerung der Gesamtschichtdicke sowie eine Transformation der verästelten Struktur beobachtet werden. Dies geschah entweder durch die Anwendung einer längeren Passivierpulsdauer als der Ätzpulsdauer oder einer höheren Passivierstromdichte als der Ätzstromdichte. Diese Entwicklung konnte darauf zurückgeführt werden, dass die schwammartige Struktur in einer an Elektronen verarmten Region während des Passivierpulses liegt und somit die Hydroxid-passivierten Oberflächenatome nicht mit Wasserstoff passiviert werden können. Der verästelte Anteil der porösen Schicht konnte jedoch mit Wasserstoff passiviert werden, sodass eine Verlangsamung des Ätzgeschehens in den ungeätzten Festkörper stattfindet. Der zusätzlich entstehende molekulare Wasserstoff begünstigt dies. Des Weiteren setzt dadurch auch die Transformation der verästelten Struktur am Übergang zu der schwammartigen Struktur ein.

Wurde hingegen eine fast gänzlich aus einer verästelten Struktur bestehende poröse Schicht

als Ausgangsschicht verwendet, so zeigte sich bei einer längeren Passivierpulsdauer als der Ätzpulsdauer des Anschlussprozesses eine Vergrößerung der porösen Gesamtschichtdicke. Da aufgrund der Distanz der Seitenzweige und Hauptstämme zu den Nachbarporen ausreichend große Abstände vorliegen, sind diese Regionen während des Passivierpulses auch nicht an Elektronen verarmt. Die Germaniumoberflächenatome konnten weiterhin mit Wasserstoff passiviert werden. Es entstand weniger molekularer Wasserstoff, sodass der Ladungsaustausch über die Porenspitzen stattfinden konnte und es zu einer Zunahme der Gesamtschichtdicke kam. Es zeigte sich jedoch auch, dass bei einer Vergrößerung aller Parameter der Einfluss der Ätzpulsdauer und der Stromdichte als wesentliche Einflussfaktoren bezeichnet werden können. Durch eine Transformation einer verästelten Struktur in eine dendritische Struktur zeigte sich der Unterschied zwischen der Wasserstoff-Passivierung der Oberflächenatome und deren Auflösung besonders deutlich. Mit der Existenz zweier Verarmungszonen unterschiedlicher Ausdehnung konnte diese Transformation erklärt werden. Durch die erhöhten Stromdichten nahm die Ausdehnung der Verarmungszonen zwar ab, gleichzeitig erhöhte sich die Ätzrate jedoch in einem höheren Maß als dass sich die Verarmungszone während des Passivierpulses verkleinert. Die Konsequenz hieraus, ist die Entstehung einer porösen Struktur, die überwiegend in einer an Elektronen verarmten Region während des Passivierpulses liegt und der Ladungsaustausch während des Ätzpulses innerhalb der bereits existierenden porösen Schicht erfolgt. Hierauf deutete insbesondere auch die unverhältnismäßige Zunahme der Gesamtschichtdicke. Ebenfalls konnte eine Transformation durch eine nicht ausreichend lange Passivierpulsdauer festgestellt werden. Zusätzlich bildete sich wie bei der alleinigen Durchführung des Anschlussprozesses eine Separationsschicht. Die schwammartige Struktur entstand aufgrund der zunehmenden Diskrepanz zwischen maximal möglich zu passivierender und tatsächlich vorliegender Oberflächenatome mit zunehmender Prozessdauer. Zusätzlich verlagerte sich das Ätzgeschehen aufgrund der kurzen Passivierpulsdauer schließlich an die Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper und es bildete sich eine Separationsschicht. Der Ätzvorgang in die Tiefe scheint gestoppt, da die Oberflächenatome an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper weiterhin passiviert werden können und zusätzlich molekularer Wasserstoff gebildet werden kann.

Ebenfalls zu der Entstehung von Separationsschichten kam es unter Verwendung eines Prozesses mit unzureichend langer Passivierpulsdauer angewandt auf eine schwammartige Struktur. Aufgrund der bereits überwiegend in einer Verarmungszone liegenden schwammartigen Struktur kam es zunächst zu der Entstehung einer dendritischen Separationsschicht. Diese konnte auf Grundlage der texturierten Grenzfläche der schwammartigen Struktur am Übergang zum ungeätzten Festkörper entstehen. Sodann sorgte die unzureichende Wasserstoff-Passivierung für die Entstehung der typischen Oktaeder-förmigen Separationsschicht.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass ein längerer Passivierpuls als der Ätzpuls zu der Entstehung einer schwammartigen Struktur unterhalb einer Separationsschicht führen kann. Dementsprechend wurde der Schluss gezogen, dass eine ähnliche Ausgangsbedingung wie bei der Anwendung dieses Prozesses auf eine ungeätzte Germaniumprobe vorliegt.

Es sei weiterhin erwähnt, dass die gemachten Beobachtungen und Rückschlüsse auf den

angegeben Parametern beruhen. Jegliche Steigerung der Pulsdauern und Stromdichten, auch wenn die Pulsdauernverhältnisse und Stromdichtenverhältnisse jenen in dieser Arbeit verwendeten entsprechen, werden zu gänzlich anderen Ergebnissen führen. Insbesondere eine Steigerung der Ätzpulsdauer und / oder der Ätzstromdichte hat weitreichende Auswirkungen auf die porösen Schichten.

Die wichtigste Schlussfolgerung bei der sukzessiven Durchführung von bipolaren elektrochemischen Ätzprozessen an p-Typ Germaniumproben, ist die Sicherstellung der Lage der porösen Schicht innerhalb einer nicht an Ladungsträgern verarmten Region. Basierend auf dieser Ausgangslage lassen sich Ätzprozesse kombinieren, sodass keine signifikante Transformation der bereits existierenden porösen Schicht erfolgt. Mit zunehmender Schichtdicke müssen jedoch notwendigerweise Anpassungen durchgeführt werden, da mittels konstanter Parameter keine stetig steigende Anzahl an Oberflächenatomen mit Wasserstoff passiviert werden, insbesondere weil die spontane Bildung molekularen Wasserstoffs auftritt. Die Entstehung eines porösen Schichtstapels entsprechend einer für die Epitaxie geeigneten oberen Struktur und einer als Separationsschicht geeigneten unteren porösen Struktur, konnten in diesem Kapitel nicht nachgewiesen werden. Eine unabdingbare Steigerung der Ätzpulsdauer und / oder der Ätzstromdichte führte in jedem Fall zu einer Transformation der vorhandenen Schicht. Das anschließende Kapitel wird sich mit dieser Problemstellung genauer befassen.

6.2.3 Drei- & Mehrstufige Ätzprozesse

Wie im vorangegangenen Kapitel 6.2.1 gezeigt wurde, kann unter bestimmten Voraussetzungen aus einer sukzessiven Anwendung von Ätzprozessen, eine jedem Einzelprozess klar zuzuordnende poröse Schicht entstehen. Insofern bestehen diesbezüglich gewisse parallelen zum elektrochemischen Ätzen von Silicium. In vielen Fällen lässt sich allerdings eine Modifikation der bereits bestehenden Schicht(en) beobachten, sodass eine klare Zuordnung der Ätzprozesse als schwierig erscheint. Eine gezielte Steuerung der Entstehung ausgewählter Strukturen unterhalb bereits existierender poröser Schichten konnte nur mittels eines längeren Passivierpulses als des Ätzpulses bzw. einer größeren Passivierstromdichte als der Ätzstromdichte realisiert werden. Dies führte jedoch zu einer sinkenden Porosität mit zunehmender Schichtdicke. Eine derartige Schicht könnte zwar als Vorlage für die Epitaxie dienen, jedoch wäre das Ablösen der Schicht nicht möglich. Dieses Unterkapitel soll einen Überblick über die Möglichkeiten einer Porositätssteigerung unterhalb bereits existierender poröser Schichten geben, unter der Bedingung die bereits existierende poröse Schicht weitestgehend unbeeinflusst zu lassen. In diesem Unterkapitel werden erneut mehrlagige poröse Schichten generiert, jedoch unter Verwendung von mehr als zwei aufeinander folgenden Prozessen. Grundsätzlich werden hierfür die bereits eingeführten drei Grundprozesse verwendet. Auf Basis dieser Experimente lässt sich eine weitere Eingrenzung des Parameterraumes im Hinblick auf die erforderlichen Ziele durchführen. Die Erkenntnisse des vorigen Kapitels haben aufgezeigt, dass dem Passivierpuls große Bedeutung zugeschrieben werden muss, denn bei einem Überhang des Ätzpulses findet in jedem Fall eine derart starke Veränderung der bereits existierenden Schicht statt, dass diese sich meistens ablöst. Insbesondere bedeutet diese Erkenntnis, dass für eine stabile Schicht keiner der Teilprozesse eine längere Ätz- als Passivierpulszeit bzw. eine größere Ätz- als Passivierstromdichte haben darf. Zur Demonstration der Schicht-erhaltenden Wirkung des Passivierpulses wird dieser als eigenständiger Prozess angesehen, sofern dessen Länge jenseits von wenigen Sekunden liegt. Abb. 6.50 verdeutlicht die Herstellung zweier, für den Grundprozess zweiter Art, typischer verästelter Strukturen durch die sukzessive Anwendung zweier Ätzprozesse. Hierzu wurde die in Tab. 6.6 dargestellte Abfolge an Teilprozessen verwendet.

Tabelle 6.12: Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung der in Abb. 6.50 gezeigten porösen Schicht (Schritte 1-3). Prozessfolge 1-5 beschreibt die Parameter zur Herstellung der in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
1. GP 2	1.0	1.0	0.75	- 0.75	120
2. Passivierprozess	0.0	600.0	0.0	- 1.0	10
3. GP 2	1.0	1.0	1.0	- 1.0	60
4. Passivierprozess	0.0	600.0	0.0	- 1.0	10
5. GP 2	1.0	1.0	1.0	- 1.0	30

Es ist zu erkennen, dass beide verästelte Strukturen durch eine niederporöse Schicht einer Dicke von $\approx 0.15 \mu\text{m}$ getrennt sind. Zu einer ähnlichen Ausbildung einer niedrigporösen Schicht ist es bereits in der in Abb. 6.34 gezeigten porösen Schicht gekommen. Des Weiteren beginnt die zweite poröse Schicht, wie für die gewählten Parameter üblich, mit einer schwammartigen Struktur und geht in die verästelte Struktur über. Jedoch beträgt die Ausdehnung der zweiten schwammartigen Struktur nur ca. ein Drittel der Ersten. Nach dem Ende des Passivierprozesses liegt eine ähnliche Ausgangsbedingung vor wie zu Beginn des ersten Teilprozesses. Aufgrund der geringen Porosität zum Ende der ersten porösen Schicht, sind die möglichen Anätzpunkte bereits vorgegeben. An der Oberfläche unterliegt deren Verteilung keiner solchen Einschränkung. Im Umkehrschluss wird auch die ganze Ladung, solange diese nicht zu groß ist, an diesen Stellen ausgetauscht. Durch die höher gewählte Stromdichte kommt es demnach zu einem lokalen Anstieg der Porosität, der sich in der Ausbildung der zweiten schwammartigen Struktur zeigt.

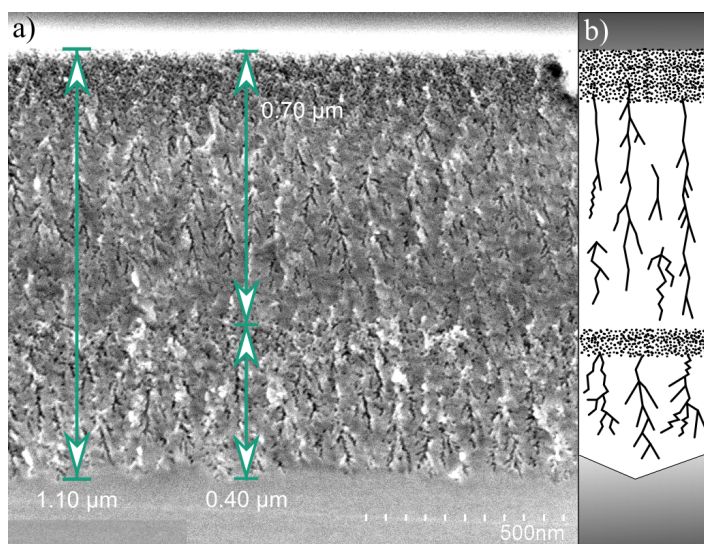


Abbildung 6.50: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem Passivierprozess sowie einem weiteren GP 2 mittels der in Tab. 6.12 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1 - 3). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Der Passivierprozess kann demnach verwendet werden, um die bereits existierende poröse Schicht vor der Einflussnahme eines nachfolgenden Prozesses zu schützen. Dabei hängt diese Schutzfunktion in hohem Maße von dem verwendeten Anschlussprozess ab. Insbesondere bei periodischer Verwendung des Passivierpulses zum Schutze der porösen Schicht kann es trotzdem zu einer Auflösung kommen. Wendet man den Passivierprozess auf die in Abb. 6.50 gezeigte Schicht an, um bspw. eine dritte verästelte Struktur zu erzeugen, so treten die aus Abb. 6.51 a) ersichtlichen Änderungen auf. Die poröse Gesamtschichtdicke vergrößert sich zwar, jedoch nur um $\approx 0.15 \mu\text{m}$. Dabei bildet sich vor der potenziell dritten verästelten Struktur keine schwammartige Struktur, sodass keine eindeutige Abgrenzung möglich ist. Die restliche ausgetauschte Ladung wird an anderen Stellen der porösen Schicht ausgetauscht. Wie im Kap. 6.2.1 wirkt der Anschlussprozess teilweise als Transformationsprozess. Die Oberfläche des Wafers ist von anderer Form und die erste verästelte poröse Struktur wurde ebenfalls teilweise transformiert. Ein Vergleich der Oberflächentopographie beider Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie, dargestellt in Abb. 6.51 a) & b), zeigt einen Anstieg der *RMS*-Rauigkeit von $\approx 1.38 \text{ nm}$ auf $\approx 7.5 \text{ nm}$. Man erkennt jedoch auf der Oberfläche stellenweise periodische Strukturen, ähnlich wie

bei der Verwendung eines GP 3 als Anschlussprozess, vgl. Abb. 6.52. Dies bekräftigt die Annahme, dass der fünfte Teilprozess für die starke Veränderung der porösen Schicht an der Grenzfläche zum Elektrolyten verantwortlich ist.

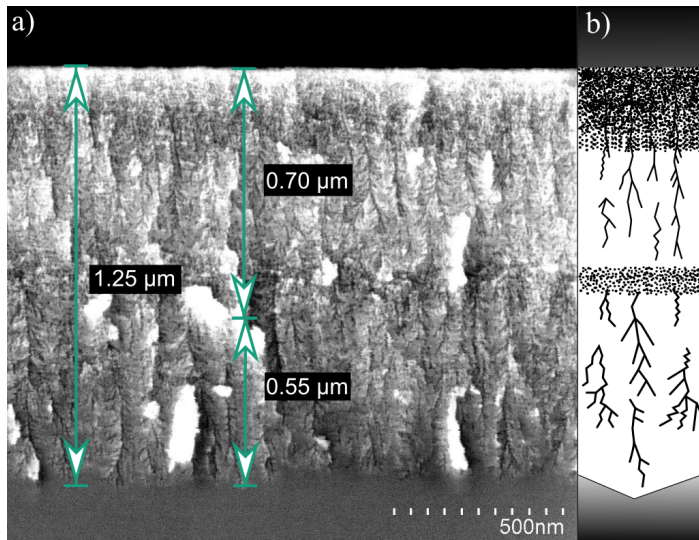


Abbildung 6.51: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht wie in Abb. 6.50 unter einer zusätzlichen Verwendung eines Passivierprozesses sowie eines weiteren GP 2 entsprechend der in Tab. 6.12 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-5). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

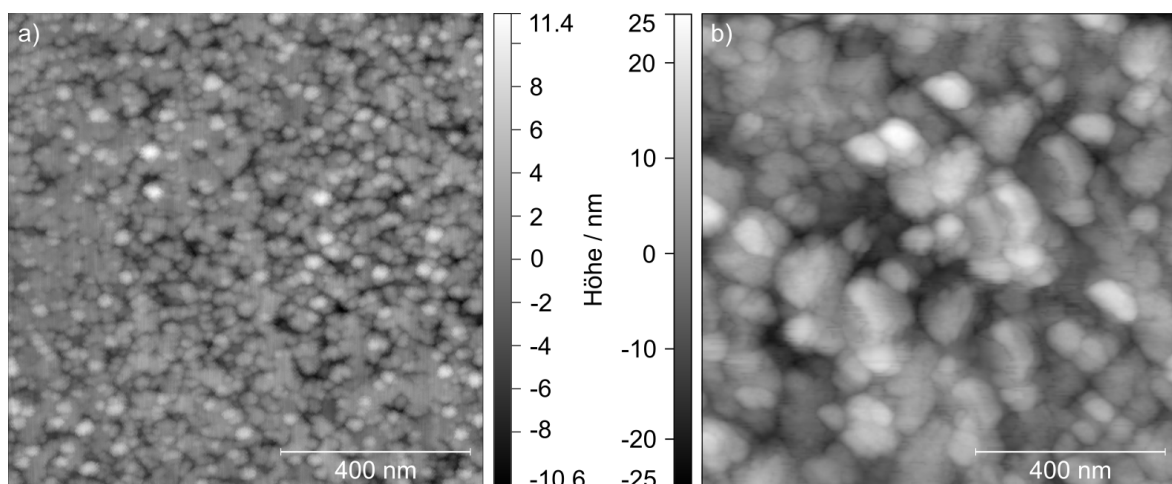


Abbildung 6.52: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche, der in Abb. 6.50 gezeigten porösen Schicht basierend auf einem Dreistufenprozesses. b) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche, der in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht basierend auf einem Fünfstufenprozess.

Betrachtet man erneut die in Abb. 6.50 gezeigte poröse Struktur, so existiert dort wie bereits erwähnt eine schwammartige Struktur zwischen den verästelten Bereichen. Diese schwammartige Struktur könnte im Zusammenhang mit dem „weniger wirksamen“ bzw. „wirkungslosen“ Passivierpuls stehen. Wird nach dem Vorliegen der unteren schwammartigen Struktur ein langer Passivierpuls angewandt, so liegt die in Abb. 6.53 a) schematisch gezeigte Situation vor. An den Grenzflächen zum Elektrolyten entsteht eine an Elektronen verarmte Zone. Zusätzlich kommt es zu einer Ansammlung der Löcher auf der Waferrückseite [165]. Wird nun erneut ein GP 2 angewandt, so wird an den Spitzen der unteren

verästelten Struktur Ladung ausgetauscht, weil sämtliche anderen Bereiche der porösen Schicht mit Wasserstoff passiviert oder innerhalb der schwammartigen Strukturen an Löchern verarmt sind, siehe Abb. 6.53 b).

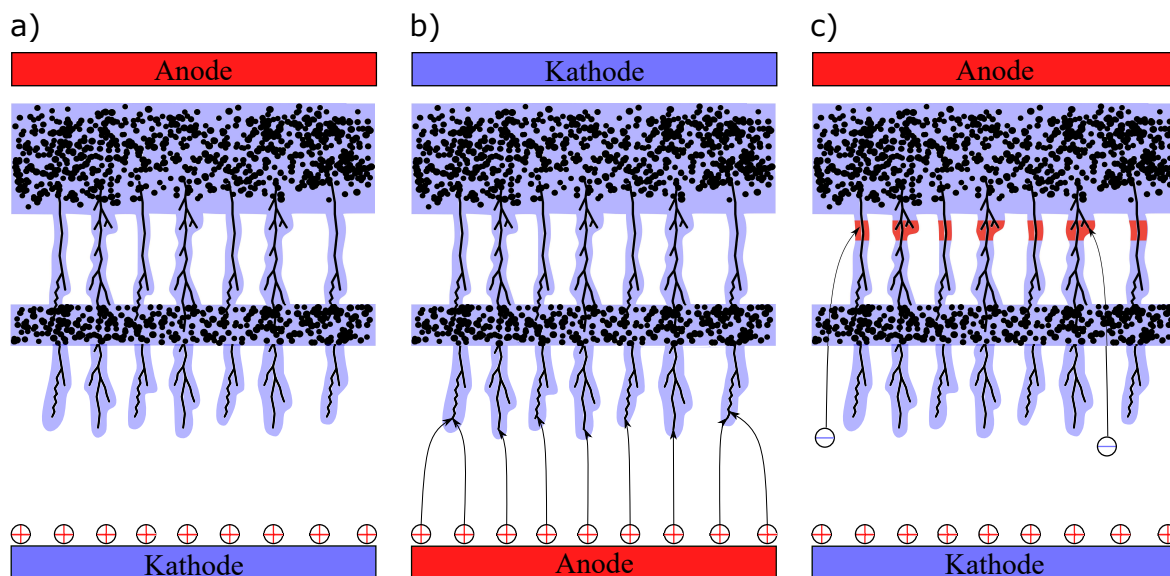


Abbildung 6.53: a) Schematische Darstellung der passivierten (hellblau) porösen Schicht bestehend aus zwei schwammartigen, sowie zwei verästelten Strukturen. b) Mit einsetzen eines Ätzpulses werden die Spitzen der verästelten Struktur geätzt. c) Hydroxid-passivierte Bereiche (rot) werden aufgrund der schwammartigen Struktur vermutlich unzureichend mit Elektronen versorgt. Mit einem roten Plus gekennzeichnete Kreise stellen Defektelektronen dar bzw. mit einem blauen Minus gekennzeichnete Kreise Elektronen.

Des Weiteren werden neben den vorhandenen Löchern zusätzlich weitere Löcher von der Waferrückseite auf die Porenspitzen fokussiert [168]. Dies führt zu einer Schichtdickenzunahme. Schreitet das Ätzgeschehen fort kommt es innerhalb der oberen verästelten Struktur zu der spontanen Bildung molekularen Wasserstoffs [27] und somit zu einer Wasserstoff-Depassivierung der Germaniumoberflächenatome innerhalb dieser Struktur. Dies geschieht zwar auch ohne die zusätzliche schwammartige poröse Schicht, jedoch ist es möglich diese Oberflächenatome erneut mit Wasserstoff zu passivieren. Die untere schwammartige Schicht scheint eine Art Barriere für die zur Wasserstoff-Passivierung notwendigen Elektronen darzustellen, vgl. Abb. 6.53 c). Mit weiterem Ätzgeschehen können demnach die Oberflächenatome der verästelten Struktur gelöst, aber unter Verwendung der genannten Passivierpulsdauer bzw. Passivierstromdichte nicht oder nur unzureichend mit Wasserstoff passiviert werden. Es kommt zu einer Zunahme der Porosität indem eine Transformation der oberen verästelten Struktur zu einer schwammartigen Struktur erfolgt. In diesem Sinne muss entweder die Ätzpulsdauer bzw. Ätzpulsstromdichte verringert oder aber die Passivierpulsdauer bzw. Passivierstromdichte erhöht werden. Die Verwendung des langen Passivierpulses erweist in diesem Fall nur einen geringen Nutzen. Im Folgenden wird auf die Verwendung eines zweiten Passivierprozesses verzichtet, da eine ausreichend große Einflussnahme auf die poröse Schicht bereits nach dem ersten Passivierprozess

erfolgen kann. Im Hinblick auf die Herstellung einer hochporösen Separationsschicht wird im Folgenden einerseits mittels eines GP 2 eine Separationsschicht generiert und andererseits erneut dessen Transformationswirkung eindeutig demonstriert. Hierzu wird mittels GP 2 und GP 1 eine Grundschrift generiert. Anschließend dient diese als Basis für einen Passivierprozess und den folgenden GP 2 mit sukzessiver Erhöhung der Stromdichten. Die Tab. 6.13 gibt einen Überblick über die insgesamt drei durchgeführten Experimente. Weiterhin unterscheiden sich die drei durchgeführten Experimente nur in den verwendeten Stromdichten und der Dauer des letzten Teilprozesses. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Prozessen zu gewährleisten, wird der steigende Ladungsaustausch durch eine sinkende Teilprozessdauer teilweise kompensiert.

Tabelle 6.13: Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundschrift (Prozessfolge 1-3). GP 4.1 - GP 4.3 beschreiben die verwendeten Parameter zur Herstellung der drei in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$j_- / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$t_{\text{ges}} / \text{min}$
1. GP 2	1.0	1.0	0.75	-0.75	30
2. GP 1	0.5	1.0	1.0	-1.0	60
3. Passivierprozess	0.0	600.0	0.0	-1.0	10
4.1 GP 2	1.0	1.0	3.0	-3.0	45
4.2 GP 2	1.0	1.0	5.0	-5.0	30
4.3 GP 2	1.0	1.0	7.0	-7.0	22

Abb. 6.54 a), c) & e) zeigen die geätzten porösen Schichten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht in Abb. 6.54 a) überwiegend von schwammartiger Form ist und eine Ausdehnung von $\approx 1.7 \mu\text{m}$ besitzt. In dem Bereich zwischen dem Elektrolytreservoir bis zu einer Tiefe von $\approx 0.6 \mu\text{m}$ sind einzelne verästelte Strukturen zu erkennen. Im Vergleich zu einem Anschlussprozess mit geringer Stromdichte ($\pm 1 \text{ mA/cm}^2$) scheint dieser Bereich deutlich hochporöser. Auch in einer Tiefe von $\approx 1.2 \mu\text{m} - 1.5 \mu\text{m}$ ist eine deutliche Porositätssteigerung feststellbar. Mit steigender Stromdichte bildet sich eindeutig eine Schicht hoher Porosität am Übergang zum ungeätzten Festkörper, siehe Abb. 6.54 c). Die Ausdehnung dieser Schicht beträgt $\approx 0.2 \mu\text{m}$. Es ist darüber hinaus eine Begrenzung dieser Schicht zu erkennen. Die Bestimmung der begrenzenden Ebenen ist nicht eindeutig festlegbar. Da jedoch jeder Hauptast einer verästelten Struktur durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt wird, handelt es sich vermutlich um eine Aneinanderreihung benachbarter $\{111\}$ -Ebenen, die sich in an verschiedenen Positionen in verschiedenen Tiefen befinden. Auch in diesem Fall scheint die ganze, bereits nach dem dritten Teilprozess existierende, poröse Struktur von dem letzten Prozess betroffen zu sein. Der Unterschied zum Anschlussprozess mit einer Stromdichte von $\pm 3 \text{ mA/cm}^2$ ist nicht eindeutig festzustellen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass auch hier die Porosität gestiegen ist. Eindeutige Indizien hierfür bringt das Resultat mit der höchsten verwendeten Stromdichte von $\pm 7 \text{ mA/cm}^2$. In Abb. 6.54 e) ist eine poröse Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von $\approx 1.85 \mu\text{m}$ abgebildet, welche eine deutlich ausgeprägtere Separationsschicht besitzt. Die Dicke der Separationsschicht

beträgt $\approx 0.4 \mu\text{m}$. In diesem Fall ist die Begrenzung eindeutiger als eine Aneinanderreihung von $\{111\}$ -Ebenen zu erkennen. Auch sind im oberen Bereich der porösen Schicht nur noch vereinzelt verästelte Zweige zu erkennen. Insofern wird anhand dieser drei Beispiele ersichtlich, wie stark sich eine Erhöhung der Stromdichte auf die gesamte bereits existierende poröse Schicht auswirkt.

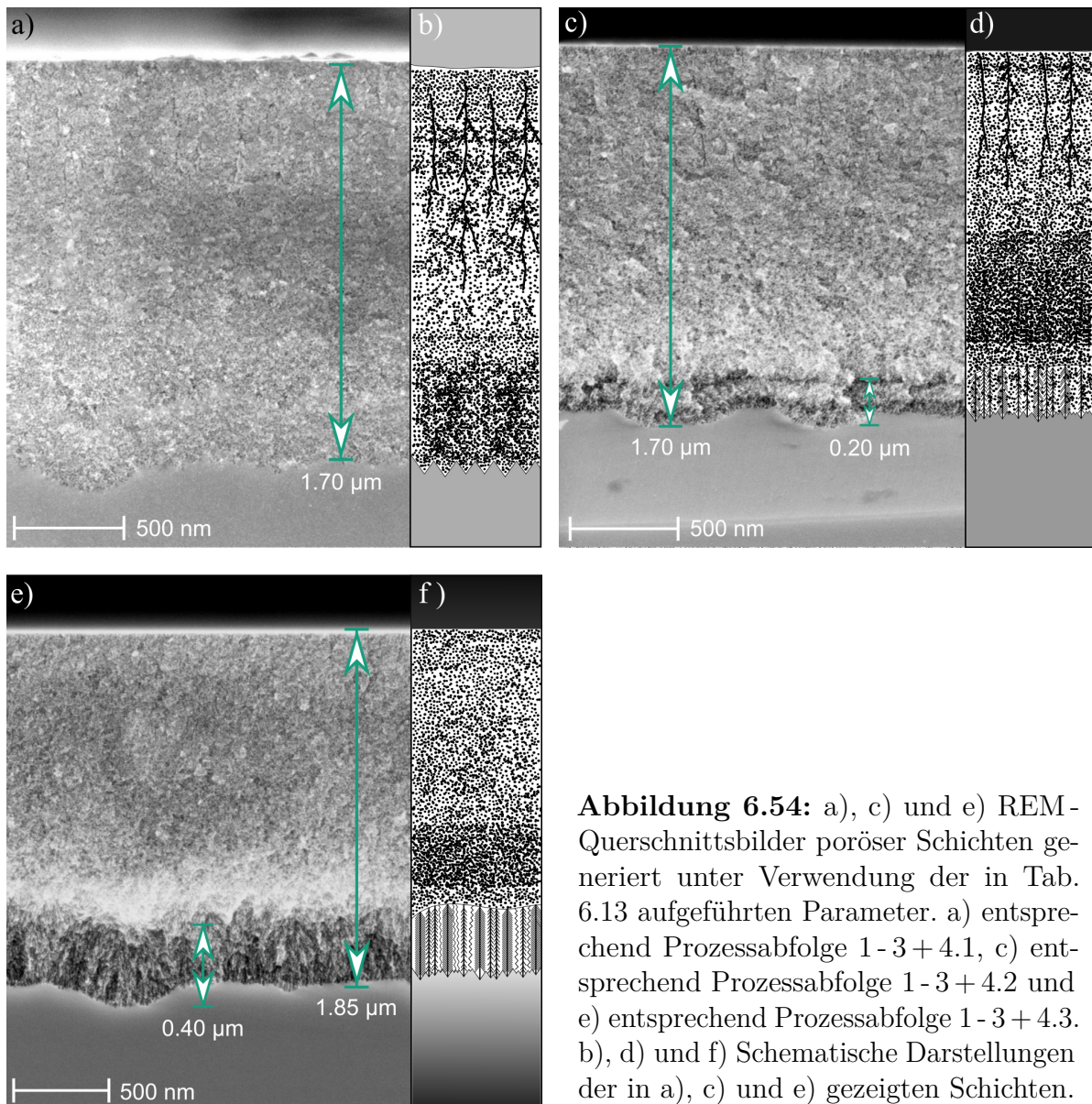


Abbildung 6.54: a), c) und e) REM-Querschnittsbilder poröser Schichten generiert unter Verwendung der in Tab. 6.13 aufgeführten Parameter. a) entsprechend Prozessabfolge 1 - 3 + 4.1, c) entsprechend Prozessabfolge 1 - 3 + 4.2 und e) entsprechend Prozessabfolge 1 - 3 + 4.3. b), d) und f) Schematische Darstellungen der in a), c) und e) gezeigten Schichten.

Der direkte Einfluss auf die elektrische Feldstärke durch die Erhöhung der Stromdichte sorgt nicht nur für ein schnelles orthogonales Ätzen, sondern auch für ein laterales. Die Konsequenz ist eine hochporöse Separationsschicht mit einer zur Waferoberfläche orthogonalen Ausdehnung von $< 0.5 \mu\text{m}$, bestehend aus deutlich zu erkennenden dicht gepackten dendritischen Strukturen. Das Ätzgeschehen kann wie folgt erklärt werden. Nachdem die Ausgangsschicht geätzt wurde, stellt der Passivierschritt eine Wasserstoff-Passivierung der Germaniumoberflächenatome sicher und so den Schutz vor Auflösung. Außerdem

führt das anschließende Ätzgeschehen an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper fort. Allerdings scheint, aufgrund des Puls dauernverhältnisses, ein Sättigungspunkt erreicht zu werden, ähnlich wie bei der Verwendung von GP 3. Zunächst steigt der Ionenverbrauch durch die erhöhte Stromdichte deutlich an, was zu einer Abnahme der Flusssäurekonzentration führt. Dies resultiert in einer Auflösung der Germaniumoberflächenatome unter Einbezug von Wassermolekülen. Nun existieren Bereiche, an denen Auflösung durch Wassermoleküle und Flusssäure stattfinden kann. Mit zunehmendem Ätzgeschehen existieren zusätzlich Hydroxid-passivierte Germaniumoberflächenatome, die nun innerhalb der bereits existierenden porösen Struktur gelöst werden können. Nachdiffundierende Flusssäuremoleküle verstärken die Auflösung der oberflächennahen Bereiche. Eine Ausbildung Oktaeder-förmiger Kavitäten findet nicht statt, da es bei zu geringem Abstand der Poren zueinander zu der Ausbildung einer Verarmungszone kommt [34]. Innerhalb dieser Zone können keine Elektronen in das Leitungsband des Germaniums aufgenommen werden. Folglich kann es in diesen Bereichen zu keiner Auflösung kommen. In so einem Fall muss ein Teil der Ladung in anderen Bereichen ausgetauscht werden.

Erzeugung einer Trennschicht mittels eines Puls dauernverhältnisses von $T_{+/-} > 1$

Dass unter der Verwendung eines Passivierprozesses direkt eine geeignete Ausgangsbedingung zur Herstellung einer Trennschicht mittels eines Prozesses mit längerer Ätz- als Passivierpulsdauer (GP 3) geschaffen werden könnte, konnte nicht bestätigt werden. Auch bei dieser günstigen Ausgangsbedingung wird die Ladung nicht vollständig über die Porenspitzen ausgetauscht. Die unter den in Tab. 6.14 angegebenen Parametern generierte poröse Schicht (Abb. 6.55) verdeutlicht, dass bei einer kürzeren Passivier- als Ätzpulsdauer die ursprünglich existierende verästelte Struktur vollständig verändert wird.

Tabelle 6.14: Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundsicht (Prozessfolge 1-3). Prozesse 4-5 beschreiben die verwendeten Parameter des auf die Grundsicht angewandten Ätzprozesses. Die resultierende poröse Schichte ist in Abb. 6.55 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	$j_+ / \frac{mA}{cm^2}$	$j_- / \frac{mA}{cm^2}$	t_{ges} / min
1. GP 2	1.0	1.0	0.75	- 0.75	120
2. GP 1	0.5	1.0	1.0	- 1.0	60
3. Passivierprozess	0.0	600.0	0.0	- 1.0	10
4 GP 3	1.0	0.5	4.0	- 4.0	35
4 Zusatzprozess	1.0	0.3	5.0	- 5.0	30

Bis zu einer Schichtdicke von $\approx 0.5 \mu m$ sind Kavitäten, mancherorts begrenzt durch {111}-Ebenen, zu erkennen. Zusätzlich existiert in einer Tiefe von $\approx 1.0 \mu m$ eine Trennschicht. Unterhalb der Trennschicht schließt eine aus dicht benachbarten Hauptstämmen bestehende poröse Struktur an. Diese ist an der Grenzfläche zum Festkörper durch

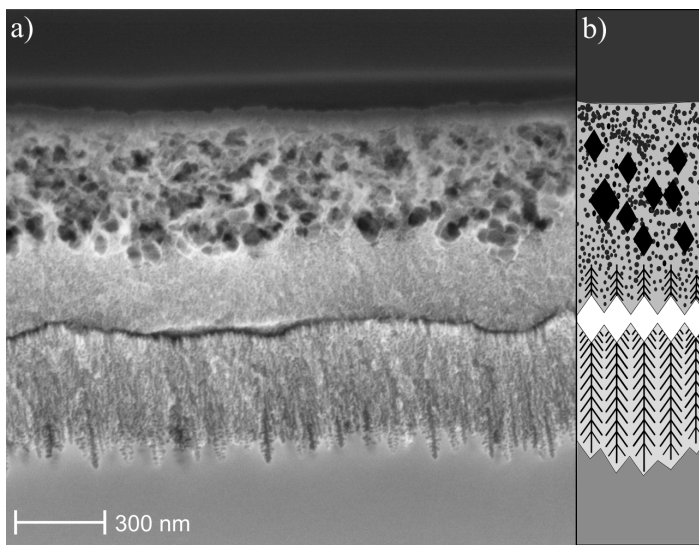


Abbildung 6.55: REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab.6.14 aufgeführten Parameter. b) schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht.

{111}-Ebenen begrenzt. Offensichtlich findet ein Großteil des Ladungsaustausch in den oberen Bereichen der porösen Schicht statt, wo demnach nicht nur ausreichend Löcher vorhanden sind, sondern die nachdiffundierenden Flusssäuremoleküle für den Ätzprozess verwendet werden. Da durch den kürzeren Passivierpuls weniger Oberflächenatome Wasserstoff-passiviert als gelöst werden können, findet die Auflösung der verästelten Struktur in besonders auffälliger Weise statt. Hierdurch zeigt sich eindeutig, dass der Ladungsaustausch in den Regionen stattfindet, die der Waferoberfläche am nächsten sind falls diese nicht innerhalb einer Verarmungszone liegen. Können diese Bereiche während des Ätzens nicht mit Wasserstoff-passiviert werden, setzt eine „Ätzkaskade“ ein. Nach jedem Ätzpuls existieren mehr Hydroxid-passivierte Oberflächenatome als mittels eines gleichlangen oder kürzeren Passivierpuls mit Wasserstoff passiviert werden könnten. Gleichzeitig wird die Auflösung gestoppt nachdem eine Separationsschicht entsteht. Der Ladungsaustausch findet an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper statt und es kommt zur Entstehung einer Dendrit-ähnlichen porösen Schicht bestehend aus benachbarten Hauptstämmen. Die eintretende Vereinzelung der Hauptstämme ist ein Indiz für die einsetzende Entstehung der nächsten Separationsschicht, welche vermutlich aus größeren Oktaeder-ähnlichen Kavitäten bestehen wird.

Erzeugung einer Trennschicht mittels eines Pulsdauernverhältnisses von $T_{+/-} < 1$

Die vorangegangenen Experimente haben gezeigt, dass im Hinblick auf die Herstellung einer den Anforderungen an einen Hochtemperaturprozess genügenden Trennschicht, insbesondere die Dauer des Passivierpulses von entscheidender Bedeutung ist, bzw. ist der Ätzpuls so zu wählen, dass er zeitmäßig kürzer als der Passivierpuls ist. Die Erhöhung der Stromdichte bei gleich langer Ätz- sowie Passivierpulsdauer hat nicht nur eine lokale Porositätssteigerung initiiert, sondern auch andere Bereiche der porösen Gesamtschicht verändert. Dies wurde als ein Hinweis auf eine sinkende Flusssäurekonzentration an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper gedeutet. Es kommt überall dort zu einer

Steigerung der Porosität, wo Flusssäuremoleküle aus dem Elektrolytreservoir nachdiffundieren und ausreichend Löcher zur Verfügung gestellt werden, um Oberflächenatome ablösen zu können. Andererseits wird es, wie bereits zuvor erwähnt, zu einer spontanen Bildung molekularen Wasserstoffs kommen und so ebenfalls zu einer Verlagerung des Ätzgeschehens. Beide Fälle können durch die Wahl eines längeren Passivier- als Ätzpulses verhindert bzw. verringert werden. Einerseits können hierdurch wieder Flusssäuremoleküle an die Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper diffundieren und andererseits auch mehr Germaniumoberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden, falls diese außerhalb einer Verarmungszone liegen. Schließlich zeigt Abb. 6.56 a) das Resultat unter Einhaltung der oben genannten Kriterien. Auf eine Grundsicht, basierend auf einem GP 2 und GP 1 sowie einem Passivierprozess, wird ein GP 1 angewandt. Dabei wird eine Stromdichte für den Ätz- bzw. Passivierpuls von $\pm 4 \text{ mA/cm}^2$ verwendet, siehe Prozessfolge 1-4 in Tab. 6.15. Die Basisschicht mit einer totalen Ausdehnung von $\approx 1.55 \mu\text{m}$ besteht aus einer ausgeprägten verästelten Struktur und geht in eine niedrigporöse schwammartige Struktur über. Anschließend beginnt eine Region mit deutlich erhöhter Porosität. Eine beginnende Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen ist aufgrund der Cluster-ähnlichen Verteilung der porösen „Nester“ deutlich zu erkennen. Diese Cluster haben eine Ausdehnung von $\approx 0.60 \mu\text{m}$. Tatsächlich bestätigt dieses Experiment, dass die Einflussnahme auf die gesamte Schicht mittels einer kleineren Ätzpulsdauer als der Passivierpulsdauer gesteuert werden kann und diese in Abhängigkeit des Pulsdauernverhältnisses auf zwei Zonen wirken kann. Dementsprechend kann die Auflösung der oberflächennahen porösen Struktur verhindert werden, indem die nachdiffundierenden Flusssäuremoleküle am Ablösen der bereits existierenden porösen Schicht gehindert werden.

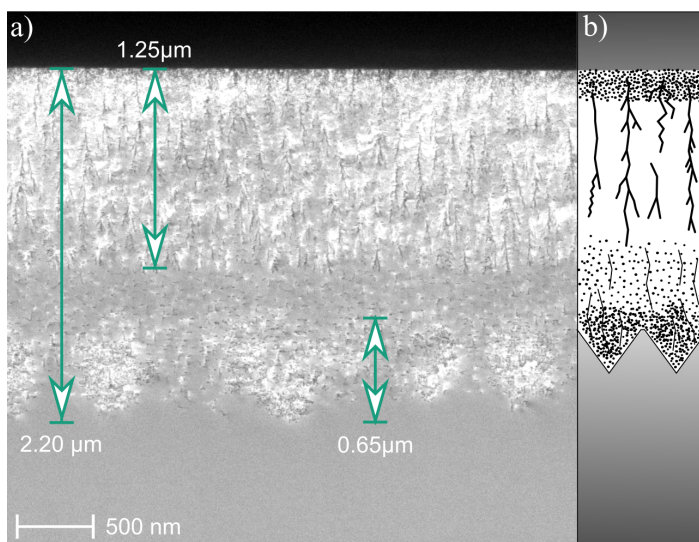


Abbildung 6.56: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab. 6.15 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-4.1). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Um den potenziell möglichen Bereich bei der Erzeugung einer Trennschicht, welcher auch die Basisschicht unverändert lässt einzugrenzen, wird ein zusätzlicher Prozess benutzt. Auf die selbe Basisschicht wie zuvor wird ein Anschlussprozess angewandt, dessen Ätz- bzw. Passivierpulsdauer $t_+ = 0.8 \text{ s}$ und $t_- = 1.0 \text{ s}$ beträgt. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte wird zu $j_+ = |j_-| = 7 \text{ mA/cm}^2$ gewählt. Der Prozessablauf ist mittels der Prozessabfolge 1-3 + 4.2 in Tab. 6.15 zusammengefasst. Die Grundsicht ist

Tabelle 6.15: Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundschrift (Prozessfolge 1-3). Prozesse 4.1 & 4.2 beschreiben die verwendeten Parameter des auf die Grundschrift angewandten Ätzprozesses. Die resultierenden porösen Schichten sind in Abb. 6.56 bzw. Abb. 6.57 gezeigt.

Prozessart	t_+ / s	t_- / s	j_+ / $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	j_- / $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	t_{ges} / min
1. GP 2	1.0	1.0	0.75	-0.75	120
2. GP 1	0.5	1.0	1.0	-1.0	60
3. Passivierprozess	0.0	600.0	0.0	-1.0	10
4.1 GP 1	0.5	1.0	4.0	-4.0	35
4.2 Zusatzprozess	0.7	1.0	5.0	-5.0	30

wie zuvor fast vollständig erhalten geblieben. Die Trennschicht ist stärker ausgeprägt als zuvor und hat eine Ausdehnung von bis zu $0.65 \mu\text{m}$. Die einzelnen Porositätscluster sind größtenteils vereinigt, jedoch existieren auch nicht porosifizierte Regionen zwischen den Clustern. Eine Begrenzung zum ungeätzten Festkörper durch $\{111\}$ -Ebenen ist weiterhin vorhanden. An einzelnen Stellen ist zu erkennen, dass die niederporöse Schicht unterhalb der verästelten Struktur transformiert wird. Ein deutliches Anzeichen dafür, dass Ätzpulsdauern oberhalb von 0.7 s zu einer steigenden Transformation bis hin zur vollständigen Umwandlung der Basisschicht mit Ausweitung der Prozessdauer führen werden.

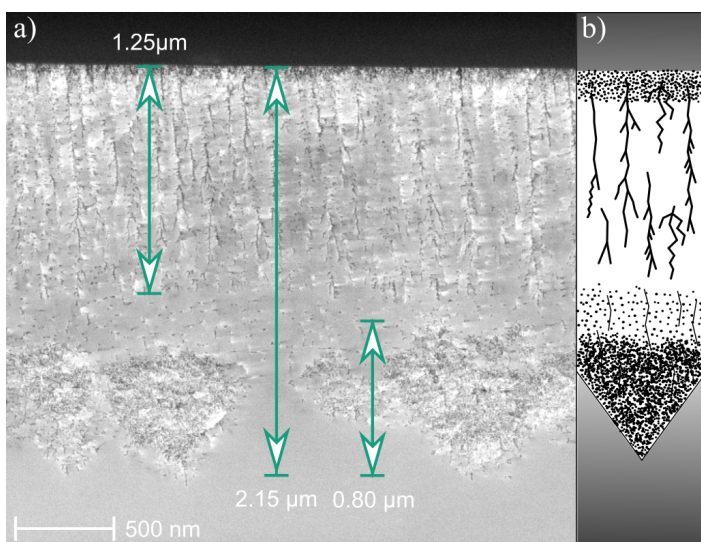


Abbildung 6.57: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab. 6.15 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-3 + 4.2). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

6.2.4 Diskussion - Drei- & Mehrstufige Ätzprozesse

Die Erkenntnisse aus Kap. 6.2.1 (Zweistufige Ätzprozesse) haben aufgezeigt, dass Anschlussprozesse mit längerer Passivierpulsdauer als der Ätzpulsdauer dazu verwendet werden können, um die bereits existierende poröse Schicht quasi unbeeinflusst zu lassen. Allerdings konnte auf diese Weise keine Porositätssteigerung im Sinne der Motivation (Kap. 1) erzielt werden. Bezieht man weitere Erkenntnisse, wie bspw. die spontane Entstehung molekularen Wasserstoffs und die damit einhergehende Wasserstoff-Depassivierung der Germaniumoberflächenatome während der Versuchsdauer in die weiteren Überlegungen mit ein, so erscheint es als unabdingbar einen Prozess anzuwenden, welcher eine möglichst homogene Wasserstoff-Passivierung ermöglicht. Die wichtigste Anforderung an eine bereits existierende poröse Schicht ist folglich das Vorhandensein von Elektronen, um die Wasserstoff-Passivierung zu ermöglichen.

Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels lag demnach darauf, einerseits den Passivierprozess einzuführen bzw. auf verästelte Strukturen anzuwenden und andererseits die Grenzen der Schichterhaltung durch eine Variation der Parameter der anschließenden Ätzprozesse zu ermitteln.

Die verästelte Struktur wurde aufgrund der vorteilhaften Anordnung ihrer Poren als Ausgangsstruktur sämtlicher in diesem Kapitel durchgeführter Experimente verwendet. Auf diese Weise konnte davon ausgegangen werden, dass die Anwendung eines Passivierprozesses zur Wasserstoff-Passivierung von Germaniumoberflächenatomen führen wird. Zunächst wurde untersucht ob es durch die Anwendung eines Passivierprozesses möglich ist eine verästelte poröse Struktur unterhalb der bereits existierenden verästelten Struktur herzustellen. Es hat sich gezeigt, dass dies gelingen kann und somit durch die Verwendung des Passivierprozesses eine ähnliche Ausgangsbedingung für Anschlussprozesse geschaffen werden kann, wie dies zu Beginn eines Experiments an der nicht porosifizierten Waferoberfläche der Fall ist. Allerdings hat sich ebenfalls gezeigt, dass eine weitere Anwendung des Passivierprozesses mit anschließend durchgeführtem Ätzprozess nicht erneut zu einer deutlich abgrenzbaren dritten verästelten Struktur geführt hat. Es konnte stattdessen bei gleichzeitiger Zunahme der porösen Gesamtschichtdicke eine beginnende Transformation der bereits existierenden porösen Schicht beobachtet werden. Insbesondere die an der Waferoberfläche existierende schwammartige Struktur zeigte eine Vergrößerung durch die Transformation der angrenzenden verästelten Struktur. Besonders auffallend war jedoch die Transformation der ersten verästelten Struktur und nicht der Zweiten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Modell aufgestellt, welches annimmt, dass die zur Wasserstoff-Passivierung notwendigen Elektronen an der Diffusion durch eine schwammartige Struktur gehindert bzw. verlangsamt werden.

Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass es bei der sukzessiven Anwendung von Ätzprozessen mit erhöhten Ätzstrom- sowie Passivierstromdichten nach bereits vorhandener verästelter Struktur und Anwendung des Passivierprozesses, neben der Entstehung hochporöser Trennschichten auch zu der vollständigen Transformation der bereits existierenden verästelten Struktur kommt. insbesondere konnte dies bei Verwendung gleich langer Ätzpuls- sowie Passivierpulsdauern beobachtet werden ($t_+ = t_- = 1 \text{ s}$; $j_+ = |j_-| = (3-7) \text{ mA/cm}^2$).

Auf Basis der so erlangten Erkenntnisse wurde die Ätzpulsdauer im Vergleich zu der Passivierpulsdauer verkürzt. In diesem Sinne wurde dadurch sichergestellt, dass es nicht zu einem Überschuss an Hydroxid-passivierten Oberflächenatomen kommt und es weiterhin nicht zu der Entstehung einer schwammartigen und innerhalb einer Verarmungszone liegenden porösen Struktur kommt. Die auf diese Weise hergestellten porösen Schichten zeigten eindeutig, dass der Schutz einer verästelten Struktur bei gleichzeitiger Herstellung einer hochporösen Separationsschicht möglich ist. Insbesondere muss nach Anwendung des Passivierprozesses sichergestellt werden, dass die hochporöse Schicht am Übergang zum ungeätzten Festkörper entsteht. So kann während eines längeren Passivier- als Ätzpulses sichergestellt werden, dass innerhalb der verästelten Struktur Wasserstoff-depassivierte Oberflächenatome erneut mit Wasserstoff passiviert werden und gleichzeitig konzentriert sich der Ladungsaustausch während des Ätzpulses auf die sich in der Verarmungszonen befindende schwammartige Struktur.

An dieser Stelle sind die Untersuchungen jedoch noch nicht abgeschlossen. Eine sich andeutende Begrenzung der hochporösen schwammartigen Struktur zum ungeätzten Festkörper durch $\{111\}$ -Ebenen stellt ein Hindernis für die notwendige lateral zur Waferoberfläche stattfindende Diffusion dar. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob bspw. durch die Aufteilung des Anschlussprozesses in Teilprozesse mit angepassten Parametern dieser Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen entgegengewirkt werden kann.

7 Tempern poröser Germaniumschichten

Es wurde bereits in der Einleitung erwähnt, dass eine der potenziell wichtigsten Anwendungen getemperter poröser Germaniumschichten, deren Nutzung als wiederverwendbare Wachstumsvorlage für die III-V-Epitaxie ist. Damit sowohl eine geschlossene Wachstumsvorlage als auch die Ablösbarkeit gegeben sind, bedarf es eines Hochtemperaturprozesses, um die Atome der porösen Schicht teilweise umzuordnen [83]. Im Idealfall ordnen sich ausreichend Atome durch die ihnen zur Verfügung gestellte thermische Energie derart an, dass ein ideales Porenvolumen zu Porenoberfläche Verhältnis entsteht. In Abhängigkeit der zugrunde liegenden porösen Ausgangsschicht variieren die so entstehenden Schichten zum Teil enorm. In [35, 189] wurden bereits poröse Germaniumschichten unterschiedlicher Strukturen annealt. Insbesondere in [36] wurden einlagige poröse Schichten in Abhängigkeit der Annealingdauer und Temperatur untersucht. Um zu gewährleisten, dass Oberflächenatome ihre Plätze verlassen können, wird einerseits eine Temperatur benötigt, die notwendig ist um einen Diffusionsvorgang zu ermöglichen und andererseits eine Wasserstoff- oder Argon-Atmosphäre benötigt [83]. In dieser Hinsicht ist eine sauerstoffhaltige Atmosphäre besonders hinderlich, da die so entstehenden Germaniumoxide offene Oberflächenbindungen sättigen und somit einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Porenoberfläche bzw. des Porenvolumens entgegenwirken. Dies wurde insbesondere bei Experimenten mit Silicium unter Verwendung verschiedener Atmosphären bestätigt [83]. Unter Verwendung einer Argonatmosphäre konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden, wie unter Verwendung einer Wasserstoffatmosphäre. Jedoch wurden größere Rauigkeitswerte der Oberfläche nach den Hochtemperaturprozessen gemessen [83]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Hochtemperaturprozesse finden ausschließlich unter einer Wasserstoffatmosphäre bei konstantem H_2 -Fluss statt. Aufgrund des geringen Feuchtigkeitsgrades wird eine Freisetzung von Sauerstoffatomen aus den Wassermolekülen minimiert. Weiterhin wird vor den Hochtemperaturprozessen die Reaktorkammer für 30 min mit Stickstoff und anschließend für mindestens 10 min mit Wasserstoff gespült. Die nachfolgenden Unterkapitel geben einen Überblick über das Verhalten poröser Germaniumschichten beim Tempern unter Verwendung von Temperaturen zwischen 700°C - 800°C . Hierzu werden ausgewählte und insbesondere mehrlagige Schichten, wie in Kap. 6.2.3 vorgestellt, verwendet. Es wird auf die Entwicklung der Porenform bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Prozesszeit eingegangen werden. Insbesondere poröse Schichten mit starken Porositätsgradienten ermöglichen es Aussagen über die Diffusionsvorgänge anhand der Porenentwicklung zu machen. Ähnlich wie in [36] lassen sich anhand der logarithmischen Normalverteilung des Porendurchmessers bzw. der Porenflächen Aussagen über die Entwicklung der Schichten machen. Die Abfolge verschieden poröser Schichten erleichtert es, nachzuvollziehen wie die Atome diffundieren bzw. wie deren Diffusion beeinflusst werden kann.

7.1 Temperaturabhängiges Tempern

Ein direktes Wachstum heteropolarer Strukturen auf der porösen Oberfläche würde mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Vielzahl an Korngrenzen und Versetzungen führen [90, 190]. Die so epitaktisch aufgewachsenen Schichten hätten eine zu geringe Qualität um z. B. in Solarzellen eingesetzt zu werden [129]. Es besteht zwar die Möglichkeit Germanium-Pufferschichten aufzuwachsen, um einen „sanften“ Übergang zu schaffen, jedoch stellen insbesondere in diesem Fall die sogenannten „Threading Dislocations“ eine besondere Herausforderung dar. Dabei handelt es sich um Versetzungen die sich von der Grenzfläche, in diesem Fall die Germaniumwaferoberfläche, bspw. entlang der $\{111\}$ -Ebenen bis zur Oberfläche ausbreiten und an ihrer Ausbreitung nicht gehindert werden können [38]. Des Weiteren könnte die als Separationsschicht vorgesehene Region, aufgrund der noch zahlreichen Verbindungsstellen zum Festkörper, ein Ablösen der Germaniumschicht und der darauf aufgewachsenen Schichten nicht sicherstellen.

Für das temperaturabhängige Annealing werden poröse Germaniumschichten mit stark unterschiedlichen Strukturen verwendet. Einerseits poröse Schichten hergestellt mittels einstufiger Ätzprozesse und andererseits hergestellt mittels mehrstufiger Ätzprozesse. Dazu zählen poröse Schichten, die aus schwammartigen und verästelten Strukturen bestehen. Poröse Schichten, die eher einem Kontinuum aus schwammartigen Strukturen, gefolgt von diskreten hochporösen Separationsschichten ähneln, werden ebenfalls untersucht werden.

Das Annealing der Proben findet in einem CVD-Reaktor statt, dessen schematischer Aufbau in Kap. 4.5.2 Abb. 4.8 gezeigt ist. Das Annealing folgt zunächst einer Rampe von 100 K/min bis die gewünschte Versuchstemperatur erreicht wird. Anschließend beginnt die tatsächliche Versuchszeit, welche bei der Durchführung der Annealingexperimente angegeben wird.

Es hat sich in Kap. 6 gezeigt, dass sich poröse Schichten bereits während des Ätzvorgangs vom Festkörper ablösen können. Insbesondere im Hinblick auf die Anforderungen an eine geschlossene Oberfläche nach einem Hochtemperaturprozess muss die Porosität so gering wie möglich gewählt werden. Annealingexperimente an porösen Germaniumschichten die dieses Kriterium nicht erfüllen, haben gezeigt, dass die Oberfläche keinen planaren Gleichgewichtszustand einnehmen kann. Abb. 7.1 a) zeigt eine poröse Schicht, bestehend aus einer schwammartigen Struktur, welche diesen Sachverhalt untermauern soll. Der Porositätsverlauf einer ähnlichen porösen Schicht ist in Kap. 5.3 Abb. 5.13 c) gezeigt. Die maximale Porosität beträgt bis zu 45 % und nimmt ihr Maximum dementsprechend an der Oberfläche an und sinkt mit zunehmender Schichttiefe. Abb. 7.1 b) zeigt die in Abb. 7.1 a) aufgeführte und bei 800 °C für 30 min getemperte poröse Schicht.

Es ist zu erkennen, dass die entstehende Schicht keine planare Oberfläche besitzt. Die Anzahl der Poren nimmt an der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper zu. Dies konnte bereits im Porositätsverlauf einer geätzten porösen Schicht festgestellt werden, vgl. Abb. 6.13. Dieses Diffusionsverhalten ist auf den Porositätsgradienten zurückzuführen und wird bei der Untersuchung mehrlageriger poröser Schichten näher besprochen. Die getemperte Schicht entspricht demnach genau den gegenteiligen Ansprüchen an eine

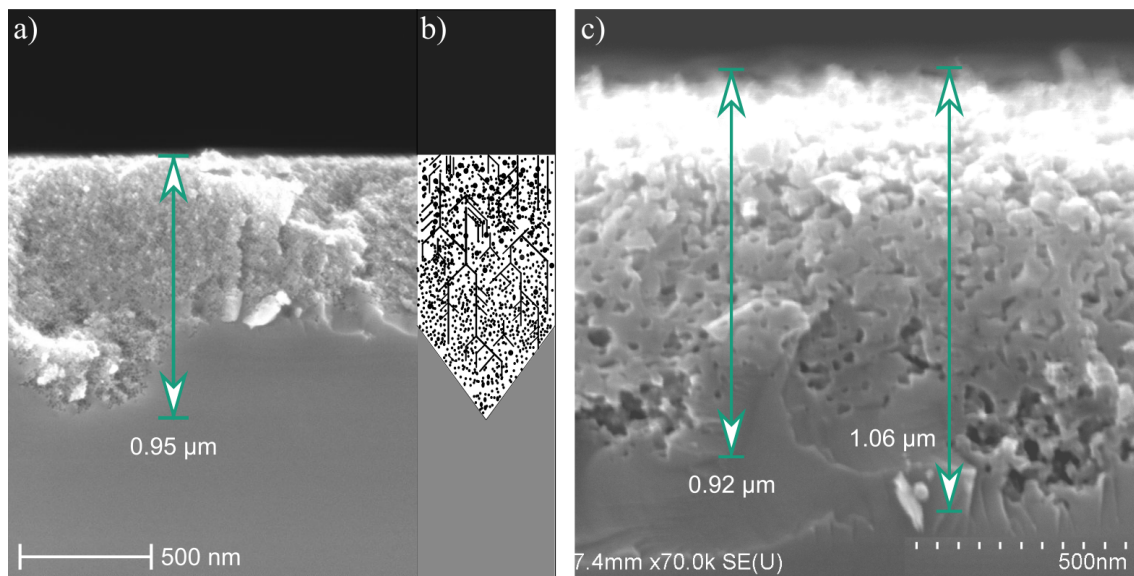


Abbildung 7.1: a) REM-Querschnittsbild einer schwammartigen porösen Struktur generiert unter Verwendung der Pulsdauern von $t_+ = 0.8\text{ s}$ und $t_- = 1\text{ s}$ bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120\text{ min}$. Die Absolutwerte der Ätz- bzw. Passivierstromdichte betragen $j_+ = |j_-| = 2\text{ mA/cm}^2$. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten und bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht.

ablösbare Epitaxievorlage. Jedoch ist ebenfalls zu erkennen, dass eine schwammartige Struktur als eine initial zu ätzende Schicht geeignet ist, sofern ihre Porosität nicht zu hoch ist. Dementsprechend werden in diesem Kapitel hochporöse schwammartige Schichten als potenzielle Separationsschichten betrachtet und niedrigporöse schwammartige Strukturen als potenzielle Epitaxieschichten. Weiterhin hat sich bei der Herstellung niedrigporöser Strukturen im Germanium gezeigt, dass die verästelte Struktur ebenfalls eine Form der niedrigporösen Struktur darstellen kann. Insofern muss davon ausgegangen werden, dass diese Struktur wesentlicher Bestandteil einer mehrlagigen porösen Schicht sein muss und insbesondere auch direkt die erste Schicht bilden sollte. Die Entwicklung einer verästelten porösen Struktur während eines Hochtemperaturschritts wird mittels der in Abb. 7.2 a) gezeigten und bereits in Kap. 6.1.4 Abb. 6.22 g) vorgestellten porösen Schicht demonstriert. Betrachtet man hierzu zusätzlich den in Kap. 5.3 Abb. 5.11 a) gezeigten Porositätsverlauf für eine ähnliche poröse Schicht, so besitzt eine verästelte Struktur Porositäten im Bereich von 0 %- 20 %. Dies sollte im Gegensatz zu einer hochporösen schwammartigen Struktur in einer hinreichend dichten Schicht nach einem Hochtemperaturprozess resultieren. Bei einer Annealingtemperatur von 800 °C für 30 min entsteht die in Abb. 7.2 b) gezeigte poröse Schicht.

In der resultierenden getemperten porösen Schicht sind Poren zu erkennen, die ehemals den Hauptstämmen der verästelten Struktur zugeordnet werden konnten. Der Durchmesser dieser Poren beträgt bis zu 50 nm und ist größer als in der porösen Ausgangsschicht ($\approx 10\text{ nm}$). Dies ist auf die Diffusion der Atome in Richtung der Seitenzweige zurück-

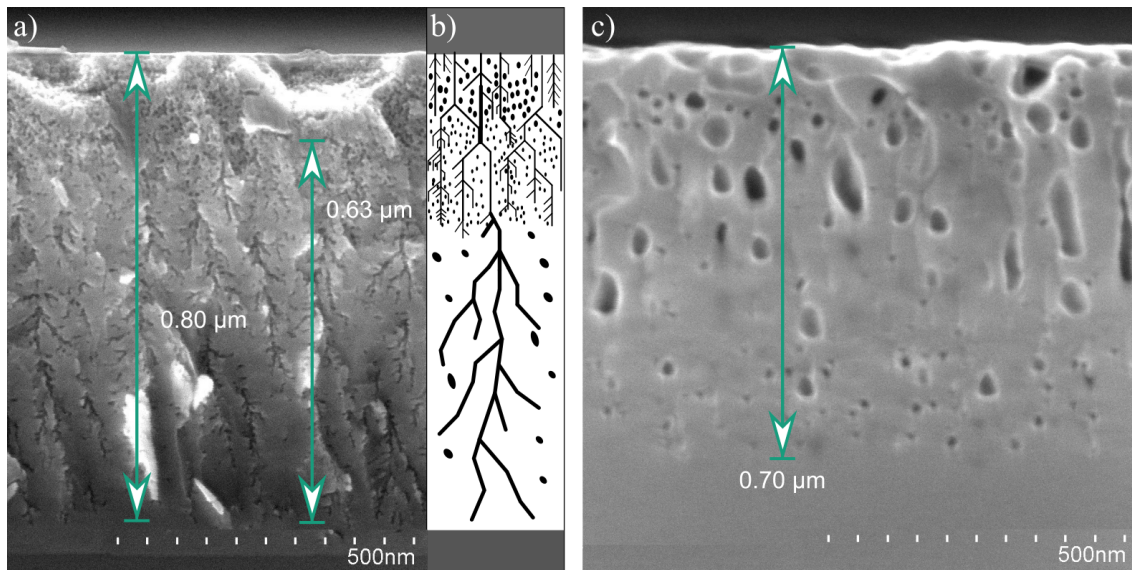


Abbildung 7.2: a) REM-Querschnittsbild einer überwiegend verästelten porösen Struktur generiert unter Verwendung der Pulsdauern von $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Absolutwerte der Ätz- bzw. Passivierstromdichte betragen $j_+ = |j_-| = 0.75$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten und bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht.

zuführen. Jene werden zu einem Bestandteil eines (kristallinen) Festkörpers innerhalb der Seitenzweige und „füllen“ die Seitenzweige auf, bis diese nicht mehr vorhanden sind. Gleichzeitig fehlen die Atome dann im Mantel des Hauptstammes, sodass dessen Durchmesser steigt. Der obere Teil der entstandenen Schicht ist ähnlich dem zuvor vorgestellten Annealingresultat und ist auf die hochporöse schwammartige Struktur zurückzuführen. Der untere Teil der getemperten porösen Schicht zeigt jedoch eine sehr dichte Struktur mit einzeln verteilten Poren ohne signifikante Ausdehnung orthogonal zur Waferoberfläche. Eine derartige Struktur wäre aufgrund ihrer Dichte als Epitaxievorlage vielversprechend. Auf der Basis dieser Erkenntnisse, soll die Wechselwirkung dieser Schichtarten durch Hochtemperaturprozesse untersucht werden. Hierfür werden mehrlagige poröse Ausgangsschichten getempert, die aus einer Abfolge von verästelten und / oder schwammartigen porösen Strukturen bestehen. Die gesamte poröse Schicht soll aus bis zu vier porösen Teilschichten bestehen. Die Übergänge einzelner Teilschichten können hierbei teilweise nicht eindeutig diskret sein. Insgesamt werden drei Fälle untersucht.

1. Entsprechend Abb. 7.3 a) wird die Wirkung zweier niedrigporöser verästelter Strukturen (B & D) auf eine dazwischen liegende schwammartige poröse Struktur (C) untersucht. Schicht A kann in diesem Fall entweder Bestandteil von Schicht B sein oder aber auch von schwammartiger Form sein. Im Folgenden wird dieser Schichtstapel als „Typ I“ bezeichnet.
2. Entsprechend Abb. 7.3 b) wird auf eine niedrigporöse verästelte Struktur am Übergang zum ungeätzten Festkörper verzichtet. Stattdessen wird die Dicke der veräs-

telten Struktur B vergrößert. Die Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper bildet die hochporöse schwammartige Struktur C. Schicht A kann in diesem Fall ebenfalls entweder Bestandteil von Schicht B sein oder aber auch von schwammartiger Form sein. Im Folgenden wird dieser Schichtstapel als „Typ II“ bezeichnet.

- Entsprechend Abb. 7.3 c) wird als oberste Schicht eine Mischform aus verästelter und schwammartiger Struktur verwendet (A), gefolgt von einer schwammartigen Struktur B. Daran schließt eine hochporöse schwammartige Struktur C an. Die Grenzfläche bildet eine niedrigporöse schwammartige Struktur D. Im Folgenden wird dieser Schichtstapel als „Typ III“ bezeichnet.

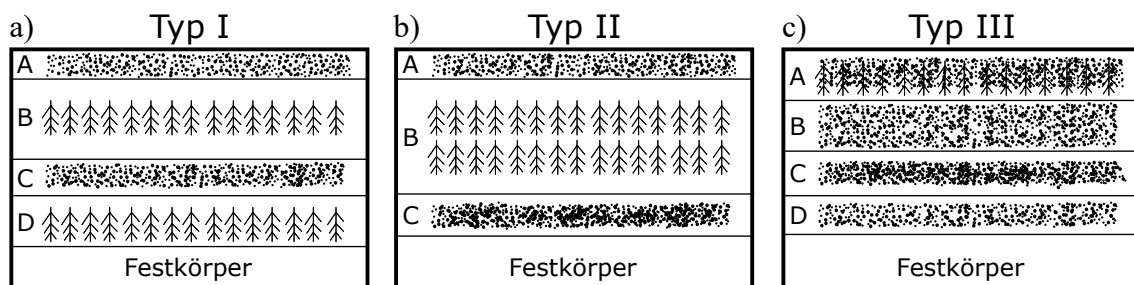


Abbildung 7.3: a) - c) Schematische Darstellung von drei Arten poröser Schichtstapel (Typ I-III) bestehend aus bis zu vier Teilschichten A-D, verwendet für die in Kap. 7 durchgeführten Hochtemperaturprozesse.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ I bei 700 °C

Beginnend mit dem ersten Fall handelt es sich um eine ähnliche poröse Ausgangsschicht, wie bereits in Kap. 6.2.3 diskutiert, sowie in Abb. 6.51 gezeigt. Beispielhaft wird anhand Abb. 7.4 die für eine Annealingtemperatur von 800 °C verwendete Ausgangsschicht gezeigt. Beginnend an der Oberfläche mit einer schwammartigen Struktur A gefolgt von einer

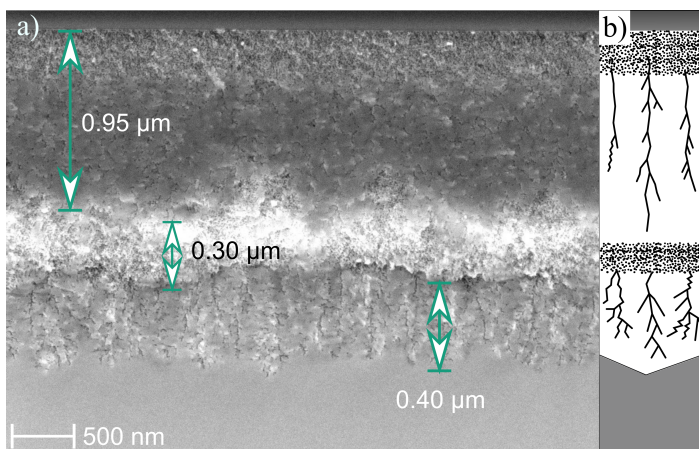


Abbildung 7.4: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 a). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

verästelten Struktur B. Die dritte Schicht C ist ebenfalls von schwammartiger Form

gefolgt von der vierten und letzten Schicht D verästelter Form. Für eine Annealingtemperatur von $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Dicke der verästelten Teilschicht B zu $\approx 0.9\text{ }\mu\text{m}$ sowie die Dicke der verästelten Teilschicht D zu $\approx 0.6\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Da die Bestimmung der Porosität in Abhängigkeit der Schichtdicke von $150\text{ }\mu\text{m}$ dicken Germaniumwafern mittels FIB-SEM außerordentlich schwierig ist, siehe Kap. 5.3, wird in diesem Fall das REM-Querschnittsbild als Basis für die Bestimmung genutzt. Zur Identifizierung der Poren wird die Software *Dragonfly*TM verwendet indem ein passender Schwellwert (Threshold) gewählt wird um die Poren vom Festkörper zu unterscheiden. Des Weiteren kann diese Methode nur für den 1. Fall angewendet werden, da im 2. und 3. Fall die Wahl des Schwellwerts zur Unterscheidung von Festkörper und Pore nicht sinnvoll möglich ist. Die ermittelten Porositäten für die porösen Teilschichten ergeben sich für A & C $\approx 10\%$ - 45% und B & D $\approx 1\%$ - 10% . Die bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min getemperte Schicht entsprechend einer solchen vierlagigen porösen Ausgangsschicht ist in Abb. 7.5 a) gezeigt.

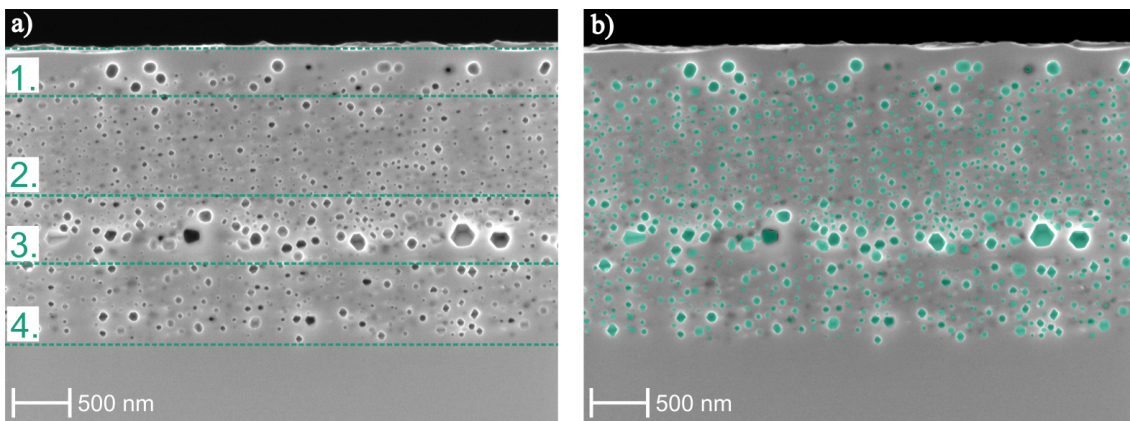


Abbildung 7.5: a) REM-Querschnittsbild einer bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-4 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.

Im Folgenden wird bei der Einteilung der porösen Teilschichten im getemperten Zustand von Regionen gesprochen. Die resultierende poröse Schicht kann entsprechend Abb. 7.5 a) in vier Regionen eingeteilt werden (1-4), deren Ursprung den vier porösen Teilschichten der Ausgangsschicht zugeordnet werden kann. Jedoch ist der Bereich der Poren durch eine ca. 100 nm dicke und vollständig geschlossene Schicht ohne Poren von der Waferoberfläche getrennt. Die erste Region (1.) zeigt Poren, deren maximaler Durchmesser bis zu 120 nm beträgt. Einige Poren zeigen deutliche Anzeichen einer Facettierung und nehmen die Form von Oktaeder-ähnlichen Sphären (3D) an. Die zweite Region (2.) besteht aus einer deutlich höheren Anzahl an Poren, deren maximaler Durchmesser $\approx 80\text{ nm}$ beträgt. Aufgrund der verästelten Ausgangsform können die entstandenen Poren eindeutig dem Hauptstamm, sowie den Seitenzweigen zugeordnet werden. Allerdings ist zu erkennen, dass die Poren der Seitenzweige nicht mehr entlang der $\{111\}$ Ebenen angeordnet sind, sondern einen deutlich kleineren Winkel in Bezug zur $\{100\}$ -Ebene einnehmen. Die dritte Region (3.) ähnelt der ersten in ihrer Form, da diese als Ausgangsschicht ebenfalls

einer schwammartigen Struktur zugeordnet werden kann. Ihre Ausdehnung ist entsprechend der Ausgangsschicht kleiner. Die vierte und unterste Region (4.) ist ähnlich wie die Zweite, jedoch kleiner in der Ausdehnung und besitzt weniger Poren aufgrund der geringeren Anzahl an verästelten Zweigen im Vergleich zu der Zweiten. Um weitere Rückschlüsse zum Verhalten der Diffusionsvorgänge während der Annealingversuche zu erhalten, werden die Poren mittels der Software *Dragonfly*TM detektiert, indem ein passender Schwellwert gewählt wird. Kann kein passender Schwellwert gefunden werden, müssen Poren teilweise manuell markiert werden. Die auf diese Weise detektierten Poren sind in Abb. 7.5 b) farblich gekennzeichnet. Die Verteilungen der Poren für die gesamte, sowie für jede Teilschicht werden in Abhängigkeit des maximalen Feret - Durchmessers sowie der Porenfläche durchgeführt. Da die Poren teilweise eine Facettierung zeigen sowie auch asymmetrisch sind, existiert kein Durchmesser der die Ausdehnung einheitlich beschreiben kann. In diesem Fall wird u. a. der maximale Feret - Durchmesser zu deren Charakterisierung verwendet. Dieser ist definiert als der längste Abstand zweier sich auf dem Rand eines Objekts befindlicher Punkte unter einem beliebigen Winkel, vgl. Kap. 4.4 bzw. Gl. 4.9. Betrachtet man nur die Porenfläche, so können aus den Verteilungen Rückschlüsse auf den unter der verwendeten Annealingtemperatur erreichten Gleichgewichtszustand gezogen werden. Besitzt die poröse Ausgangsschicht jedoch verschieden poröse Teilschichten, sodass Diffusion zwischen diesen erfolgen kann, so können die Wachstumsgeschwindigkeiten der Poren richtungsabhängig sein. Demnach können nur unter der Betrachtung der Porenfläche keine Rückschlüsse auf die Symmetrie der Poren gemacht werden. Betrachtet man allerdings beide Parameter, so ist es möglich den Einfluss der benachbarten porösen Teilschichten zu bestimmen, indem die Änderung der Schiefen (vgl. Gl. 4.11), sowie der Maxima beider Verteilungen betrachtet werden. So können Poren zwar einen großen maximalen Feret - Durchmesser besitzen, deren Fläche muss aber nicht notwendigerweise groß sein bspw. im Vergleich zu einer kreisförmigen Pore gleichen Durchmessers. Diese Sachlage würde nur auf Poren runder Form zutreffen, sodass die Schiefe beider Verteilungen gleich wäre. Die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser kann demnach als Indiz für die Richtung der Diffusion dienen. Abb. 7.6 a) zeigt die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser aller detektierten Poren der in Abb. 7.5 gezeigten Schicht. Bei der Verteilung handelt es sich um eine logarithmische Normalverteilung [150] mit einer Klassengröße von 10 nm. Die Klassengröße wurde im Hinblick auf die Auflösung der verwendeten REM - Querschnittsbilder gewählt. Üblicherweise entspricht 1 Pixel 3 nm - 6 nm. Die Auswertung der Fitfunktion ergibt das Maximum der Verteilung bei einem maximalen Feret - Durchmesser von ≈ 29.0 nm. Die Verteilung der Porenflächen, gezeigt in Abb. 7.6 b), folgt ebenfalls einer logarithmischen Normalverteilung und besitzt eine Klassengröße von $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Das Maximum der Fitfunktion ergibt einen Wert von $\approx 0.29 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Die Verteilung der Porenflächen ist mit einer Schiefe von $\gamma_m \approx 5.45$ deutlich rechtsschiefer als die Verteilung der Durchmesser mit $\gamma_m \approx 2.06$. Dies ist eindeutig auf die verschiedenen Formen der Poren zurückzuführen. So existieren bspw. Oktaeder - förmige Poren und abgestumpfte Oktaeder - förmige Poren. Bei gleichen maximalen Feret - Durchmessern haben abgestumpfte Poren eine kleinere Fläche und unterscheiden sich dementsprechend in der Flächenverteilung voneinander. Die Form hängt insbesondere von der Anzahl und Größe der sie umgebenden Nachbarporen ab. Dieser Sachverhalt wird sich insbesondere bei der Betrachtung der Verteilungen von

Region 2 und 4 deutlich zeigen. Eine Auflistung aller wichtiger Werte der logarithmischen Normalverteilungen für die ganze poröse Schicht und die Regionen 1 - 4 einzeln, ist in Tab. 7.1 gegeben.

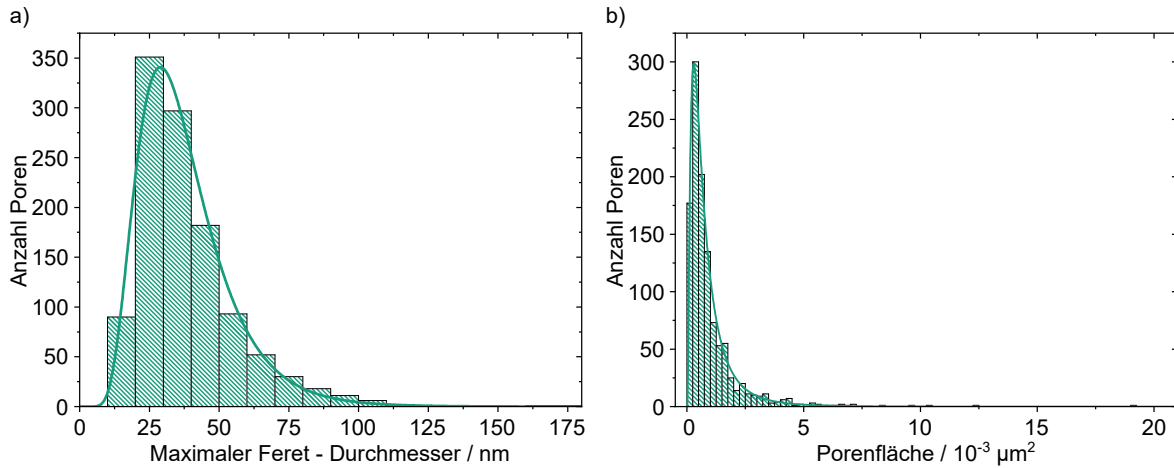


Abbildung 7.6: a) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser aller detektierten Poren der in Abb. 7.5 gezeigten Schicht. Die Klassengröße beträgt 10 nm. b) Verteilung der Porenflächen aller detektierten Poren der in Abb. 7.5 gezeigten Schicht. Die Klassengröße beträgt $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Wichtige Parameter erhalten aus den Fitfunktionen aller logarithmischer Normalverteilungen der in Abb. 7.5 gezeigten Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht bzgl. der detektierten Poren. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 4 sind mit R1 - R4 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	29.0 nm	37.96 nm	25.05 nm	2.06
A_{all}	$0.29 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.98 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.21 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	5.46
d_{F_R1}	25.8 nm	41.61 nm	25.05 nm	1.25
A_{R1}	$0.16 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.33 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.24 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	2.00
d_{F_R2}	27.9 nm	33.10 nm	18.95 nm	0.83
A_{R2}	$0.30 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.65 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.36 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	1.59
d_{F_R3}	34.9 nm	47.14 nm	33.29 nm	1.99
A_{R3}	$0.45 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.56 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.57 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	4.82
d_{F_R4}	32.7 nm	40.03 nm	33.29 nm	1.22
A_{R4}	$0.42 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.06 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.48 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	2.35

Um genauere Informationen bzgl. der zwei ähnlichen Regionen 1 und 3 zu erhalten, ist die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser der detektierten Poren, sowie die Verteilung der Porenflächen in Abb. 7.7 a) - d) dargestellt. Abb. 7.7 a) zeigt, dass insbesondere ein Teil

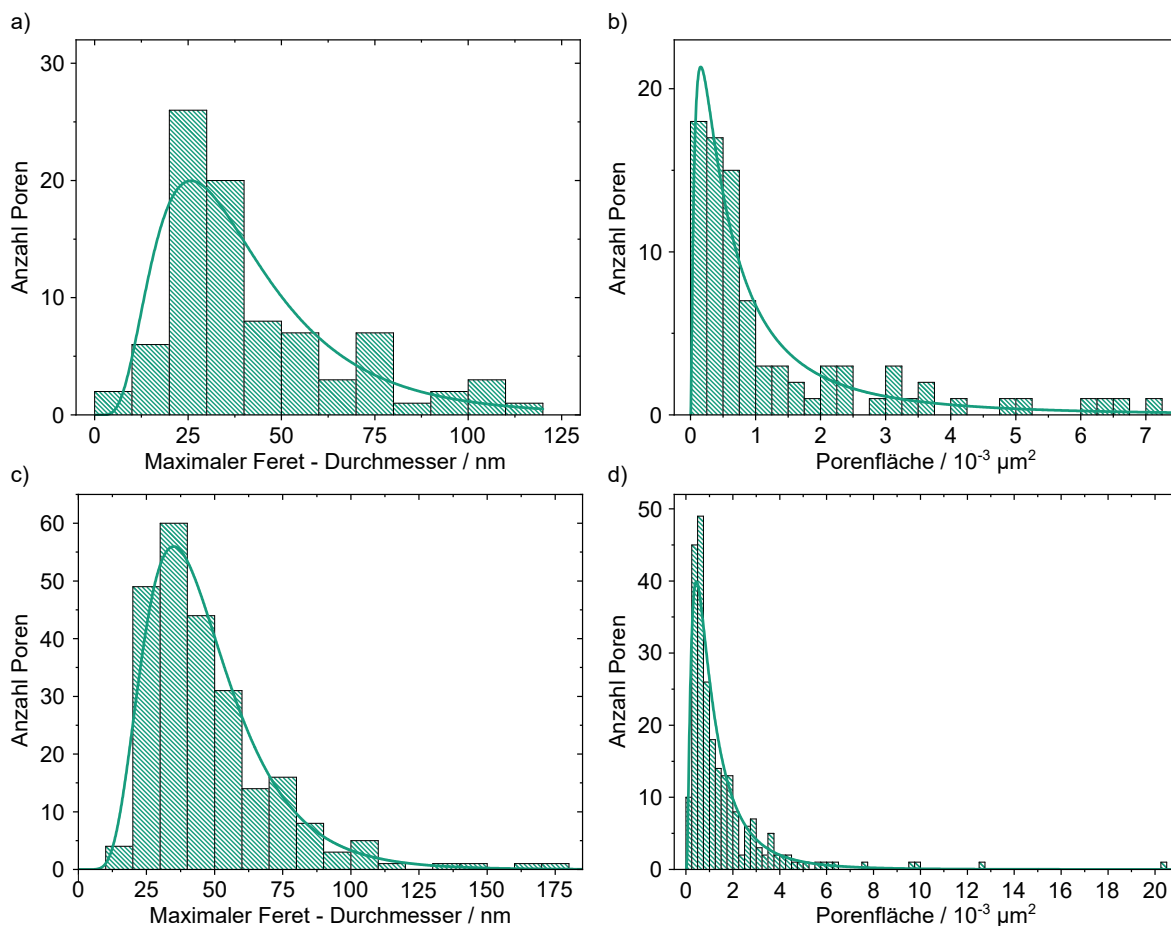


Abbildung 7.7: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

der Poren mit maximalem Durchmesser > 60 nm außerhalb der Fitfunktion liegt. Dieser Bereich verdeutlicht, dass es in dieser Region zu einer starken Separation der einzelnen Poren gekommen ist und diese nur noch durch eine starke Verlängerung der Prozessdauer oder Steigerung der Temperatur eine signifikante Veränderung erfahren werden. Die Abstände sind zu groß, als dass es bei der verwendeten Temperatur noch zu einer ausreichenden Diffusion von Atomen kommen kann. Insbesondere die vollständig geschlossene Schicht oberhalb der ersten Region sorgt für eine insgesamt große Abweichung von der Fitfunktion. Zu Beginn des Temperns sorgt der Konzentrationsgradient für die Diffusion von Atomen in Richtung der Oberfläche. Die Gesamtzahl der offenen Bindungen ist bei einer angeätzten Oberfläche größer als die Summe der offenen Bindungen einer geschlossenen

Oberfläche. Sobald dieser Konzentrationsgradient minimiert wurde, kann es vorkommen, dass die Abstände der in Region 1 verbliebenen Poren zu groß für eine Diffusion sind. In diesem Fall wird das Minimum der GIBBS-Energie bereits erreicht und es findet keine Veränderung der Porenform und -verteilung mit zunehmender Prozessdauer statt. Ist der Abstand der Poren zueinander kleiner, sodass die Wahrscheinlichkeit für die Diffusion höher ist und die Poren zusätzlich unterschiedliche Volumina besitzen, dann findet weiterhin Diffusion statt. Die Verteilung zeigt auch, dass es zu einer starken Diskrepanz der Porenanzahl bei Durchmessern zwischen 40 nm - 70 nm und der Fitfunktion kommt. Gleichzeitig liegt die Anzahl der Poren mit Durchmessern von 20 nm - 40 nm überhalb der Fitfunktion, sowie für fast alle Klassengrößen überhalb eines Porendurchmessers von 70 nm. Ein Indiz dafür, dass die verbliebenen Poren nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt sind, sondern Ansammlungen von Poren an verschiedenen Orten vorhanden sind. Die größere Schiefe der in Abb. 7.7 b) gezeigten Verteilung der Porenflächen bestätigt das Vorhandensein verschiedenartiger Poren in dieser Schicht. Ein Teil der Poren mit verschiedenen mittleren Durchmessern weist die selben Porenflächen auf. Allgemein ausgedrückt lassen sich in jeder Klassengröße Poren verschiedener Form finden. Sodass bei der Betrachtung der Verteilung der Porenflächen eine Verlagerung des Maximums der Verteilung zu kleineren Flächen erfolgt, als es bei einer Verteilung kugelsymmetrischer Poren der Fall wäre. Daraus folgt, dass die Facettierung einen erheblichen Einfluss auf die Verteilungen der Porenflächen hat. In dieser Hinsicht führt eine Verkleinerung der Pore durch die Bildung von bspw. $\{100\}$ -Ebenen nicht notwendigerweise zu einer Verkleinerung des Feret-Durchmessers, wohl aber zu einer Verkleinerung der Porenfläche. Je größer die Schiefe wird, desto mehr nicht kugelsymmetrische Poren sind vorhanden. Demnach wachsen oder lösen sich bestimmte Ebenen schneller auf als andere. Dies ist insbesondere kein Widerspruch zu dem vorliegenden Kristallsystem, sondern eine Eigenschaft des vorliegenden Gitters im Bezug auf die Anzahl der Bindungen verschiedener Ebenen. Abhängig von der Anzahl der Bindungen eines Oberflächenatoms Bedarf es unterschiedlicher Energien um, es zu lösen.

Bei der Betrachtung der Verteilungen der maximalen Feret-Durchmesser für die dritte Region, fallen deutliche Unterschiede auf, vgl. Abb. 7.7 c). Das Maximum der Fitfunktion der maximalen Feret-Durchmesser liegt bei ≈ 35 nm und mit einem Mittelwert von ≈ 47 nm sind die Poren dieser Region auch die größten der gesamten porösen Schicht. Die Verteilung der Porenflächen ist in Abb. 7.7 d) dargestellt und folgt ebenfalls einer logarithmischen Normalverteilung. Mit einer Rechtsschiefe von ≈ 4.8 besitzt diese Region den höchsten Wert aller Regionen. Damit geht, wie schon in der ersten Region, eine sehr unsymmetrische Porenform einher. Die Besonderheit dieser Region liegt in ihrer Position innerhalb der gesamten porösen Schicht. Sie ist zwischen zwei niedriger porösen Regionen eingebettet. Somit findet vermutlich der Massentransport aus dieser Region zusätzlich in Region 2 und 4 statt. Dafür spricht insbesondere ein dichter Bereich am Übergang zu Region 4, welcher fast vollständig porenfrei ist. Allerdings ist der Konzentrationsgradient nicht so anisotrop wie bei Region 1, sodass es neben einer Diffusion von Atomen in Region 2 und 4 auch zu einer Diffusion innerhalb der Region 2 kommt. Außerdem ordnen sich einige Poren im Dreier- bzw. Vierer-Verbund an. Die Vereinigung von Poren einer solchen Agglomeration könnte demnach ebenfalls stattfinden. Dabei handelt es sich um

benachbarte Poren, die sich teilweise unter dem Winkel, den die (111)-Ebene mit der (100)-Ebene einnehmen, annähern.

Die Regionen 2 und 4 hingegen enthalten deutlich mehr Poren als die anderen beiden Regionen. Jenes zeigen die Verteilungen in Abb. 7.8. Betrachtet man die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser der Poren in der zweiten Region, siehe Abb. 7.8 a), so fällt auf, dass das Maximum der Fitfunktion bei ≈ 28 nm liegt und damit den zweitkleinsten Wert aller Regionen besitzt. Betrachtet man weiterhin den Modus der Verteilung mit einem

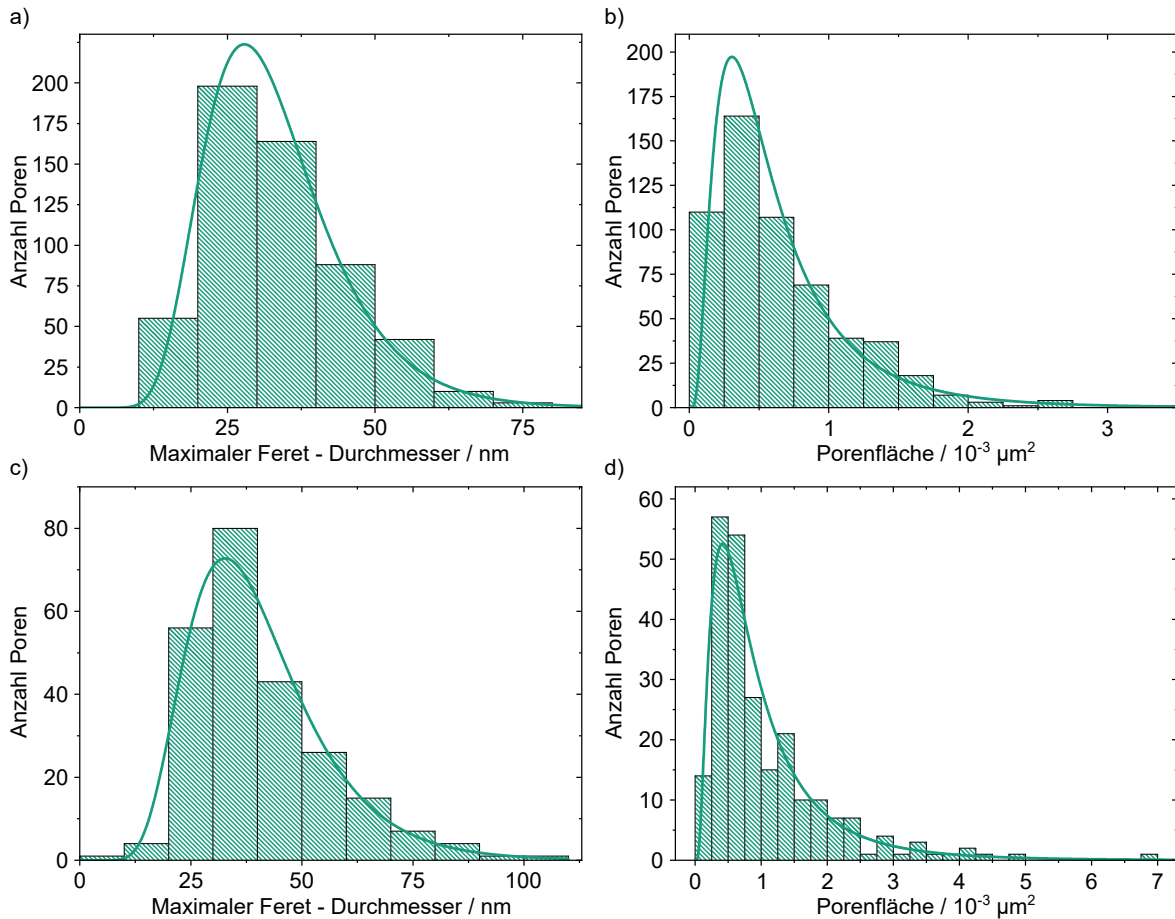


Abbildung 7.8: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 2 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 4 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0,25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Verteilung Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

Wert von ≈ 19 nm ist dieser der kleinste aller vier Regionen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Ausgangsschicht nicht nur eine geringe Porosität aufweist, sondern die Verästelung zu einer Nahordnung, evtl. sogar zu einer Fernordnung der Poren führt. So könnte der Konzentrationsgradient an verschiedenen Stellen isotrop sein und die Nettodiffusion benachbarter Poren gegen 0 konvergieren. Es stellt sich demnach ein bei dieser Temperatur

gegebenes Gleichgewicht ein, ohne die Entstehung von Poren deren Durchmesser jenseits von 100 nm liegt. Diese gleichmäßigere Verteilung der Poren wird anhand der Verteilung der Porenflächen ebenfalls verstärkt. Eine Schiefe von $\gamma_m \approx 1.6$ untermauert den höheren symmetrischen Grad der Porenform im Vergleich zu den anderen Regionen. So zeigt sich auch die Auswirkung der geringeren Anzahl an Stämmen und Zweigen in der Region vier der Ausgangsschicht beim Tempern. Es ergibt sich ein größeres Maximum der Fitfunktion bei der Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser im Vergleich zur zweiten Region und der Modus verdoppelt sich beinahe. Aus der ebenfalls größeren Schiefe der Verteilung der Porenflächen von $\gamma_m \approx 2.4$, lässt sich eine stärkere Nettodiffusion durch die schlechtere Nahordnung ableiten. Betrachtet man erneut die poröse Ausgangsschicht, so folgt aus dem größeren Abstand der Hauptstämme zueinander auch ein größerer Abstand der Äste eines Stamms zu den Ästen eines Nachbarstamms. Durch die größere Dicke des Hauptstamms im Vergleich zu den Ästen, entstehen entlang desselben auch größere Poren. Sobald die Poren, entstanden aus den Ästen eines Hauptstamms, eine kritische Distanz zu den Astporen der Nachbarstämme unterschreiten, spielen diese nur noch eine untergeordnete Rolle bei der Betrachtung des Konzentrationsgradienten unter Verwendung der gegebenen Annealingtemperatur. Demnach findet zwischen diesen benachbarten Astporen eine geringe Diffusion statt. Stattdessen existiert nur ein lokaler Konzentrationsgradient in Richtung der Hauptstammyporen, sodass diese als „Atomspender“ für die kleineren Astporen dienen. Somit kommt es, obwohl die Region 4 der porösen Ausgangsschicht die kleinste Porosität besitzt, aufgrund der fehlenden Nahordnung zu einer größeren Anzahl von Poren mit Flächen von $> 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ I bei 800 °C

Die Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800 °C ermöglicht es Rückschlüsse auf die geänderte Dynamik der „Porenreifung“ bei steigenden Temperaturen. Abb. 7.9 zeigt das Resultat der bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten und in Abb. 7.4 gezeigten porösen Ausgangsschicht. Es ist ein deutlicher Unterschied zu der Annealingtemperatur von 700 °C zu erkennen. Die Schicht wird entsprechend Abb. 7.9 a) in drei Regionen eingeteilt. Es existiert demnach eine Region weniger als zuvor. Dies ist darin begründet, dass auch die ehemals existierende Region 2, vgl. Abb. 7.5 a), durch Vergrößerung ihrer Poren nun ununterscheidbar von der ehemaligen Region 1 geworden ist. Somit sind die bei 700 °C existierenden Regionen 1 und 2 bei 800 °C Annealingtemperatur als eine Schicht ähnlicher Poren zusammengefasst. Insgesamt ähneln sich Region 1 und Region 3 deutlich. Region 2 unterscheidet sich durch die signifikant größeren Poren und entspricht der bei 700 °C getemperten Region 3. Ein weiterer großer Unterschied ist eine deutlich geringere Facettierung in den Regionen 1 und 3. In der Region 2 ist diese weiterhin vorhanden und hängt offensichtlich mit der Größe der Poren zusammen. Dieser Zusammenhang wird im Laufe dieses Kapitels auf die verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeiten der Gitterebenen zurückgeführt werden können.

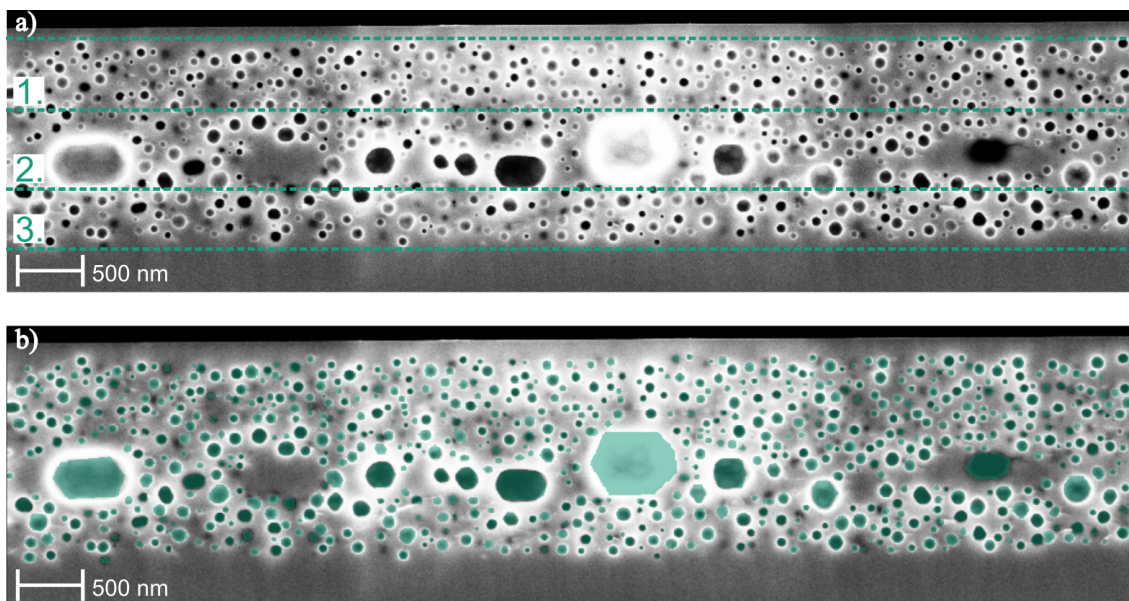


Abbildung 7.9: a) REM-Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe, wobei sich Region 1 und 3 ähneln. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.

Eine Betrachtung der in Abb. 7.10 a) dargestellten Verteilung der maximalen Feret-Durchmesser für alle detektierten und in Abb. 7.10 b) gezeigten Poren, zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums der Fitfunktion zu einem Wert von ≈ 58 nm. Aus den in Tab. 7.2 aufgeführten Werten, lässt sich ebenfalls deuten, dass der Modus mit $\bar{x}_M \approx 48$

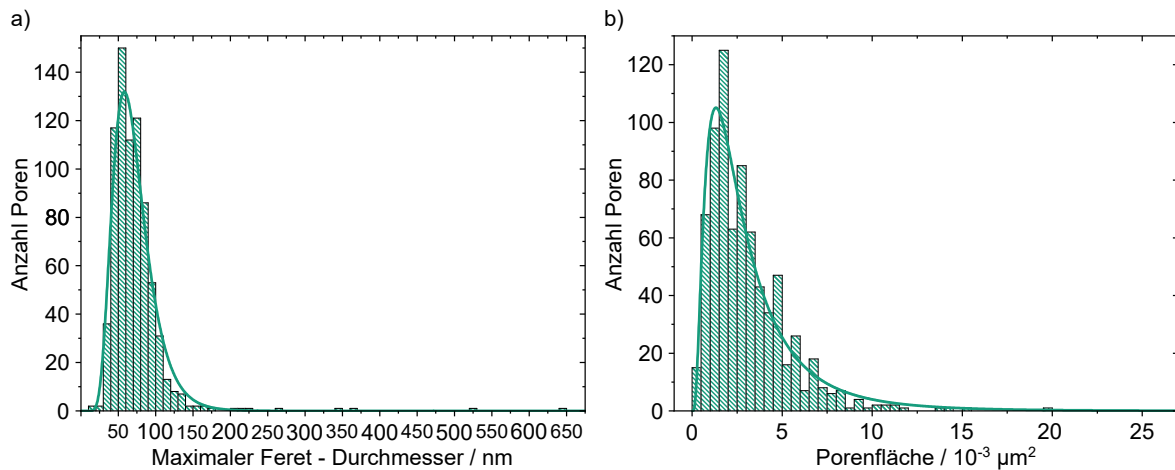


Abbildung 7.10: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die Gesamtzahl aller in Abb. 7.9 a) detektierter Poren. Die Klassen-größe für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt.

Tabelle 7.2: Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.9 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1-4 sind mit R1-R4 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	58.16 nm	71.84 nm	47.99 nm	7.45
A_{all}	$1.30 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$3.83 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.72 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	17.16
d_{F_R1}	57.13 nm	63.85 nm	47.99 nm	0.20
A_{R1}	$1.45 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$2.53 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.59 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	0.81
d_{F_R2}	54.65 nm	79.38 nm	47.99 nm	5.42
A_{R2}	$6.78 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$5.7 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.72 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	9.73
d_{F_R3}	59.73 nm	72.49 nm	44.33 nm	0.46
A_{R2}	$1.35 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$3.41 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.06 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	1.26

größer geworden ist. Des Weiteren ist die Verteilung durch das Vorhandensein von sehr großen Poren ($d > 200$ nm) mit einer Schiefe von $\gamma_m \approx 48$ stark rechtsschief. Dies ist eindeutig der Einfluss der Region 2, welcher sich auch auf die Verteilung der Porenflächen auswirkt. Insgesamt besitzen die Poren größere Flächen als bei einer Annealingtemperatur von 700 °C und bei einer Schiefe von $\gamma_m \approx 17$ hat eine starke Diffusion innerhalb der Schicht stattgefunden. Bei der Einzelbetrachtung der Verteilungen für die Region 1 und 3 bestätigt sich die stärkere Diffusion innerhalb dieser Schichten, siehe Abb. 7.11. Das Maximum der Fitfunktionen der maximalen Feret - Durchmesser liegt bei ≈ 57 nm für Region 1 und bei ≈ 60 nm für Region 3. Insbesondere die Werte für die Schiefen der Verteilungen

der Porenflächen mit $\gamma_m \approx 0.8$ für Region 1, sowie $\gamma_m \approx 1.3$ für Region 3 zeigen, dass die Nahordnung der porösen Ausgangsschicht entscheidend für die Annäherung an eine Gleichverteilung ist. Abweichungen von einer kugelförmigen Form sind demnach insbesondere auf die Grenzflächen zu der Region 2 zurückzuführen. Wobei Region 3 nicht nur durch die geringere Nahordnung mehr Facettierung zeigt, sondern auch stärker von der Region 2 beeinflusst wird als Region 1. Evtl. hängt dies mit der Nähe von Region 3 zum ungeätzteten Festkörper zusammen, sodass ein Massentransport von Region 2 über Region 3 in Richtung Festkörper stattfinden kann. Dadurch könnte es zu einer Reduzierung der Dicke der getemperten Schicht im Vergleich zu der Ausgangsschicht kommen.

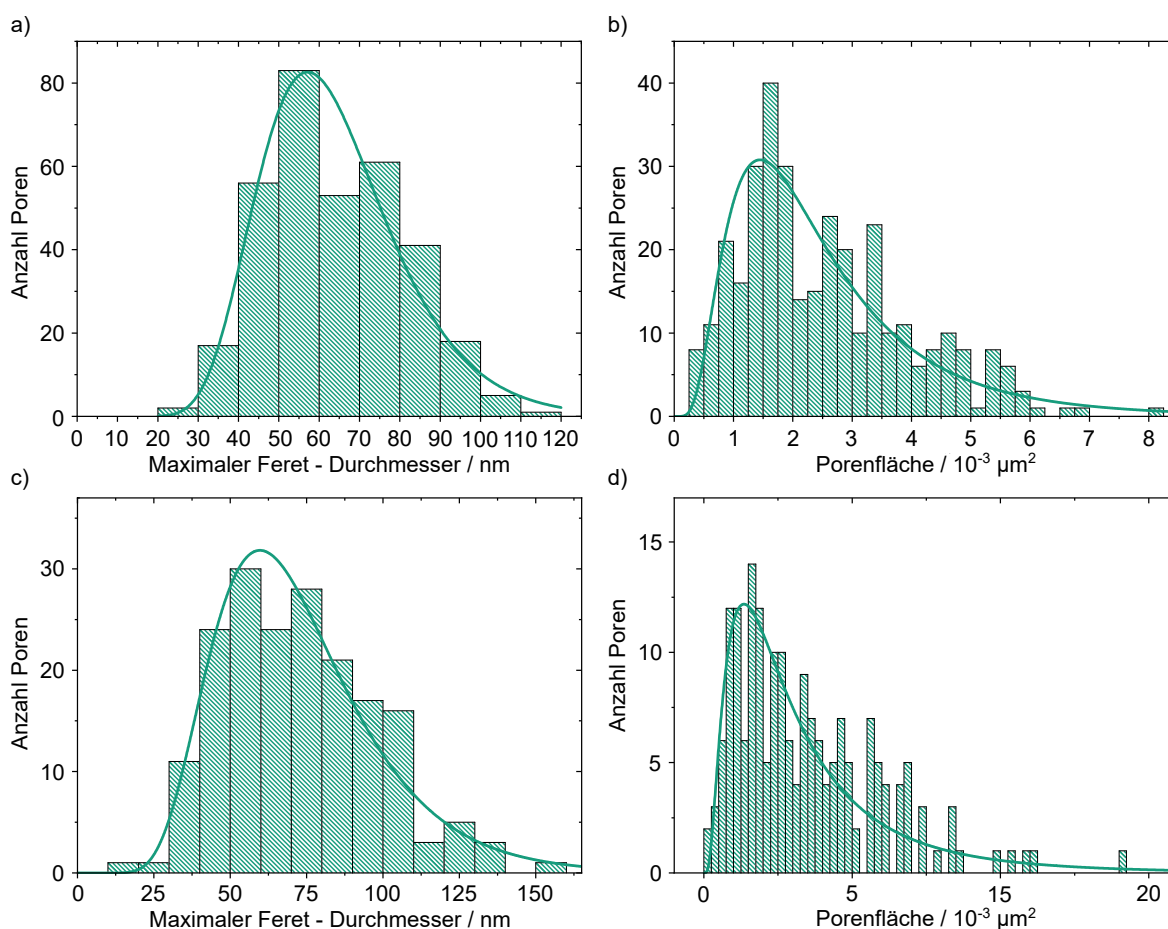


Abbildung 7.11: a) & b) Verteilung der maximalen -Feret Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt.

Die abschließende Betrachtung der Verteilungen für die zweite Region (Abb. 7.12) zeigt, dass auch hier Poren existieren, die im Vergleich zu einer Annealingtemperatur von 700 °C größer geworden sind. Dies geht aus der höheren Schiefe für die Verteilung der Porenflächen mit einem Wert von $\gamma_m \approx 9.7$ und aus der Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser mit einem Wert von $\gamma_m \approx 5.4$ hervor, vgl. Tab. 7.2. Dies ist höchstwahrscheinlich eine Folge der OSTWALD - Reifung, sodass eine Vielzahl kleinerer Poren die eine große „Spenderpore“ umgeben, ihren Durchmesser verkleinern, aber nur eine Spenderpore ihren Durchmesser vergrößert. Somit besitzen die Poren dieser Region mit einem Modus von ≈ 48 nm die größten maximalen Feret - Durchmesser.

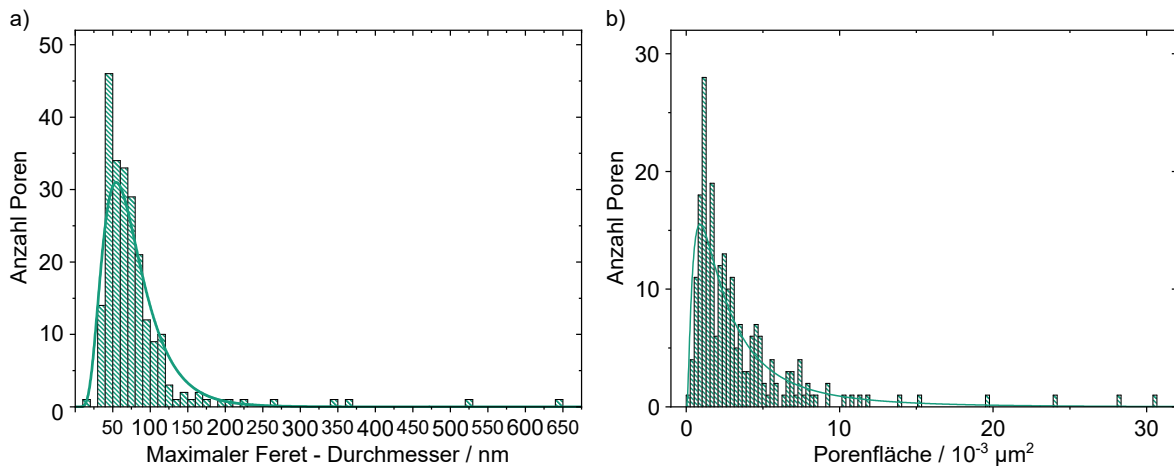


Abbildung 7.12: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 2 detektierten Poren. Es existieren auch Werte außerhalb des gezeigten x - Intervalls. Für eine bessere Darstellung der Verteilung wurde eine auf eine Ausdehnung der x - Achse verzichtet. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.26 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ II bei 700 °C

Wie in Kap. 6.2.3 bereits gezeigt wurde, besteht die Möglichkeit eine hochporöse Schicht als Teil eines porösen Schichtstapels auch am Übergang zum Festkörper zu erzeugen. In diesem Sinne wird eine poröse Schicht vom Typ II entsprechend Abb. 7.3 b) geätzt und anschließend bei 700 °C getempert. Hieraus sollen Erkenntnisse gewonnen werden, welchen Einfluss die Lage der hochporösen Schicht auf das Diffusionsverhalten des gesamten Schichtstapels hat. Abb. 7.13 a) zeigt einen diesen Anforderungen entsprechenden Schichtstapel. Bei dieser Schicht handelt es sich mit einer Dicke von $\approx 2.4 \mu\text{m}$ gleichzeitig

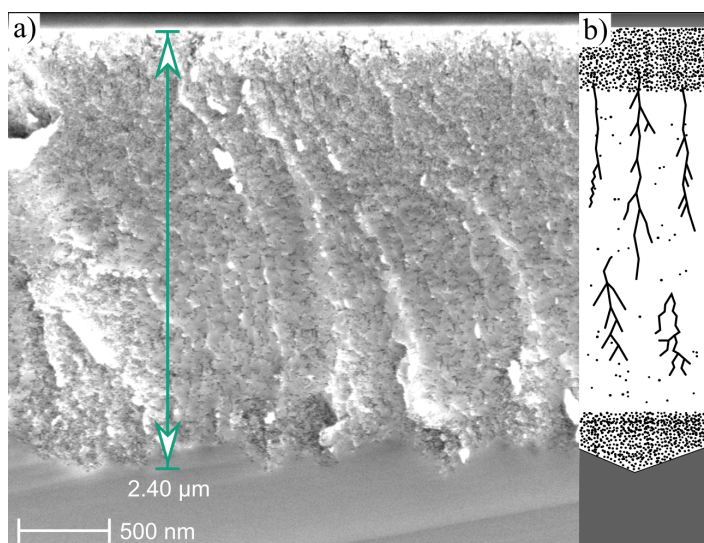


Abbildung 7.13: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 b). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

um die größte Versuchsschicht. Die Schicht besteht grob eingeteilt aus drei Regionen. Beginnend an der Oberfläche mit einer schwammartigen Struktur, welche nach dem ersten Drittel der Schichtdicke in eine verästelte Form übergeht. Im letzten Drittel steigt die Porosität mancherorts und es existieren Bereiche schwammartiger Form aber auch weiterhin verästelter Form. Wie in Kap. 6.2.3 gezeigt wurde, hat ein Separationsprozess äquivalenter Passivierpuls- sowie Ätzpulsdauer, auch einen Einfluss auf die oberste Schicht. In diesem Fall ist dies an der obersten schwammartigen Struktur einer Dicke von $\approx 900 \text{ nm}$ zu erkennen. Demnach ist nach dem Tempern in diesem Bereich mit deutlich größeren Porendurchmessern zu rechnen als in der vorigen Versuchsfolge. Das Annealing findet ebenfalls bei 700 °C und bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre statt. Die bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperte Schicht ist in Abb. 7.14 a) gezeigt und besitzt eine Dicke von $\approx 2.15 \mu\text{m}$. Es erfolgt eine Einteilung in drei Regionen entsprechend der Benennung 1-3, vgl. Abb. 7.14 a). Region 1 besitzt neben einer von Poren durchsetzten Schicht auch eine vollständig geschlossene und porenfreie Schicht einer Dicke von $\approx (120 \pm 10) \text{ nm}$. Unterhalb der geschlossenen Schicht existieren Poren mit Porendurchmessern bis zu 190 nm. Die zweite Region besitzt Poren mit maximalen Durchmessern von $\approx 40 \text{ nm}$. Die letzte und dritte Region wird vermutlich u. a. durch $\{111\}$ -Ebenen zum Festkörper hin begrenzt und besitzt Poren mit Durchmessern von maximal $\approx 160 \text{ nm}$. Die für die Verteilung der maximalen Feret-Durchmesser, sowie der Porenflächen verwendeten Poren sind in Abb. 7.15 b) farblich gekennzeichnet.

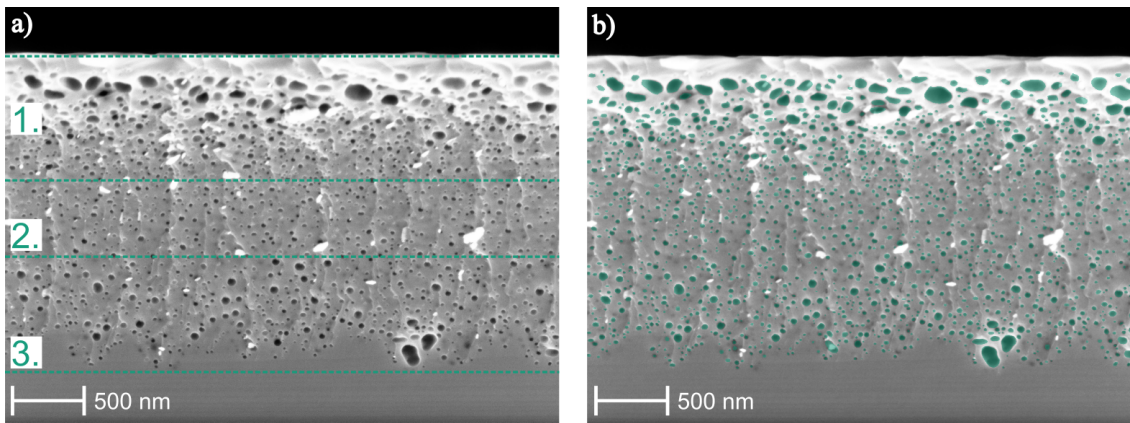


Abbildung 7.14: a) REM-Querschnittsbild einer bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.

Bei der Betrachtung der Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser für die Gesamtzahl der Poren für die getemperte Schicht, siehe Abb.7.15 a), liegt das Maximum der Fitfunktion bei ≈ 22.4 nm.

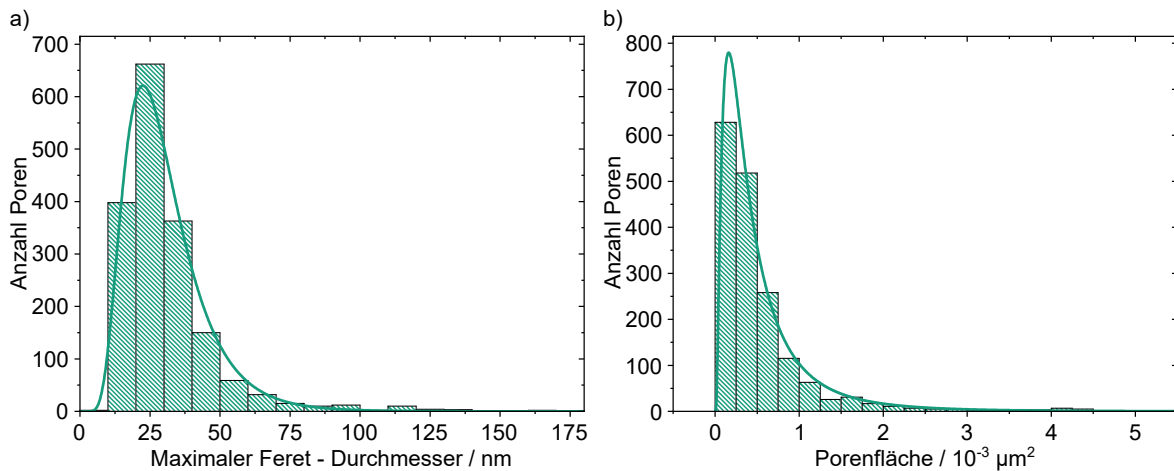


Abbildung 7.15: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x - Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt.

Damit liegt dieser Wert unter einem Wert der ebenfalls bei 700 °C getemperten und bereits besprochenen Schicht vom Typ I (vgl. Abb. 7.5). Die Schiefe, mit einem Wert von $\gamma_m \approx 3.3$, verweist eindeutig auf die Existenz von Regionen mit deutlichen Porositätsunterschieden. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich durch eine rechtsschiefe Verteilung der Porenflächen von $\gamma_m \approx 7.3$, vgl. Abb. 7.15 b). Ursächlich hierfür sind die

Regionen 1 und 3. Diese Annahme bestätigt sich bei der gesonderten Analyse dieser zwei Regionen, siehe Abb. 7.16 a),b),e) & f). Besonders auffallend ist die hohe Schiefe der Verteilung der Porenflächen für die dritte Region mit einem Wert von $\gamma_m \approx 8.7$. Hierfür ist insbesondere die Abnahme der Porosität der verästelten Struktur zur Grenzfläche der schwammartigen Struktur ursächlich. Die Abnahme der Nahordnung initiiert die Vergrößerung der ehemals zum Hauptstamm gehörenden Poren. Durch die Diffusion der Atome zu den Poren der Äste findet eine Ausdehnung der Poren der Hauptstämme parallel zur Waferoberfläche statt. Somit führt eine Vergrößerung der Pore nicht zu einer isotropen Vergrößerung der Porenfläche bzw. des Porenvolumens. Aber auch die aus der durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten Schwammstruktur resultierenden Poren, zeigen durch diese besondere Lage eine ausgeprägte Facettierung. Dennoch hat Region 1 eine geringere Schiefe. Ursächlich hierfür sind die unsymmetrischen Poren unterhalb der geschlossenen Schicht, sowie die ebenfalls unsymmetrischen Poren am Übergang zu der verästelten Struktur von Region 1. Hierdurch ergibt sich ein geringeres Verhältnis unsymmetrischer zu symmetrischer Poren. Die Konsequenz für die Verteilung folgt aus der Abbildung der Durchmesser auf die Porenflächen. Je mehr unsymmetrische Formen, desto rechtsschiefer die Verteilung. Aufgrund der Symmetrie der Poren in Region 2, besitzt diese die geringste Rechtsschiefe aller drei Regionen sowohl bei den Durchmessern als auch bei den Porenflächen, vgl. Tab. 7.3. Ursächlich hierfür ist wie bei der vierlagigen Schicht, die gleichmäßige Verteilung der verästelten porösen Struktur. Bei der Verwendung einer Annealingtemperatur von 700 °C, scheint das Maximum der Verteilung der Durchmesser unabhängig von der Schichtfolge zu sein und liegt im Intervall von (20 - 35) nm.

Tabelle 7.3: Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.14 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	22.42 nm	30.80 nm	17.00 nm	3.32
A_{all}	$0.61 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.61 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.14 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	7.32
d_{F_R1}	24.22 nm	37.02 nm	17.0 nm	2.52
A_{R1}	$10.16 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.87 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.14 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	5.21
d_{F_R2}	23.87 nm	27.13 nm	31.80 nm	0.79
A_{R2}	$0.23 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.40 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.14 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	1.27
d_{F_R3}	20.59 nm	27.55 nm	17.03 nm	3.07
A_{R3}	$1.26 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$50.13 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$9.07 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	8.69

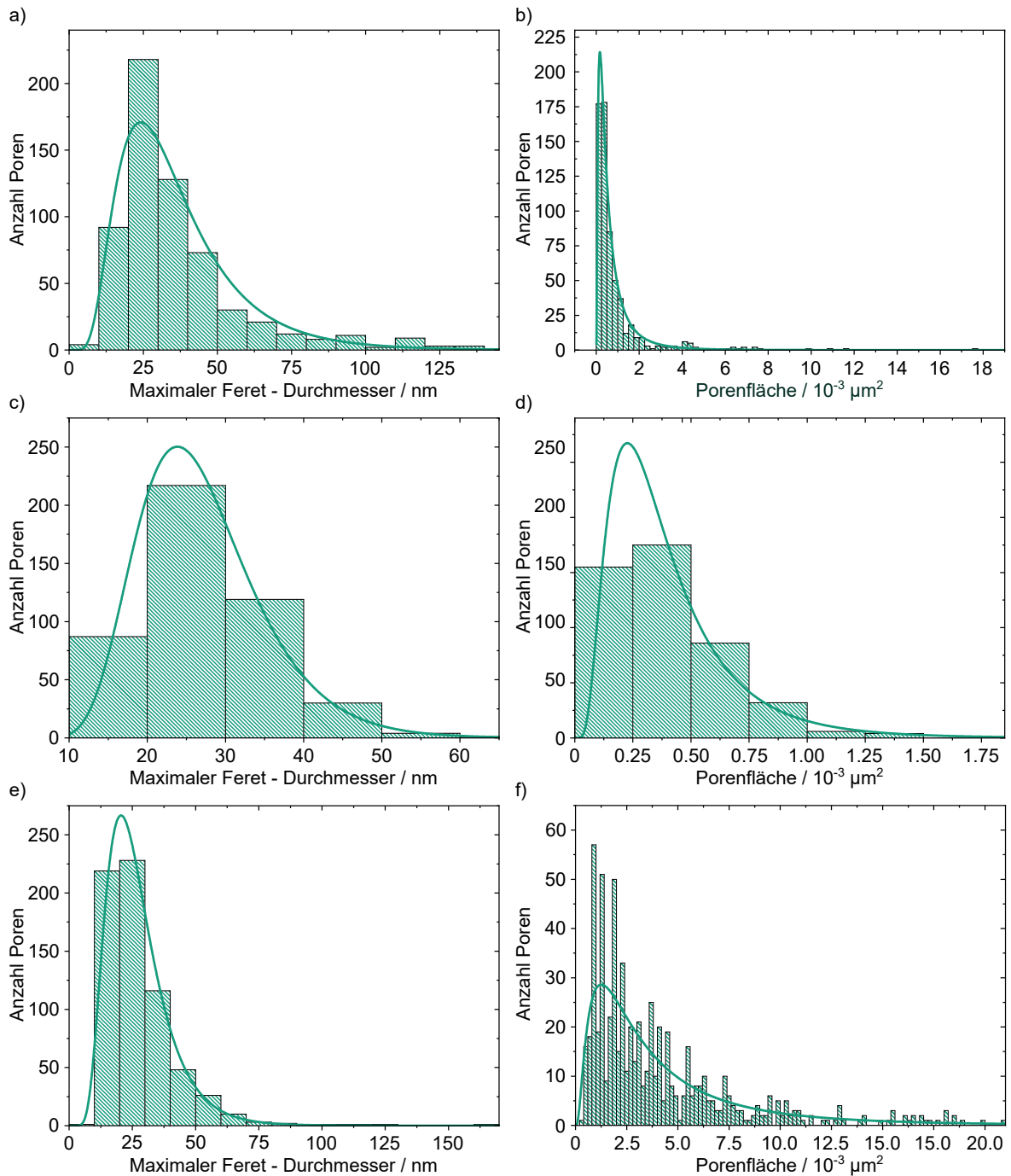


Abbildung 7.16: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 2 detektierten Poren. e) & f) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt für alle drei Regionen 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen von Region 1 & 2, sowie $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für Region 3. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ II bei 800 °C

Einige bereits oben im Zusammenhang mit Typ I-Schichten diskutierte Erkenntnisse im Zusammenhang mit dem Annealing poröser Schichten bei 800 °C, werden durch die Annealingexperimente dieser Schicht untermauert. Abb. 7.17 zeigt die bei 800 °C getemperte poröse Schicht aus Abb. 7.13. Es wird erneut eine Einteilung in drei Regionen entsprechend Abb. 7.17 a) vorgenommen und die Verteilungen der in Abb. 7.17 b) detektierten Poren untersucht. Region 1 besitzt Poren, deren maximaler Feret-Durchmesser

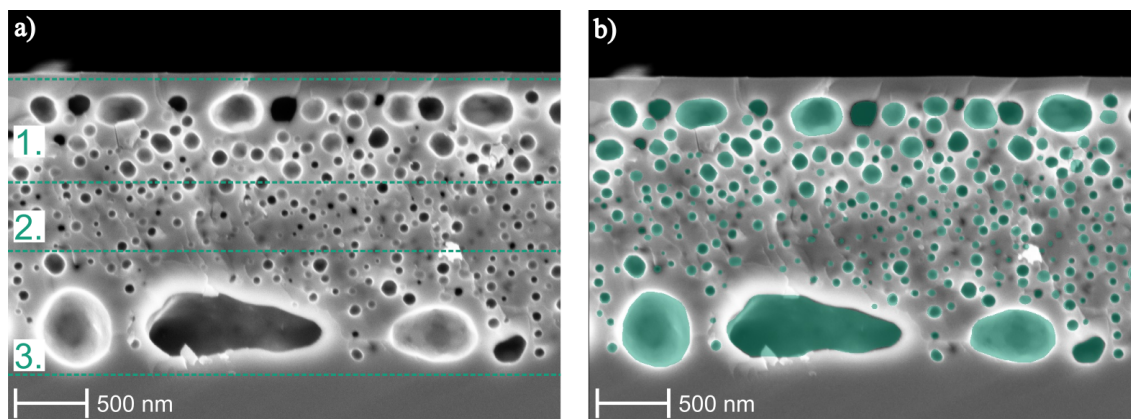


Abbildung 7.17: a) REM-Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.

bis zu 375 nm beträgt. Die Poren sind durch eine vollständig porenfreie Schicht einer Dicke von ≈ 150 nm von der Waferoberfläche getrennt. Die Ausdehnung der Poren dieser Region orthogonal zur Waferoberfläche ist deutlich geringer als lateral dazu. Die Ursache ist wie schon zuvor, die sich darüber befindende geschlossene und porenfreie Schicht bzw. das daraus resultierende geringe Konzentrationsgefälle bzgl. der Anzahl ungesättigter Oberflächenbindungen. In diesem Fall wird eine Diffusion der Atome lateral zu der Waferoberfläche begünstigt. Des Weiteren nimmt die Porengröße in Richtung der Region 2 ab und eine Anordnung der Poren entlang der $\{111\}$ -Ebenen ist erkennbar. Eine Facettierung in Region 2 ist nur in den Übergangsregionen vorhanden. Auch in dieser Region findet eine Ausrichtung entlang der $\{111\}$ -Ebenen statt. Die größten Poren befinden sich in Region 3 und besitzen maximale Feret-Durchmesser von $\approx 1.25 \mu\text{m}$. Diese sind unsymmetrisch und in ihrer Ausdehnung lateral zur Oberfläche größer als orthogonal dazu. Zwischen solch großen Poren befinden sich Poren deutlich höheren Symmetriegrades, welche den Hauptstämmen der Ausgangsschicht zugeordnet werden können. Besonders gut zu erkennen ist eine die großen Poren umgebende porenfreie Schicht. Insgesamt hat, wie schon beim Tempern der porösen Schicht vom Typ I bei einer Annealingtemperatur von 800 °C, eine Verschiebung des Maximums der Fitfunktion der Feret-Durchmesser zu größeren Werten stattgefunden, siehe Abb. 7.18 a) bzw. Tab. 7.4.

Es liegt bei einem Durchmesser von ≈ 51 nm. Die Rechtsschiefe der Verteilung ist jedoch im Vergleich zu der kleineren Annealingtemperatur gestiegen und nimmt einen Wert von $\gamma_m \approx 8.3$ an. Betrachtet man die in Abb. 7.18 b) gezeigte Verteilung der Porenflächen, so besitzt diese ebenfalls eine größere Rechtsschiefe.

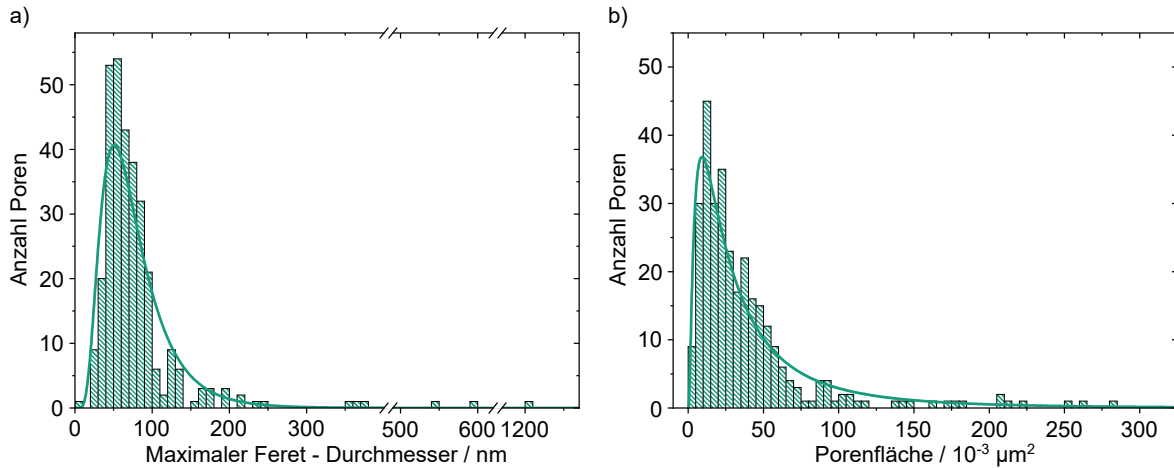


Abbildung 7.18: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.17 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x - Intervalls sind aufgrund einer besseren Darstellungsweise nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.4 aufgeführt.

Tabelle 7.4: Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.17 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	50.75 nm	81.60 nm	40.26 nm	8.32
A_{all}	$8.00 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$69.40 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$20.02 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	10.63
d_{F_R1}	65.27 nm	103.81 nm	31.99 nm	2.17
A_{R1}	$1.53 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$9.10 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$5.22 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	3.62
d_{F_R2}	46.33 nm	58.10 nm	40.23 nm	0.25
A_{R2}	$0.84 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$2.42 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.99 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	1.17
d_{F_R3}	45.05 nm	91.19 nm	60.08 nm	6.15
A_{R3}	$0.55 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$11.74 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$2.00 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	6.23

Mit einem Wert von $\gamma_m \approx 10.6$ bestätigt sich die Asymmetrie und auch eine evtl. Facet-

tierung innerhalb der Gesamtschicht. Eine Ursache könnte darin begründet liegen, dass insbesondere Region 1 und Region 2 ihre Form stark verändert haben. Klassengrößen jenseits einer Porenfläche von $300 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ sind in Abb. 7.18 b) wegen einer besseren Darstellungsweise nicht gezeigt.

Betrachtet man die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser für die Region 3, siehe Abb. 7.19 e), fällt auf, dass diese die größte Rechtsschiefe der Teilregionen mit einem Wert von $\gamma_m \approx 6.2$ besitzt. Daraus wird ersichtlich, dass die Entstehung von großen Poren in Region 3 ursächlich für die große Rechtsschiefe der Verteilung aller Poren der untersuchten Region ist. Insgesamt ist in allen drei Regionen das Maximum der Fitfunktion der maximalen Feret - Durchmesser gestiegen. Jedoch ist nur die Rechtsschiefe der Porenverteilung für Region 2 gesunken. Auch in der Region 1 hat sich die Anzahl größerer Poren erhöht und ist somit ursächlich für dieses Resultat. Allerdings führt der Anstieg an großen Poren gleichzeitig zu einer Abnahme an kleinen Poren und bei der Betrachtung der Verteilungen der Porenflächen ergibt sich ein gegenteiliges Ergebnis, vgl. Abb. 7.19 b) & d) & f) & Tab. 7.4. So sinkt die Rechtsschiefe der Verteilungen für die Region 1 sowie für die Region 3. Diese Vermutung bestand bereits bei der Betrachtung der porösen Ausgangsschichten aufgrund deren Struktur und Anordnung. Ursächlich für die Bildung großer Poren in Region 1 ist der Einfluss des Separationsprozesses, wodurch auch Ladung in oberflächennahen Bereichen ausgetauscht wird und es zu einer Porositätssteigerung kommt, vgl. Kap. 6.2.3.

Durch die Erhöhung der Annealingtemperatur hat eine signifikante Diffusion an Atomen aus der ehemals existierenden porösen Region C in die Region B stattgefunden. Dies könnte darin begründet liegen, dass die Region B einerseits aufgrund ihrer Ausdehnung und andererseits aufgrund ihrer Form als „Atomempfänger“ dient. Zwar findet auch eine Diffusion an Atomen aus den oberflächennahen Regionen statt, sodass auch innerhalb dieser Bereiche größere Poren vorzufinden sind, allerdings sind genügend Atomplätze frei um eine Diffusion aus Region A & C zu ermöglichen. Die ausgedehnte schwammartige Struktur (Region A), welche zu einer Diffusion der Atome in Region B führt, könnte sich im Hinblick auf eine Ablösung als nachteilig erweisen, falls die gewünschte Trennschicht sich in Region 3 befinden soll. So könnte die Trennung anstatt innerhalb von Region 3, innerhalb der Region 1 erfolgen. Allerdings wäre es durchaus denkbar, durch eine höhere Porosität der Region A, die Trennschicht direkt unterhalb der geschlossenen und oberflächennahen Schicht zu erzeugen. Somit würde es sich um eine „ultradünne“ Epitaxievorlage handeln. An dieser Stelle müsste jedoch bspw. durch Rasterkraftmikroskopie untersucht werden, ob dies möglich ist.

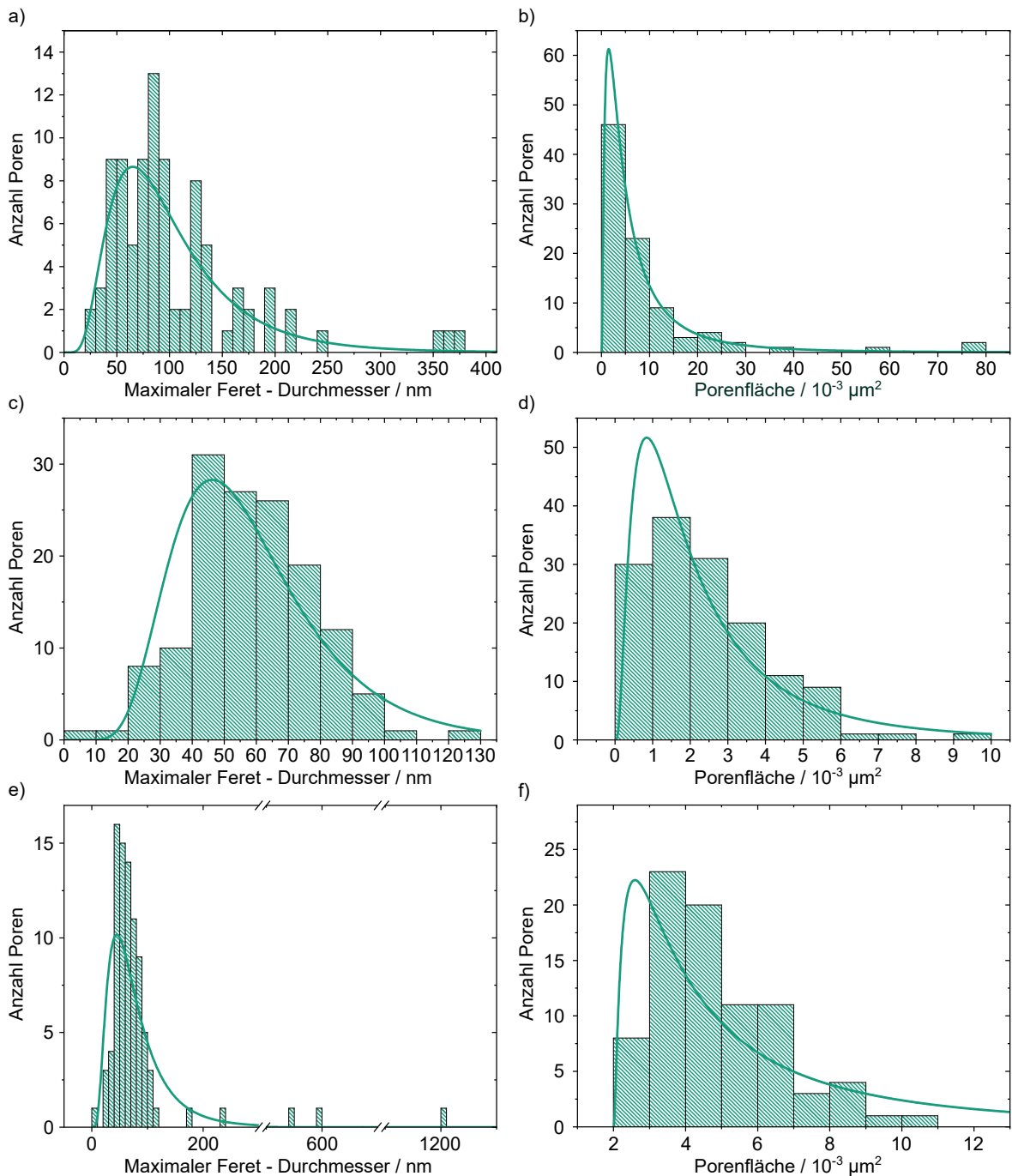


Abbildung 7.19: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 2 detektierten Poren. e) & f) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt für alle drei Regionen 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen von Region 1 und 2, sowie $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für Region 3. Klassengrößen für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.4 aufgeführt.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ III bei 700 °C

Die anschließende Wahl der Versuchsschicht vom Typ III basiert auf der in in Abb. 7.3 c) gezeigten Form. Die für die Annealingexperimente verwendete Versuchsschicht ist in Abb. 7.20 a) dargestellt und besitzt eine Dicke von $\approx 1.75 \mu\text{m}$.

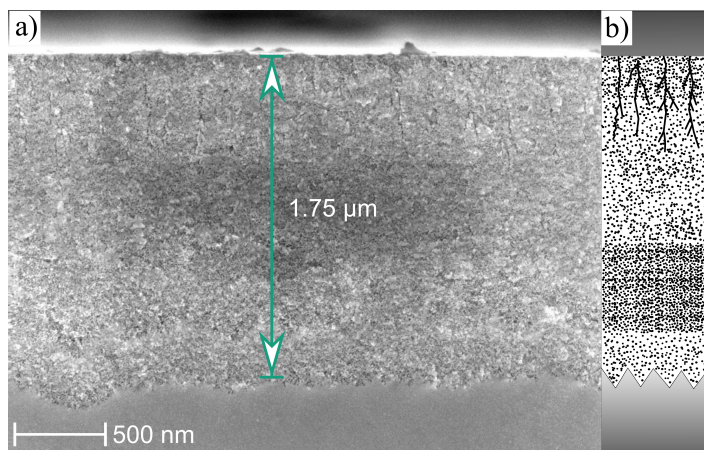


Abbildung 7.20: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 b). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.

Der obere Teil besteht aus einer schwammartigen Struktur mit teilweise vorhandenen verästelten Strukturen. Den mittleren und unteren Teil bildet gänzlich eine Schwammstruktur die zusätzlich in regelmäßigen Abständen tieferliegende, durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzte, Schwammstrukturen zeigt (vgl. Abb. 7.20 b). Die bei 700 °C getemperte Schicht ist in Abb. 7.21 a) gezeigt.

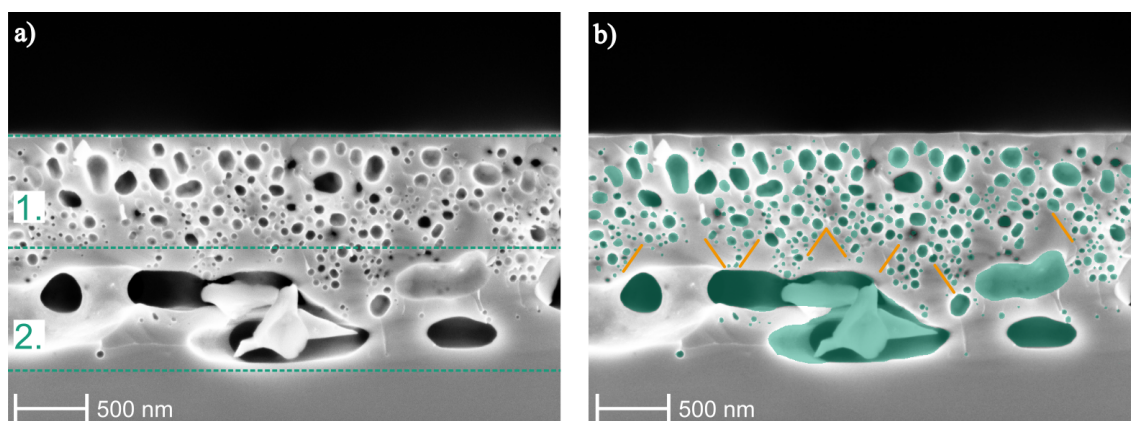


Abbildung 7.21: a) REM-Querschnittsbild einer bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und /oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. Eine Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen ist durch orange farbene Linien angedeutet.

Die für die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser sowie der Porenflächen verwendeten Poren sind in Abb. 7.21 b) entsprechend farblich gekennzeichnet. Es lässt sich

eine Einteilung der Schicht in zwei Regionen durchführen. Die Abgrenzung zur Waferoberfläche erfolgt durch eine überwiegend geschlossene Schicht mit einer Dicke von < 100 nm. Besonders auffallend im Vergleich zu der dreilagigen Schicht in Abb. 7.14 a), ist die deutlich ausgeprägtere Ausdehnung der Poren orthogonal zur Waferoberfläche. Die Poren der Region 2 sind hingegen stärker lateral zur Waferoberfläche ausgedehnt und können mehrere Mikrometer im Durchmesser aufweisen. Die logarithmische Normalverteilung der maximalen Feret - Durchmesser für die Gesamtheit der detektierten Poren der untersuchten porösen Schicht, siehe Abb. 7.22 a), besitzt eine Schiefe von $\gamma_m \approx 12.8$.

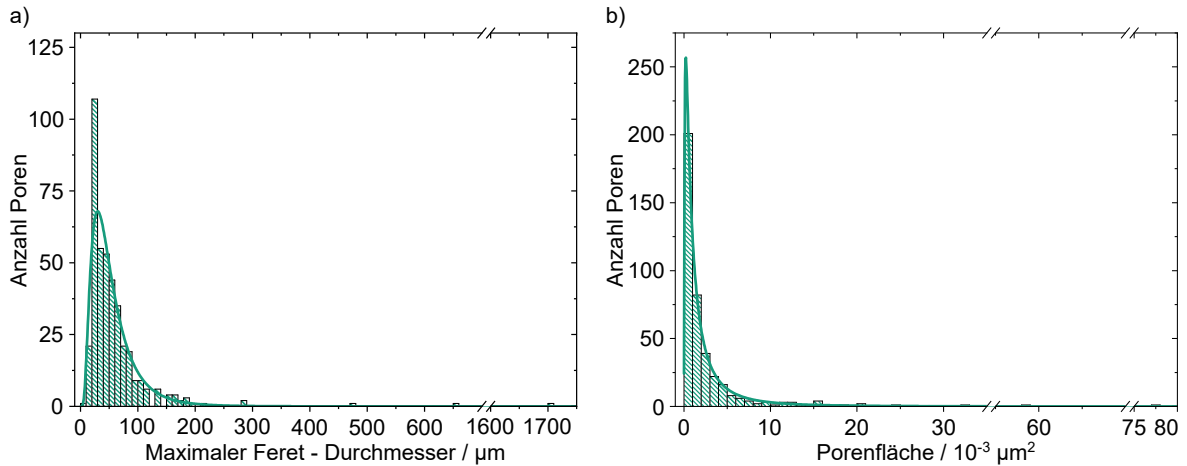


Abbildung 7.22: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 b) detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x - Intervalls sind aufgrund einer besseren Darstellung nicht aufgeführt, existieren jedoch. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.5 aufgeführt.

Tabelle 7.5: Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilungen und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.21 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	30.23 nm	60.50 nm	25.03 nm	12.79
A_{all}	-	$4.54 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.29 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	18.00
d_{F_R1}	33.94 nm	58.92 nm	25.00 nm	1.9
A_{R1}	$0.27 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$2.76 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.26 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	3.35
d_{F_R2}	24.22 nm	63.32 nm	25.03 nm	8.65
A_{R2}	-	$8.36 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.22 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	10.25

Dieser große Wert ist auf das Vorhandensein der großen Poren in Region 2 zurückzuführen. Betrachtet man zusätzlich die logarithmische Normalverteilung der Porenflächen für die Gesamtheit der detektierten Poren der untersuchten Schicht, siehe Abb. 7.22 b), nimmt die Schiefe einen deutlich größeren Wert von $\gamma_m \approx 18$ an. Dadurch zeigt sich besonders deutlich, dass ein großer Teil der Poren asymmetrisch sein muss. (Alle wichtigen Parameter aus den Untersuchungen der logarithmischen Normalverteilungen sind der Tab. 7.5 zu entnehmen.) Mit einer Schiefe von $\gamma_m \approx 1.9$ sind die maximalen Feret - Durchmesser der Region 1 deutlich weniger rechtsschief verteilt als die Gesamtheit der Poren. Nur eine geringe Anzahl an Poren besitzt Feret - Durchmesser größer als 125 nm, vgl. Abb. 7.23 a). Vergleicht man diesen Wert jedoch mit der Verteilung der Porenflächen (Abb. 7.23 b)),

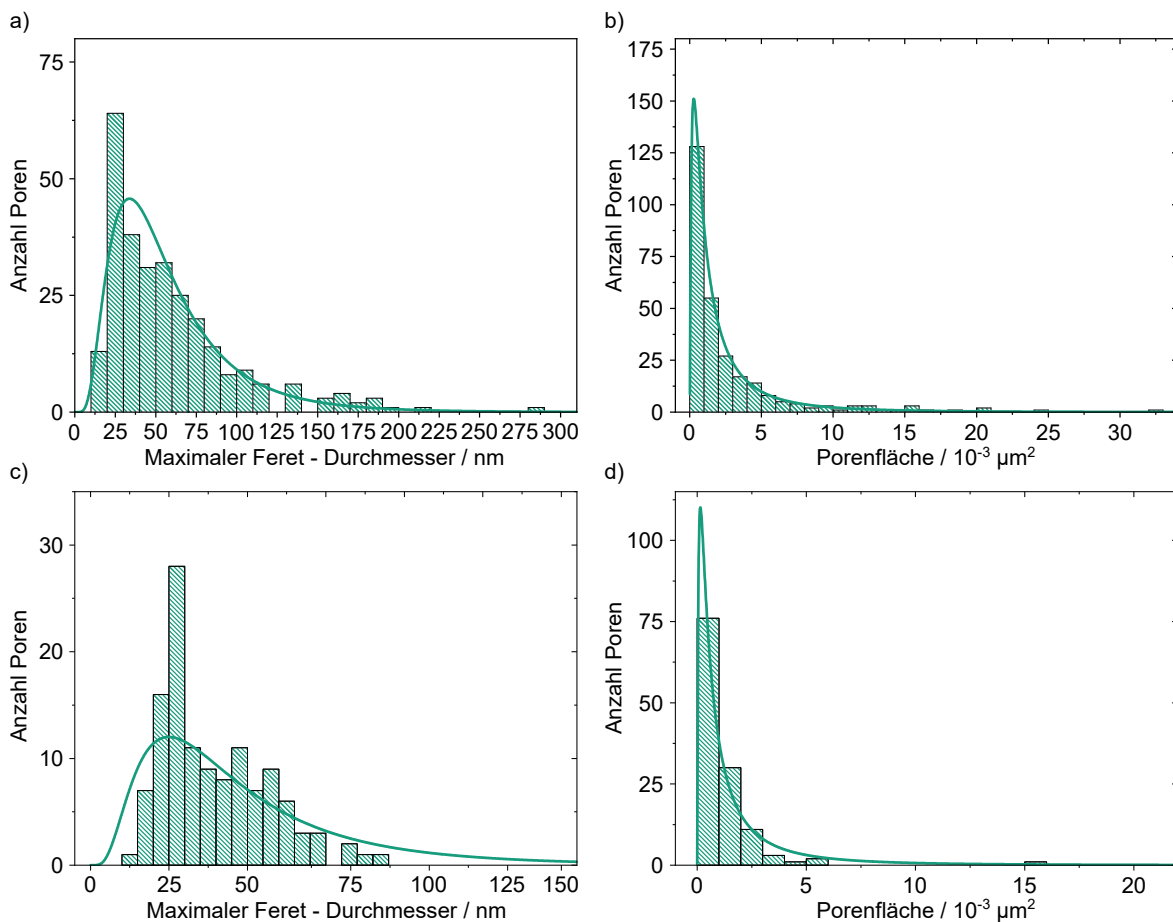


Abbildung 7.23: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 detektierten Poren der Region 1. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 detektierten Poren der Region 2. Die Klassengröße für die Verteilung der Porenflächen beträgt für beide Regionen $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Die Klassengröße für die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser beträgt für Region 1 10 nm und für Region 2 5 nm. Klassen für Durchmesser und Porenflächen außerhalb der angegebenen x - Intervalle sind aufgrund einer besseren Darstellung nicht abgebildet, existieren jedoch. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.5 aufgeführt.

verdoppelt sich die Rechtsschiefe der Verteilung nahezu. Es wird ein Wert von $\gamma_m \approx 3.4$ angenommen und lässt darauf schließen, dass insbesondere die Poren dieser Schicht sehr stark unsymmetrische Formen besitzen. Bereits das REM-Querschnittsbild (Abb. 7.21) ließ eine derartige Vermutung zu. Die Ursache dieser Verteilung liegt insbesondere an der nicht vorhandenen verästelten Zwischenschicht. In diesem Fall findet die Diffusion nicht nur in Richtung der Oberfläche statt, sondern auch verstärkt entgegengesetzt dazu. Die Konsequenz daraus, ist eine entsprechend dünnere geschlossene Schicht am Übergang zur Waferoberfläche. Weil zusätzlich Region 2 deutlich poröser ist als Region 1 findet von dort aus eine Diffusion in Richtung Waferoberfläche sowie lateral dazu statt. Es entsteht eine geschlossene kristalline Schicht oberhalb der großen Poren der zweiten Region an der Grenzfläche zur ersten Region. Darüber hinaus sorgt die Diffusion aus den oberen Bereichen der zweiten Region in die tieferen Bereiche der ersten Region für eine Begrenzung der ersten Region durch $\{111\}$ -Ebenen (in Abb. 7.21 kenntlich gemacht durch orange-farbene Linien). Dies könnte daran liegen, dass bei dieser Annealingtemperatur die Poren beginnend mit den $\{111\}$ -Ebenen aufgebaut werden.

Die separate Betrachtung der Porenverteilungen für Region 2 deutet auf eine erhöhte Diffusion, vgl. Abb. 7.23 c) & d). Die Schiefewerte der maximalen Feret-Durchmesser sowie der Porenflächen mit Werten von $\gamma_m \approx 8.7$ bzw. $\gamma_m \approx 10.3$ sind sehr hoch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein wesentlicher Teil der Poren kleiner zu Ungunsten der großen Poren wurde. Da aber anders als bei einer Annealingtemperatur von 800 °C noch nicht ausreichend Poren vollständig geschlossen wurde, sinken die Schiefewerte zunächst nicht ab. Insgesamt besitzen die meisten Poren maximale Feret-Durchmesser zwischen 20 nm - 30 nm. Diese Werte scheinen typisch für die verwendete Annealingtemperatur von 700 °C zu sein, da wie bereits erwähnt, ein Teil der Poren noch nicht vollständig mit Atomen aufgefüllt wurde.

Annealing eines porösen Schichtstapels vom Typ III bei 800 °C

Die letzte in diesem Kapitel untersuchte poröse Ausgangsschicht ist vom Typ III und in Abb. 7.20 gezeigt. Die entsprechende und bei 800 °C getemperte Schicht ist in Abb. 7.24 gezeigt. Wie zuvor wird entsprechend Abb. 7.24 a) eine Einteilung in zwei Regionen vorgenommen und anhand der in Abb. 7.24 b) farblich gekennzeichneten Poren eine Untersuchung der Porenverteilung durchgeführt. Die vollständig geschlossene Schicht an der Waferoberfläche ist in ihrer Ausdehnung orthogonal zur Waferoberfläche mit Werten < 75 nm kleiner als bei einer Annealingtemperatur 700 °C. Die Poren der Region 1 weisen im Vergleich zu einer Annealingtemperatur von 700 °C eine geringere Facettierung auf. Die Poren der Region 2 besitzen eine stark asymmetrische Form und Durchmesser von teilweise bis zu mehreren Mikrometern.

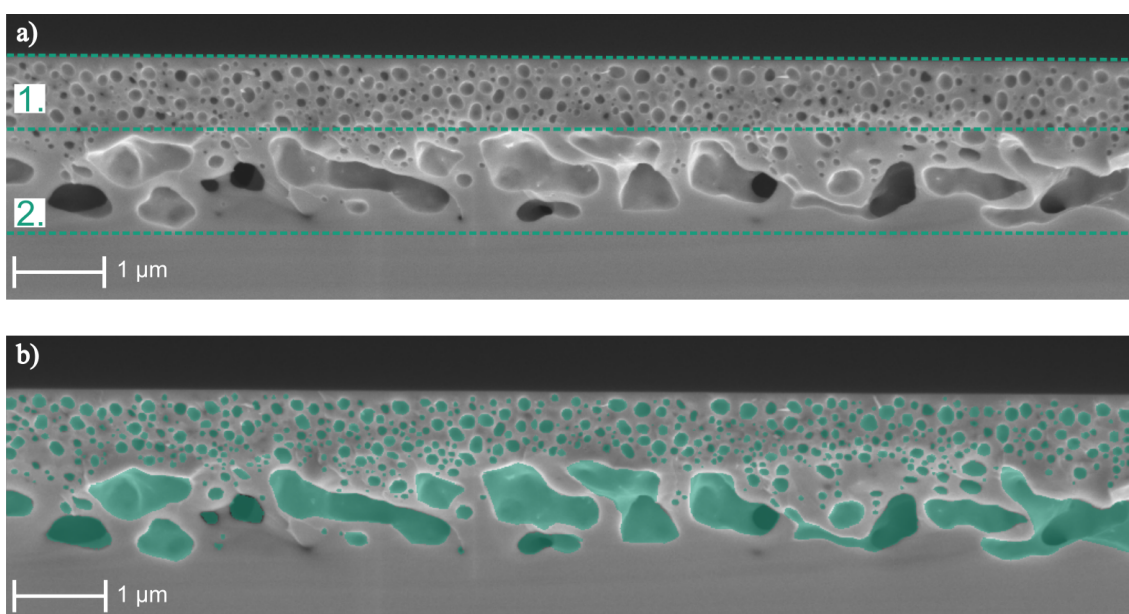


Abbildung 7.24: a) REM-Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-2 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.

Wie bei der Untersuchung der vorangegangenen Verteilungen für eine Annealingtemperatur von 700 °C, ergeben sich insgesamt kleinere Schiefen der Verteilungen, siehe Tab. 7.6. Der für die in Abb. 7.25 a) gezeigte Verteilung der maximalen Feret-Durchmesser ermittelte Schiefewert beträgt $\gamma_m \approx 7.3$. Auch die Verschiebung des Maximums der Verteilung zu einem Wert von ≈ 62 nm, lässt auf einen fortgeschritteneren Gleichgewichtszustand schließen. So wachsen in Anlehnung an die OSTWALD-Reifung die großen Poren zu Ungunsten der Kleinen. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich durch deren Auffüllung durch die Diffusion aus größeren Poren, die dadurch wiederum größer werden. Wie auch bei den Schichttypen I & II, welche bei dieser Annealingtemperatur prozessiert wurden, sind die Durchmesser dementsprechend größer als bei 700 °C.

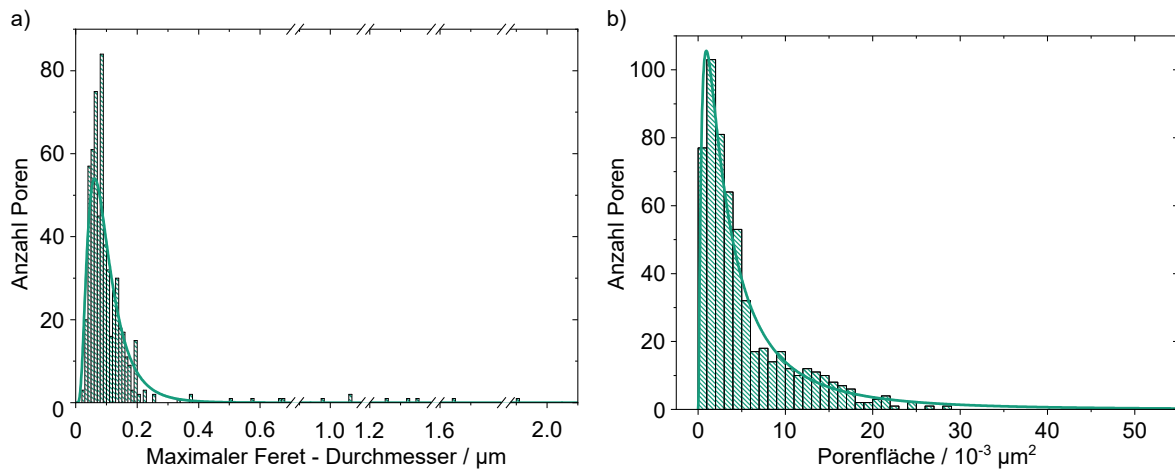


Abbildung 7.25: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x -Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm , bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.6 aufgeführt.

Die Untersuchung der Verteilungen der einzelnen Regionen ergibt ähnliche Resultate wie bei den porösen Schichten vom Typ I & II. So ergeben die Verteilungen für die maximalen Feret - Durchmesser sowie die Porenflächen, vgl. Abb. 7.26 a) & b), Rechtsschiefen mit Werten $\gamma_m < 2$. Ein Hinweis auf eine kugelsymmetrische Form der Poren.

Tabelle 7.6: Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilungen und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.24 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.

Verteilung	Max	MW / \bar{x}	Modus / \bar{x}_M	Schiefe / γ_m
d_{F_all}	62.06 nm	113.10 nm	41.75 nm	7.32
A_{all}	$1.05 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$12.20 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$0.87 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	8.91
d_{F_R1}	68.64 nm	92.75 nm	41.75 nm	0.72
A_{R1}	$1.33 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$5.43 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.99 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	1.42
d_{F_R2}	44.44 nm	152.32 nm	41.75 nm	4.18
A_{R2}	-	$26.46 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	$1.12 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$	4.86

Region 2 besitzt Poren deren Ausdehnung parallel zur Oberfläche eindeutig größer ist als die orthogonale Ausdehnung. Die Porenverteilungen für die zweite Region, vgl. Abb. 7.26 c) & d), ergeben ebenfalls kleinere Schiefewerte als bei der bei einer Annealingtemperatur von 700 °C . Hier existieren Poren mit Durchmessern von bis zu $3\text{ }\mu\text{m}$, sodass obwohl diese stark asymmetrisch sind, keine starke Zunahme in der Rechtsschiefe

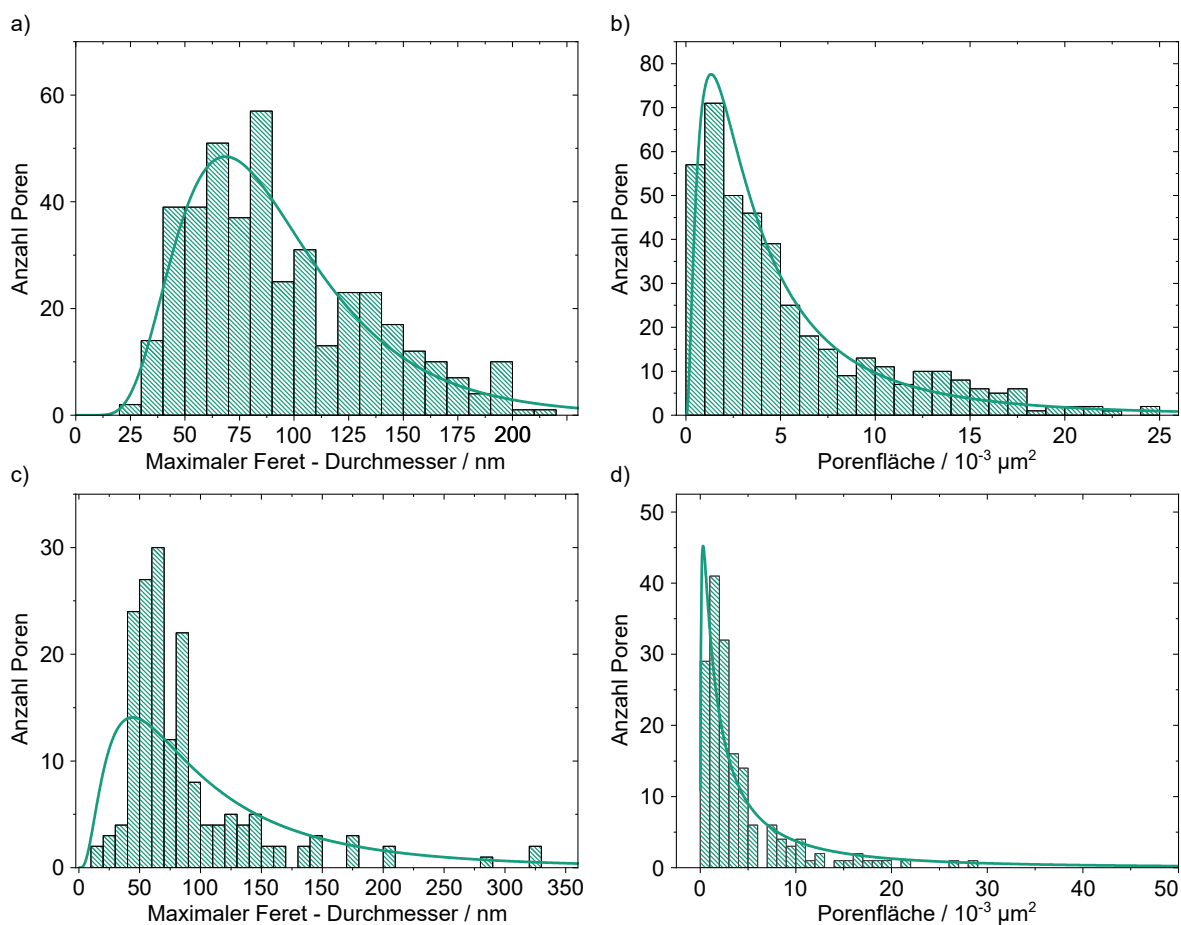


Abbildung 7.26: a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 detektierten Poren der Region 1. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 detektierten Poren der Region 2. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x -Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.6 aufgeführt.

der Porenflächenverteilung zu verzeichnen ist. Dies hängt damit zusammen, dass in diesem fortgeschrittenen Stadium des Annealings ein Großteil der „Empfängerporen“ nicht mehr existiert und so in einer kleineren Rechtsschiefe der Verteilung resultiert. Aufgrund der größeren Diffusionslänge findet innerhalb der ersten Region nun auch dann Diffusion parallel zur Oberfläche statt, wenn dies bei 700 °C für die verwendete Annealingdauer unwahrscheinlich wäre. Insgesamt scheint eine Annealingtemperatur von 800 °C im Hinblick auf die gleichmäßige Verteilung der Poren hinsichtlich ihrer Größe vorteilhafter zu sein als eine Annealingtemperatur von 700 °C. Weitere wichtige Parameter aus den Untersuchungen der logarithmischen Normalverteilungen sind der Tab. 7.6 zu entnehmen.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Porengröße innerhalb der Region 1 beginnend nahe

der Oberfläche in Richtung des Festkörpers verkleinert, existiert auch ein Konzentrationsgradient in diese Richtung. Zusätzlich existiert ein Konzentrationsgradient aus der Sicht von Region 2 in Richtung der Waferoberfläche. Dieser Konzentrationsgradient bestimmt die Wahrscheinlichkeit für die Diffusionslänge der Atome aus Region 2 in Region 1 bei gegebener Temperatur und Versuchsdauer. Auf diese Weise wird die Diffusion der Atome aus der ehemals existierenden Region C in Region B verringert. Es findet eher eine Diffusion innerhalb der Region C und D statt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Schichtstapel vom Typ III im Hinblick auf die Bildung einer Separationsschicht, Nachteile aufweist. Insbesondere dadurch, dass die Porosität von Region C zu gering ist und die Diffusion in Region B aufgrund ihrer zu geringen Ausdehnung gehemmt wird. Beim Schichtstapel vom Typ II hat die größere Ausdehnung der Region B dazu geführt, dass diese als „Atomempfänger“ fungiert hat und so zu einer deutlich ausgeprägteren Separationsschicht bei 800 °C im Vergleich zu 700 °C geführt hat.

Ausbildung einer Separationsschicht beim Annealing hochporöser Schichten

Liegt die zu tempernde poröse Schicht in einer Form vor, sodass eine Nettodiffusion an Atomen aus der hochporösen unteren Struktur in die niederporöse obere Struktur erfolgt, so geht die untere hochporöse Struktur im Idealfall in eine Separationsschicht über. So beschreibt bspw. das in Abb. 7.27 a) gezeigte REM-Querschnittsbild einen porösen Schichtstapel einer Dicke von $\approx 1.85 \mu\text{m}$ mit zwei deutlich unterschiedlichen Bereichen. Die untere Struktur besitzt eine Dicke von $\approx 0.4 \mu\text{m}$ und weist eine deutlich höhere Porosität auf als die obere poröse Struktur einer Dicke von $\approx 1.45 \mu\text{m}$. Demnach ist von einer Nettodiffusion an Atomen aus der unteren Struktur in die obere Struktur auszugehen.

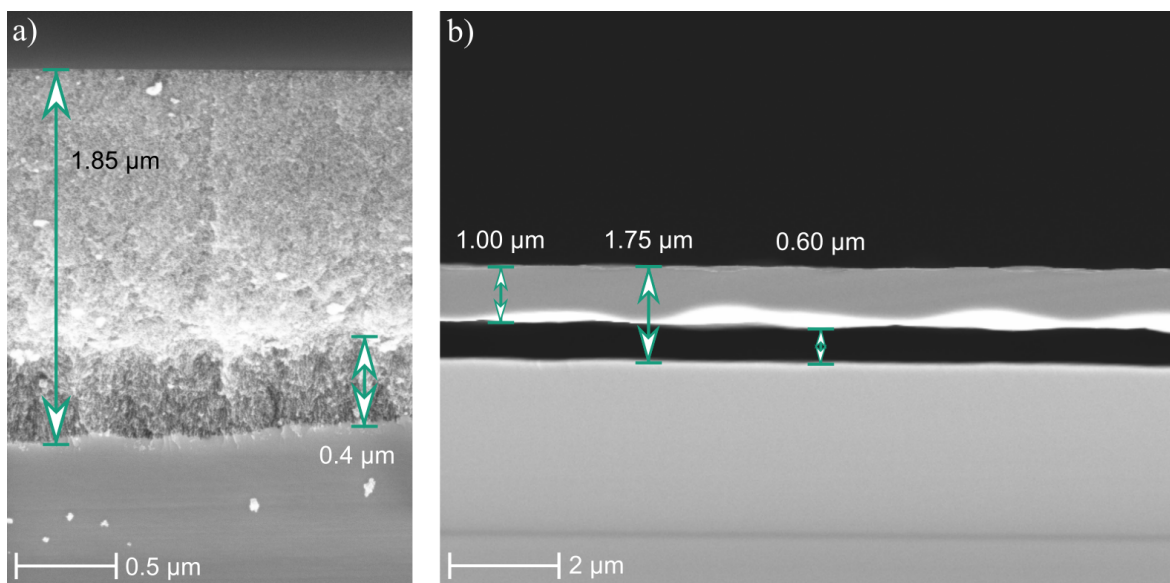


Abbildung 7.27: a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus zwei dominanten porösen Strukturen. b) REM-Querschnittsbild einer unter Wasserstoffatmosphäre bei 800°C für 30 min getemperten porösen Schicht aus a).

Nach einem Annealingprozess bei 800°C für 30 min ergibt sich die in Abb. 7.27 b) gezeigte Schicht. Es ist zu erkennen, dass nunmehr keine porösen Strukturen existieren, sondern ein $\approx 1.0 \mu\text{m}$ dicker Schichtfilm vom Festkörper durch einen $\approx 0.6 \mu\text{m}$ Dicken, an Atomen leeren, Bereich getrennt wird. Da weder der Schichtfilm, oder etwaige andere Bereiche auf die Existenz von Poren deuten, kann anhand derartiger Schichten keine Verteilungsauswertung durchgeführt werden. Dieses Ergebnis zeigt jedoch, dass die Entstehung eines porenfreien Schichtfilms mit einer deutlichen Reduzierung der vor dem Annealingprozess vorliegenden porösen Gesamtschichtdicke einhergeht. Insofern ist nicht notwendigerweise davon auszugehen, dass sich eine Fehlneigung der Probenoberfläche von 6° zur nächsten $\{111\}$ -Ebene bildet. Nähere Untersuchungen diesbezüglich werden in Unterkapitel 7.2 durchgeführt. Zur Demonstration der Ausbildung einer Separationsschicht auf Flächen im Zentimeter-Bereich, wurde ein poröser Schichtstapel mit einer deutlich ausgeprägten höherporösen unteren Struktur verwendet. Abb. 7.28 zeigt anhand einer welligen Ober-

flächenmorphologie die Entstehung einer Separationsschicht. Zusätzlich ist zu erkennen, dass mit Hilfe von Klebefolie ein Teil der reorganisierten Schicht abgelöst wurde. Für die Demonstration wurde gezielt eine derart ausgeprägte Separationsschicht verwendet. Besitzt die oberere reorganisierte Schicht noch eine Vielzahl an Verbindungsstellen zum Festkörper, ist die Ausbildung der Separationsschicht aus der Oberflächenaufsicht nicht ersichtlich.



Abbildung 7.28: a) Oberflächenbild der in Abb. 7.27 gezeigten porösen Germaniumschicht. b) Abgelöste und sich an einer blauen Klebefolie befindende getemperte poröse Germaniumschicht aus Abb. 7.27 b). c) Probenbruchstück von dem die in b) gezeigte und abgelöste Schicht stammt.

7.1.1 Tempern von porösem Silicium & Miscut der Ge-Oberfläche

Da wie bereits erwähnt die Idee einer wiederverwendbaren Wachstumsvorlage von der Silicium-Porosifikation herrührt, sollen im Folgenden einige Gemeinsamkeiten in Bezug zum Germaniumannealing aufgezeigt werden. Poröses Silicium zeigt ein sehr ähnliches Verhalten nach dem Tempern und facettiert ebenfalls, jedoch erst bei deutlich höheren Temperaturen. Dies liegt am gleichen Kristallsystem in dem Germanium und Silicium kristallisieren. Zum Vergleich ist eine bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ getemperte Siliciumschicht in Abb. 7.29 gezeigt. Es sind eindeutig Parallelen feststellbar. Bei Silicium jedoch ordnen sich unter

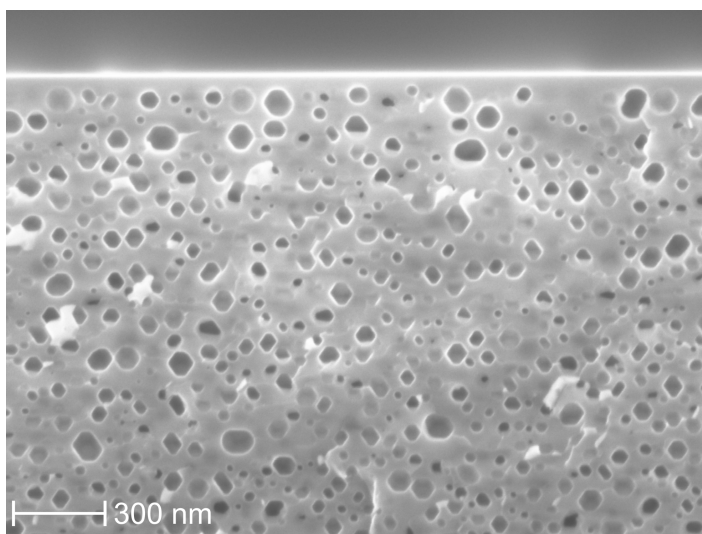


Abbildung 7.29: REM-Querschnittsbild eines Ausschnitts einer porösen Siliciumschicht getempert bei einer Temperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 min unter Wasserstoffatmosphäre. Die teilweise eine bis zu sechszählige Symmetrie besitzenden Poren werden durch eine porenfreie Schicht einer Dicke von $\approx 50\text{ nm}$ von der Waferoberfläche getrennt.

den verwendeten Annealingparametern auch die Poren entlang der $\{111\}$ -Ebenen an, vgl. Abb. 7.29. Allerdings wird beim Ätzen von Silicium ein anderes Verfahren verwendet, sodass aufgrund einer anderen porösen Ausgangsschicht eine andere Verteilung der Poren resultiert. Offensichtlich beschreiben die Seitenflächen der Oktaeder-ähnlichen Sphären sowohl im Germanium, wie auch im Silicium $\{111\}$ -Ebenen. Dies bestätigt beispielhaft eine Pore in Abb. 7.30 a) aus Region 3 der getemperten Germaniumschicht. Der gemessene Winkel α zwischen der Kristalloberfläche und der $\{111\}$ -Ebene der Sphäre beträgt in diesem Fall $48.4^\circ \pm 1^\circ$. An dieser Stelle zeigt sich auch besonders deutlich, dass der Germaniumkristall unter einem Winkel von 6° der (100) -Ebene zur nächsten $\{111\}$ -Ebene geschnitten wurde. Berücksichtigt man diese Besonderheit, so ergibt sich ein Winkel von $54.4^\circ \pm 1^\circ$. Dies kommt dem theoretischen Wert von 54.736° sehr nahe. Insbesondere zeigt die in Abb. 7.30 b) errechnete Fast Fourier Transformierte der in Abb. 7.5 b) gezeigten dritten Region bis zu sechszählige Symmetrie der vorhandenen Poren. Eine Periodizität in x -Richtung entlang der $\{110\}$ -Ebenen bzw. in Richtung der $\{111\}$ -Ebenen ist nicht eindeutig zu erkennen. Zum Vergleich eine FFT der in Abb. 7.29 gezeigten Siliciumschicht zeigt ebenfalls eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung. Der Winkel α beträgt bei der Germaniumschicht $49.40^\circ \pm 3^\circ$ und bei der Siliciumschicht $50.25^\circ \pm 3^\circ$. Beide Fouriertransformierte bestätigen, dass die Poren bevorzugt Sphären bilden, die von $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen begrenzt sind. Ebenfalls anhand der berechne-

ten Intensitätsverteilung im k -Raum zu erkennen, ist der Miscut des Germaniumkristalls, der sich aus der Bestimmung von $\beta \approx 6^\circ \pm 3^\circ$ ergibt.

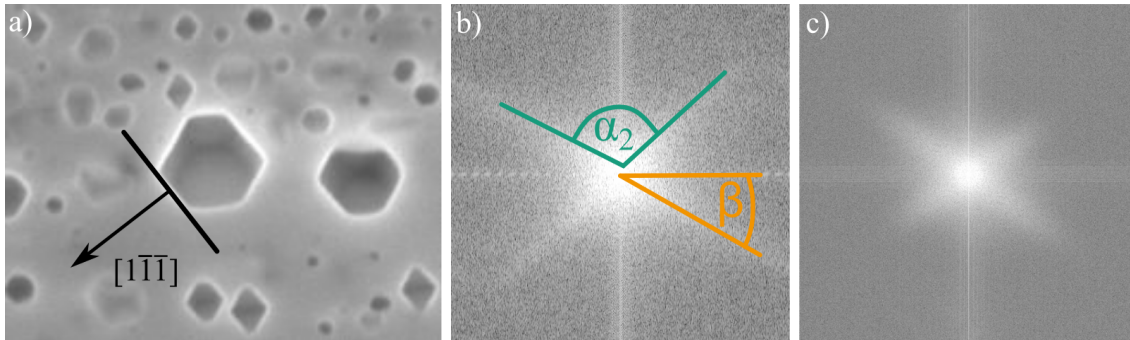


Abbildung 7.30: a) Vergrößerter Bereich aus der in Abb. 7.5 a) gezeigten Region 3. b) Schnelle Fourier-Transformation (FFT) der in Abb. 7.5 a) gezeigten Region 3. c) Schnelle Fourier-Transformation (FFT) der in Abb. 7.29 gezeigten porösen Siliciumschicht. Der Winkel zwischen der Kristalloberfläche ($[100]$ -Orientierung) und einer Seite der Oktaeder-ähnlichen Sphäre ($[111]$ -Orientierung) ergibt sich für a) aus α bzw. für b) aus $\alpha/2$. Der Miscut des Kristalls ergibt sich aus: $90^\circ - \angle(100)(111) - \beta \approx 6^\circ$.

Beim Siliciumkristall liegt mit $\beta \approx 0^\circ$ kein Miscut vor. Die FFT Bilder der übrigen drei Regionen aus Abb. 7.5 a) bestätigen, dass auch die Poren innerhalb dieser Regionen facettieren. Jedoch zeigt sich, dass Region 1 (Abb. 7.31 a)), Region 3 (Abb. 7.30 b)), sowie Region 4 (Abb. 7.31 c)) deutlich ausgeprägter facettieren. Region 2 hingegen (Abb. 7.31 b)) zeigt eine deutlich diffusere Intensitätsverteilung der Raumfrequenzen der $\{111\}$ -Ebenen.

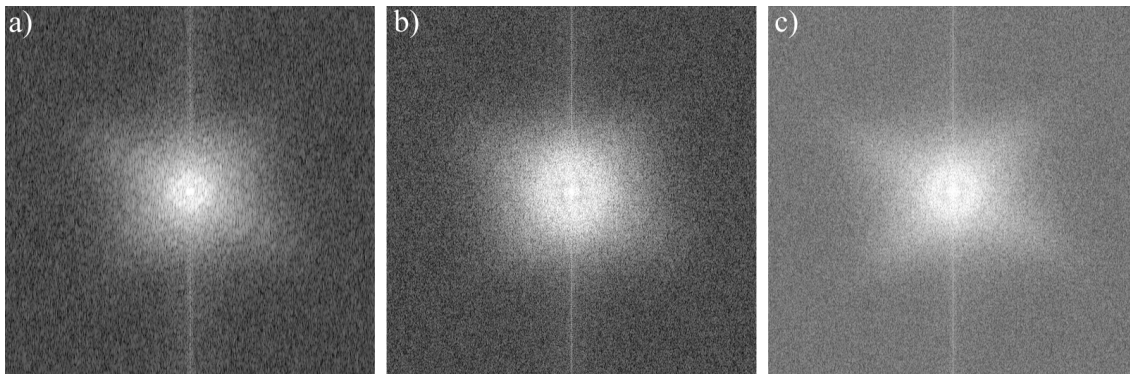


Abbildung 7.31: Schnelle Fourier-Transformationen (FFT) der in der Abb. 7.5 a) gezeigten Bereiche 1, 2 und 4. a) Region 1, b) Region 2 und c) Region 4.

Einerseits deutet dies auf eine Reduzierung von $\{111\}$ -Ebenen. Andererseits sind keine Beugungsringe zu erkennen, die auf eine zunehmende Bildung kreisförmiger Strukturen deuten. Eine mögliche Ursache für die nicht oder nur teilweise stattfindende Facettierung könnte die geringe Porosität dieser Region und die Abstände zu den Nachbarporen sein. Volumendiffusion findet nur dann statt, wenn ein Konzentrationsgradient vorliegt. D. h. die Facettierung findet nicht statt (bzw. nicht in der durchgeführten Versuchszeit), weil

die Poren zu weit von einander entfernt sind, oder bereits sehr schnell mit Beginn eines Annealingexperiments Abstände einnehmen, die durch die bereitgestellte Annealingtemperatur längere Zeiten für eine Diffusion benötigen würden. Eine zweite mögliche Ursache lässt sich ebenfalls aus dem FICK'schen - Gesetz (Gl. 2.14) ableiten. Bei gleichmäßiger bzw. symmetrischer Verteilung der Poren, sowie ähnlicher Porengröße innerhalb der Schicht, nimmt die Diffusion zwischen zwei Halbebenen ab, weil der Konzentrationsgradient zu allen Richtungen symmetrisch ist.

7.1.2 Oberflächendiffusion & Facettierung

Bei der Betrachtung der Porenverteilung für die vier Regionen der getemperten Schicht entsprechend Typ I (vgl. Abb. 7.5) hat sich gezeigt, dass eine Facettierung der Poren bei einer Annealingtemperatur von 700 °C vorliegt. Diese Auffälligkeit kann durch die Betrachtung der Diffusionsprozesse im Zusammenhang mit dem vorliegenden Gitter erklärt werden. Betrachtet man das erste FICK'sche Gesetz (Gl. 2.14), so findet die Diffusion allgemein entgegen des Konzentrationsgradienten statt. Geht man davon aus, dass Wasserstoff durch Zwischengitterdiffusion auch von der Oberfläche separierte Poren verlassen kann [74], so liegt an jeder Stelle an der ein Germaniumatom keinen Bindungspartner hat, ein Konzentrationsgefälle vor. Mikroskopisch gesehen existieren offene Germaniumbindungen in nicht geschlossenen Poren. Es kann zu zwei verschiedenen Szenarien kommen. Ist die Entfernung von einer zur nächsten Pore so groß, dass es nur bei sehr langen Versuchszeiten zu einer Volumendiffusion kommen kann, so bildet die Oberfläche eine Überstruktur bzw. Rekonstruiert [191]. So z. B. beim DAS-Modell nach Takayanagi *et al.* auf der Silicium (111)-Oberfläche [192]. Ist das Minimum der GIBBS-Energie jedoch noch nicht erreicht, findet eine Diffusion von Atomen von der Oberfläche der großen Pore zur kleineren Pore statt [74]. In diesem Sinne findet kein Abbau des Atomkonzentrationsgradienten, sondern der Abbau an offenen Bindungen statt. Folglich werden die Atome als Transportmittel zum Abbau des Konzentrationsgradienten der offenen Bindungen verwendet. Würde ein Ausgleich der Atomkonzentration stattfinden, würden die Poren gleiche Größen annehmen. Experimente zur Untersuchung der Diffusion mit unterschiedlich schweren Isotopen haben gezeigt, dass der Ringtauschmechanismus bei kristallinen Materialien nur in sehr seltenen Fällen zur Diffusion beiträgt [193]. Daraus folgt für die geätzten Proben, dass der Atomtransport nur durch die Besetzung von Leerstellen erfolgen kann. Platzwechsel im Gitterverbund ohne Leerstellenwanderung sind zu vernachlässigen. Somit können bei hinreichender Aktivierungsenergie und ohne Leerstellen im Kristall nur Oberflächenatome mittels Diffusion wandern. Dieser Transportmechanismus ist den anderen Transportmechanismen übergeordnet und insbesondere stärker als die Diffusion durch das Volumen [194, 195]. Dies erklärt auch die Bildung der vollständig geschlossenen und porenfreien Schicht an der Oberfläche. Hier steht zu Beginn des Temperns eine große Anzahl an nahezu geschlossenen Poren an der Grenzfläche zur Waferoberfläche zur Verfügung. Dabei kann es entweder zu einer Schließung der Oberfläche oder aber zu einer Facettierung großer Halbporen am Übergang zur Waferoberfläche kommen. Ersteres geschieht bei den in diesem Kapitel getemperten Schichten bei der Unterschreitung einer kritischen Porosität der obersten porösen Schicht. Dieses Verhalten wurde in [83], durch das geordnete Ätzen von Poren durch vorherige Herstellung einer Maske mittels Lithographie und anschließendem Ätzen von Kanälen, experimentell gezeigt. In diesem Fall waren die Poren jedoch mehrere μm tief und von zylindrischer Form in periodischer Anordnung. Auch in diesem Fall findet eine Minimierung offener Bindungen statt. Betrachtet man die in Abb. 7.32 a) gezeigte Pore, so bilden die Porenwände $\{110\}$ -Ebenen. Die Spitze ist durch $\{111\}$ -Ebenen zum Festkörper begrenzt. Jedes Oberflächenatom einer $\{110\}$ -Ebene besitzt zwei offene Bindungen. Diese sind durch blaue „Keulen“ Abb. 7.32 a) - c) angedeutet. Bindungen in bzw. aus der Tafelenebene sind nicht gezeigt. Mit steigender Temperatur

können die Oberflächenatome mittels Oberflächendiffusion ihre Plätze verlassen. Diffundieren Oberflächenatome in Richtung der Waferoberfläche, siehe Abb. 7.32 b), existiert die selbe Anzahl an offenen Oberflächenbindungen wie zuvor unter der Bedingung, dass $\{110\}$ -Ebenen aufgelöst werden. Wird eine Pore an der Oberfläche geschlossen, existieren an der Stelle der Elementarzelle nur vier offene Oberflächenbindungen, vgl. Abb. 7.32 c). Zuvor haben jedoch 8 offene Oberflächenbindungen existiert.

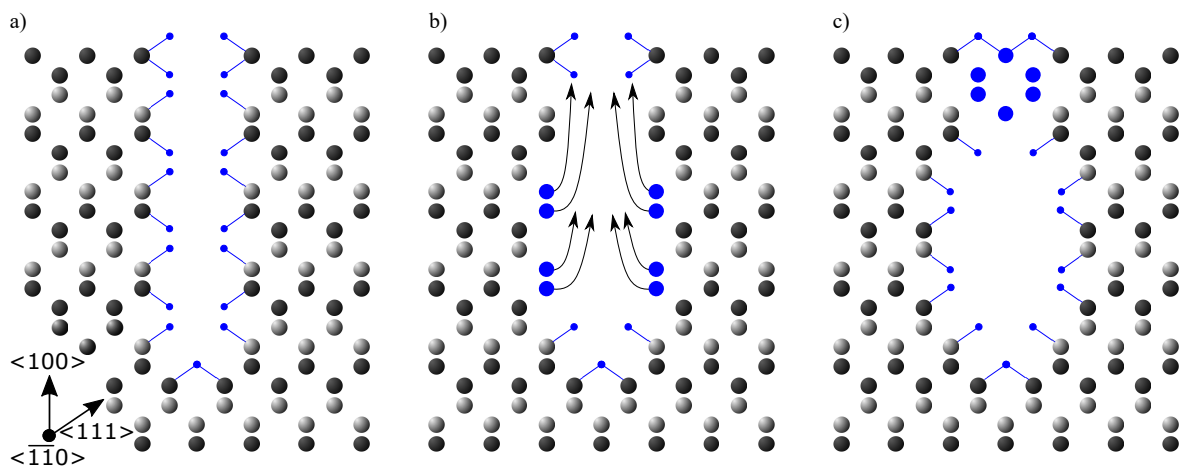


Abbildung 7.32: a) Schematische Darstellung eines Germaniumgitters mit einer durch $\{110\}$ -Ebenen begrenzten Pore der Dicke $\sqrt{2} \cdot a_{\text{Ge}}$. b) Oberflächendiffusion von Germaniumoberflächenatomen während eines Annealings (blaue Kreise). c) Geschlossene Poren nach einem Annealing. Blaue „Keulen“ symbolisieren freie Oberflächenbindungen. Atome der ersten Lage sind in schwarz bzw. der zweiten Lage in grau dargestellt.

Das Schließen der Oberfläche bedeutet somit einen Energiegewinn. Die Anzahl der offenen Bindungen auf der Oberfläche der Porenwände steigt durch die Diffusion der Atome nicht an. Für den Fall, dass auch die Struktur zwischen den Poren porös ist, zeigt sich eine deutlich ungleichmäßigere Verteilung der Poren innerhalb dieser Schicht. Die Schließung der Poren außerhalb der Nähe zur Waferoberfläche gleicht einem geordneten Kristallwachstum. Der Unterschied, bspw. zu einem Kristallwachstum aus der Gasphase besteht darin, dass keine Atome auf der existierenden Kristalloberfläche adsorbieren, weil diese im leeren Porenraum nicht vorhanden sind. Diese Situation ist durch einen Kristall mit einer Pore und vollständig geschlossenen Gitterebenen in Abb. 7.33 a) verdeutlicht.

Erst wenn Oberflächenatome ihre Position verlassen und bspw. an eine Stelle diffundieren, die einer vorgelagerten Gitterebene zugeordnet werden kann, siehe Abb. 7.33 b), besteht die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Atom als Keim zu einem Kristallwachstum führen kann. Hierfür bedarf es jedoch weiterer Atome. So kann das nun zum Oberflächenatom gewordene Volumenatom den Platz des ausgetretenen Oberflächenatoms einnehmen und ein weiteres Atom aus dem Gitter kann durch Volumendiffusion dessen Platz einnehmen, vgl. Abb. 7.33 c). In diesem Sinne diffundieren weitere Oberflächenatome auf die Oberflächenebenen und besetzen als Adatome Plätze, welche den größten Energiegewinn bewirken [74, 80]. Mit zunehmendem Wachstum werden Gleichgewichtsformen angenommen, die

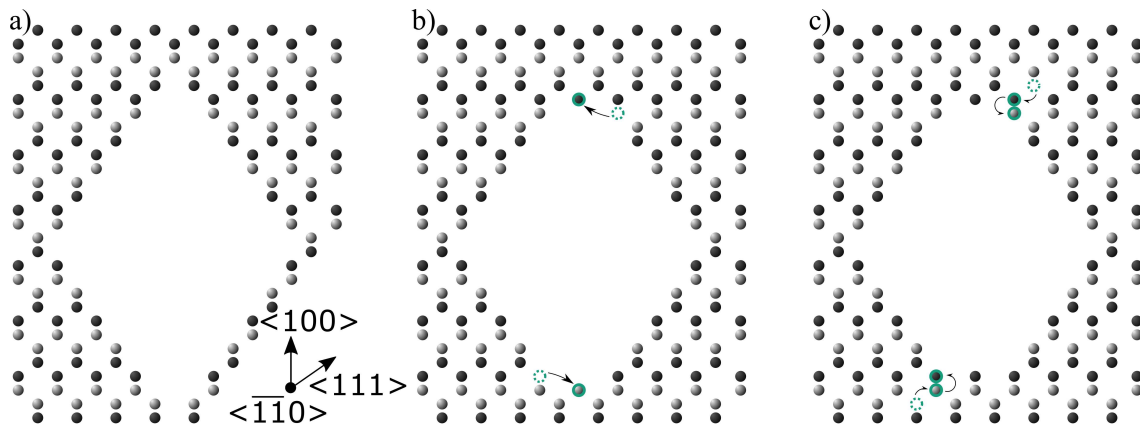


Abbildung 7.33: a) Oktaeder-förmige Pore im Germaniumkristall aus der Sicht der $[1\bar{1}0]$ -Ebene. b) Oberflächendiffusion eines Atoms aus einer der $\{111\}$ -Ebenen in eine der $\{100\}$ -Ebenen. c) Oberflächen- und Volumendiffusion von Atomen.

durch bestimmte Ebenen begrenzt sind. Liegt eine Pore im kubischen Kristallsystem bereits als Sphäre, begrenzt durch in $\{111\}$ -, $\{110\}$ -, und $\{100\}$ -Ebenen vor, so sind die Gleichgewichtsformen bereits vorhanden. Hierbei handelt es sich um die $\{111\}$ -Ebenen. Anhand der in [80] gezeigten Anlagerungsenergien ist die höchste Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung von Atomen und die Ausbildung wachstumsfähiger zweidimensionaler Keime im inneren einer Fläche größer als am Rande [80, 196]. Sind die Ausgangsporen bereits teilweise von $\{111\}$ -Ebenen begrenzt, wie es insbesondere in der verästelten Struktur der Fall ist, so entstehen Sphären, deren Größe von der Anzahl der Äste abhängt. Die Volumendiffusion von Atomen, welche für den Nachschub an Atomen verantwortlich ist, liegt in der Vergrößerung benachbarter Poren und folglich deren Auflösung. Dieser Sachverhalt wird im Anschluss an die Porenverkleinerung besprochen. Betrachtet man nun eine ideale Pore begrenzt durch alle in der Diamantstruktur existierende niedrig indizierte Ebenen, siehe Abb. 7.34 b), so kann aus Symmetriegründen auch nur ein Teil davon für eine Anlagerung an Atomen betrachtet werden. Betrachtet man insbesondere eine der $\{111\}$ -Ebenen des Porenteilkörpers in Abb. 7.34 b), so findet das Kristallwachstum bzw. die Porenverkleinerung bedingt durch die gegebene Temperatur wie folgt statt. Jede $\{111\}$ -Ebene ist an den Ecken durch drei $\{110\}$ -Ebenen, sowie an den Ecken durch drei $\{100\}$ -Ebenen begrenzt. Es existieren demnach drei invertierte Kanten und drei invertierte Ecken als Übergänge zu den benachbarten Ebenen. Wie in [80] gezeigt und bereits erwähnt, bilden sich bestimmte Gleichgewichtsformen aus. Das Wachsen dieser Formen kann durch Oberflächenatome der $\{100\}$ - sowie der $\{110\}$ -Ebenen durch Oberflächendiffusion und vorheriges Verlassen ihrer Plätze stattfinden. Dadurch, dass dreifach an $\{111\}$ -Ebenen gebundene Oberflächenatome zu keinem Energiegewinn durch deren Platzwechsel führen würden, ist deren Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel gering. Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der verwendeten Temperatur ab und die Oberflächendiffusion sorgt demnach dafür, dass Oberflächenatome in der Mitte der $\{111\}$ -Ebenen zweidimensionale Keiminseln bilden [80], vgl. Abb. 7.34 c).

Es kommt zu einem im Vergleich zu den anderen Kristallebenen schnelleren Wachstum,

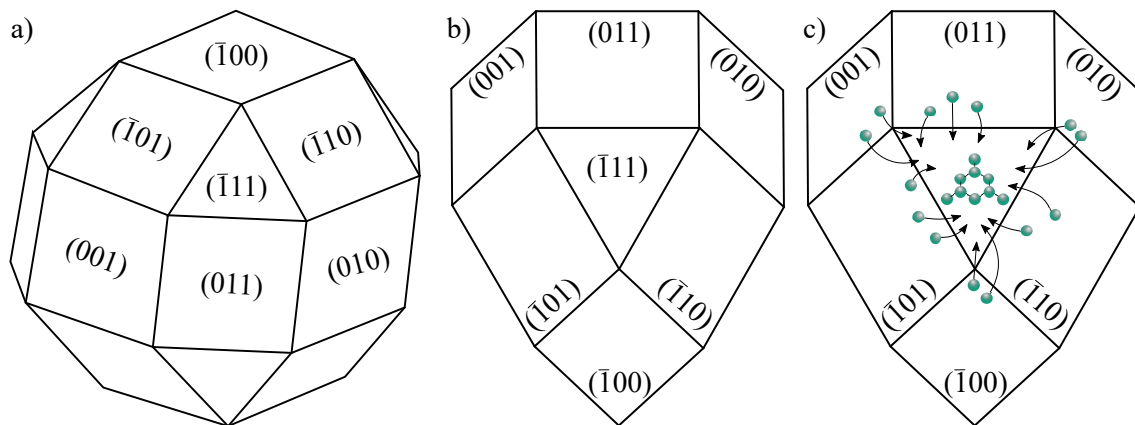


Abbildung 7.34: a) Aufbau des Diamantgitters mittels niedrig indizierter Ebenen. b) Teil einer idealisierten Pore aus der Innenansicht c) Oberflächendiffusion von Adatomen und Bildung zweidimensionaler Keiminseln.

sodass die Poren mit zunehmender Prozessdauer deutlich von $\{111\}$ -Ebenen begrenzt sind, siehe Abb. 7.33 a). Da mit jeder neuen Ebene der Durchmesser der Pore kleiner wird, ist der Nachschub an Oberflächenatomen, bzw. die Bedingung zum bevorzugten Wachstum der $\{111\}$ -Ebenen weiterhin gegeben, da die invertierten Kanten und Ecken zu den Nachbarebenen vorhanden sind. Abhängig von der Anzahl und Größe der Poren in der Nachbarschaft, wachsen sich teils gegenüberliegende $\{111\}$ -Ebenen schneller, sodass die Poren bald Parallelepipeden ähneln, vgl. Abb. 7.30 a). Nimmt die Pore im Laufe ihrer Entwicklung vollständig die Form eines Oktaeders an, so müssen notwendigerweise Atome aus den $\{111\}$ -Ebenen diffundieren und bilden zuerst $\{100\}$ -Ebenen, aus denen dann bevorzugt Oberflächenatome diffundieren und das weitere Wachstum der $\{111\}$ -Ebenen ermöglichen. In Anlehnung an [82], besitzen $\{110\}$ -Ebenen eine größere Verschiebegeschwindigkeit als $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen. Sie entstehen damit später als $\{100\}$ -Ebenen. Dementsprechend sind die vorliegenden Poren bei den durchgeführten Experimenten nur durch $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen begrenzt. Bei der Betrachtung der großen Poren fällt dies noch deutlicher auf, vgl. Abb. 7.30 a). Allerdings dienen die großen Poren als „Atomspender“ und es findet eine Auflösung der Kristallebenen statt. Je größer die Poren, desto ausgeprägter die Facettierung. Insbesondere ersichtlich an den Poren in Abb. 7.9 a) Region 3. Die erhöhte Temperatur hat unmittelbaren Einfluss auf die Diffusionskonstante, siehe Gl. 2.20. Hierdurch steigt nicht nur die Wahrscheinlichkeit, dass Atome ihre Position aus einer geschlossenen Halbebene verlassen können, sondern auch längere Strecken auf der Oberfläche und im Volumen wandern können. Das bedeutet gleichzeitig, dass auch insgesamt mehr Atome in der selben Zeit wandern, weil gleichzeitig mehr Atome mit der DEBYE-Frequenz um ihre Gleichgewichtsposition schwingen [74]. Somit können auch mehr Atome die $\{111\}$ -Ebenen in vorgelagerte, noch leere, Kristallebenen verlassen. Zusätzlich verlassen aber auch mehr Atome die $\{100\}$ -Ebenen, sodass es insgesamt zu einer größeren Anzahl an Anlagerungen von Atomen an die Ebenen kommt und die Poren gleichmäßiger geschlossen werden. Durch die verstärkte Anlagerung an Atomen, insbesondere an den invertierten Kanten, wachsen auch höher indizierte Ebenen mit großen Verschiebungsgeschwindigkeiten, wie bspw. die $\{112\}$ -Ebenen [80].

Die Poren resultieren in einer Kreis-ähnlichen (2D) bzw. kugelförmigen (3D) Gestalt. Da der Diffusionskoeffizient im kubischen Kristallgitter isotrop ist [74], werden die Ebenen der „atomspendenden“ Poren in Abhängigkeit der Anzahl der benachbarten Poren und insbesondere deren Entfernung zueinander aufgelöst, um eine Minimierung der GIBBS-Energie zu erreichen. Da ein Atom jeder Oberflächenebene auf einen darunter liegenden leeren Platz wandern kann, da es dort mindestens genauso stark gebunden ist, wie im Halbkristall [80] erfolgt eine normal zur Oberfläche stattfindende Ebenenauflösung. Demnach wären bei der Auflösung von Poren die Ebenen gleichberechtigt. Dennoch ist die Auflösung der $\{110\}$ -Ebenen offenbar schneller, da diese von $\{111\}$ -Ebenen beschränkt sind und sich ihre Fläche bzw. die Anzahl der Atome mit jeder weiteren abgelösten Atomlage verkleinert. Man erkennt dies innerhalb der großen Poren an den sechszähligen Ebenen. In Abb. 7.35 a) sind drei Ebenen aus zwei verschiedenen Perspektiven zu erkennen. Die Auflösung der (011)-Ebene und ihre damit verbundene Verschiebung um den Weg Δa , bedingt die Begrenzung dieser Ebene durch die (111)-, und $(\bar{1}11)$ -Ebene.

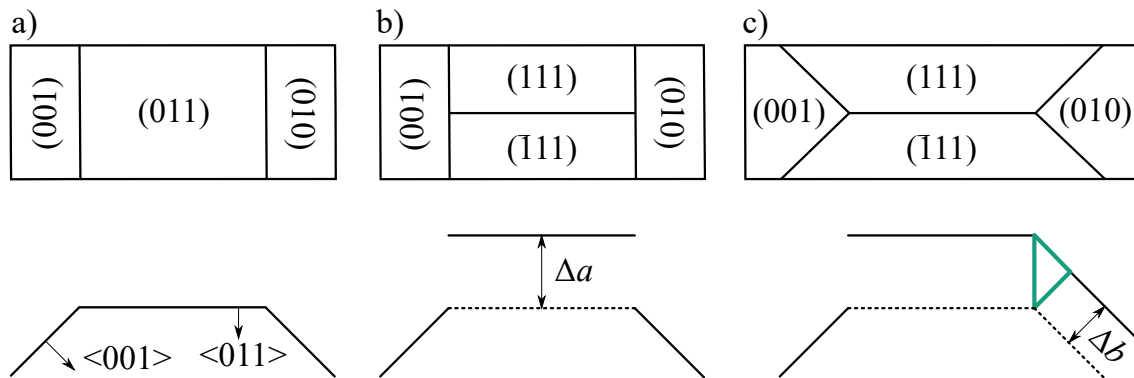


Abbildung 7.35: a) Sicht auf die angegebenen Ebenen einer Pore aus zwei verschiedenen Perspektiven. b) Auflösung einer Pore durch die Verschiebung der (011)-Ebene um die Strecke Δa und anschließende Begrenzung durch die $(\bar{1}11)$ - sowie (111)-Ebene. c) Auflösung einer Pore durch die Verschiebung der (011)- sowie der (010)-Ebene um die Strecke Δb . Ein türkises Dreieck verdeutlicht die Entstehung hexagonaler Ebenen.

Die Auflösung resultiert in der vollständigen Auflösung der (011)-Ebene. Der Schnittpunkt der so entstandenen (111)-, und $(\bar{1}11)$ -Ebene befindet sich im Mittelpunkt der ehemals existierenden (011)-Ebene, vgl. Abb. 7.35 b). Die Auflösung von $\{010\}$ -Ebenen ist zwar auch durch $\{111\}$ -Ebenen festgelegt, da diese aber einen Winkel von $\approx 35.26^\circ$ zu diesen Einnehmen, bildet sich aus einer viereckigen $\{001\}$ -Ebene ein Hexagon. Jener Sachverhalt ist in Abb. 7.35 c) angedeutet, wobei nur ein Teil der hexagonalen (001)- und (010)-Ebene gezeigt ist. Bereits 1993 zeigten Untersuchungen von implantiertem Helium in monokristallinem Silicium ebenfalls eine Facettierung bzw. die Ausbildung Tetrakaidekahedron-förmiger Hohlräume [197]. Unter der Annahme, dass die $\{011\}$ -Ebenen schneller aufgelöst werden, folgt auch die Zunahme der Differenz zwischen Δa und Δb . Die Zunahme der Fläche der (010)- bzw. der (001)-Ebene ist mittels des türkisen Dreiecks illustriert. Der maximal mögliche Durchmesser den bspw. die (010)-Ebene auf

diese Weise Einnehmen kann beträgt $D_{(010)} = 2\Delta b \sin(\pi/4)$. Da das System versucht die unter diesen Bedingungen minimal mögliche GIBBS-Energie durch Verkleinerung der offenen Oberflächenbindungen zu erreichen, ist eine Oberflächenrekonstruktion nicht ausgeschlossen. Insbesondere könnte dies der Fall sein, wenn große Poren hinreichend weit von anderen Poren entfernt sind.

7.1.3 Volumendiffusion & Oberflächenbindungsgradienten

Betrachtet man eine periodische Aneinanderreihung verschieden großer Poren in zwei Dimensionen, siehe Abb. 7.36 a), so kann die Anzahl ungesättigter Oberflächenbindungen K als eine Funktion in Abhängigkeit des Weges x und der sich an dieser Stelle befindender ungesättigter Bindungen n beschrieben werden:

$$K(x) = nx. \quad (7.1)$$

Hierzu seien die Poren von rechteckiger Form und durch vier Ebenen begrenzt. In z -Richtung durch die (100)- und ($\bar{1}00$)-Ebene mit einer Seitenlänge von b_{P_i} für die i -te Pore. In x -Richtung durch die (011)-, und ($0\bar{1}\bar{1}$)-Ebene mit einer Seitenlänge von a_{P_i} für die i -te Pore. Im \mathbb{R}^2 kann jede Pore mittels $\vec{x}_{P_i} = \vec{k}_{AP_i} \cdot \vec{a}_{P_i}$ bzw. $\vec{z}_{P_i} = \vec{k}_{AP_i} \cdot \vec{b}_{P_i}$ beschrieben werden. Wobei

$$\vec{k}_{AP_i} = \begin{pmatrix} x_{P_i} \\ z_{P_i} \end{pmatrix} \text{ bzw. } \vec{k}_{EP_i} = \vec{k}_{AP_i} + \vec{a}_{P_i} \quad (7.2)$$

die Anfangs- bzw. Endkoordinaten der i -ten Pore sind, siehe Abb. 7.36 a). Die z_{P_i} -Anfangskoordinate für alle Poren wird entsprechend so gewählt, dass $\forall z_{P_i} : z_{P_i} = 0$ gilt. Weiterhin gilt:

$$\vec{a}_{P_i} = \begin{pmatrix} a_{P_i} \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{b}_{P_i} = \begin{pmatrix} 0 \\ b_{P_i} \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

Eine derartige Verteilung der offenen Bindungen entlang der x -Koordinate kann als Rechteckfunktion beschrieben werden (siehe Abb. 7.36 c))

$$K(x) = \text{rect}(x) = \begin{cases} nx & \text{wenn } \exists \vec{b}_{P_i}(x) : |\vec{b}_{P_i}(x)| > 0 \\ 0 & \text{wenn } |\vec{b}_{P_i}(x)| = 0 \end{cases}. \quad (7.4)$$

Streng genommen ist die Anzahl offener Bindungen an den Positionen \vec{k}_{AP_i} und \vec{k}_{EP_i} die Summe aller Bindungen entlang \vec{b}_{P_i} , entsprechend aller offenen Bindungen entlang der (011)-, und ($0\bar{1}\bar{1}$)-Ebene, wohingegen entlang \vec{a}_{P_i} nur die gegenüberliegenden Bindungen betrachtet werden müssten. Für dieses vereinfachte Modell wird jedoch eine konstante Verteilung entlang der Pore in x -Richtung angenommen. Es existiert weiterhin eine Abbildung die jedem Wert $K(x) > 0$ eine Energie in Abhängigkeit der Anzahl freier Bindungen an diesem Ort zuweist. Gleichzeitig existiert eine Abbildung die jedem $K(x) = 0$, einen festen Energiewert zuordnet. Weist man nun die Summe aller Oberflächenenergien jeder Pore P_i ihrer Mittelpunktskoordinate $\bar{x}_{P_i} = |\vec{x}_{P_i} + \vec{a}_{P_i}|/2$ zu, ergeben sich Energiewerte in Abhängigkeit der Porengröße, dargestellt als blaue Punkte in Abb. 7.36 e). Weist man zusätzlich jeder Mittelpunktskoordinate zwischen zwei benachbarten Poren $\bar{x}_{P_{i+1}} = |\vec{x}_{P_{i+1}} - \vec{x}_{P_i} + \vec{a}_{P_i}|/2$ einen Energiewert abhängig von deren Abstand zu, ergeben sich zusätzliche Energiewerte, dargestellt als rote Punkte in Abb. 7.36 e). Diese Werte beschreiben im Zusammenhang mit der Summe der Oberflächenbindungsenergie wie viel Energie notwendig ist, damit ein Oberflächenatom aus einer Pore durch Volumendiffusion

die Nachbarpore erreicht. Dieser Wert hängt vom Abstand der Poren ab. Mit zunehmendem Abstand zweier Poren ist zwar ein Konzentrationsunterschied gegeben, aus dem FICK'schen Gesetz folgt jedoch, dass der Diffusionsstrom sinkt, weil der Konzentrationsgradient $\Delta c/\Delta x$ sinkt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Atome zwischen auseinanderliegender Poren diffundieren sinkt bei gegebener Temperatur und zunehmendem Abstand. Betrachtet man die Verteilung der ermittelten Energiewerte an den Mittelpunktskoordinaten der Poren, sowie deren Abständen zu den Nachbarporen als stetige Funktion $E(x)$, liegt die in Abb. 7.36 g) gezeigte Situation vor.

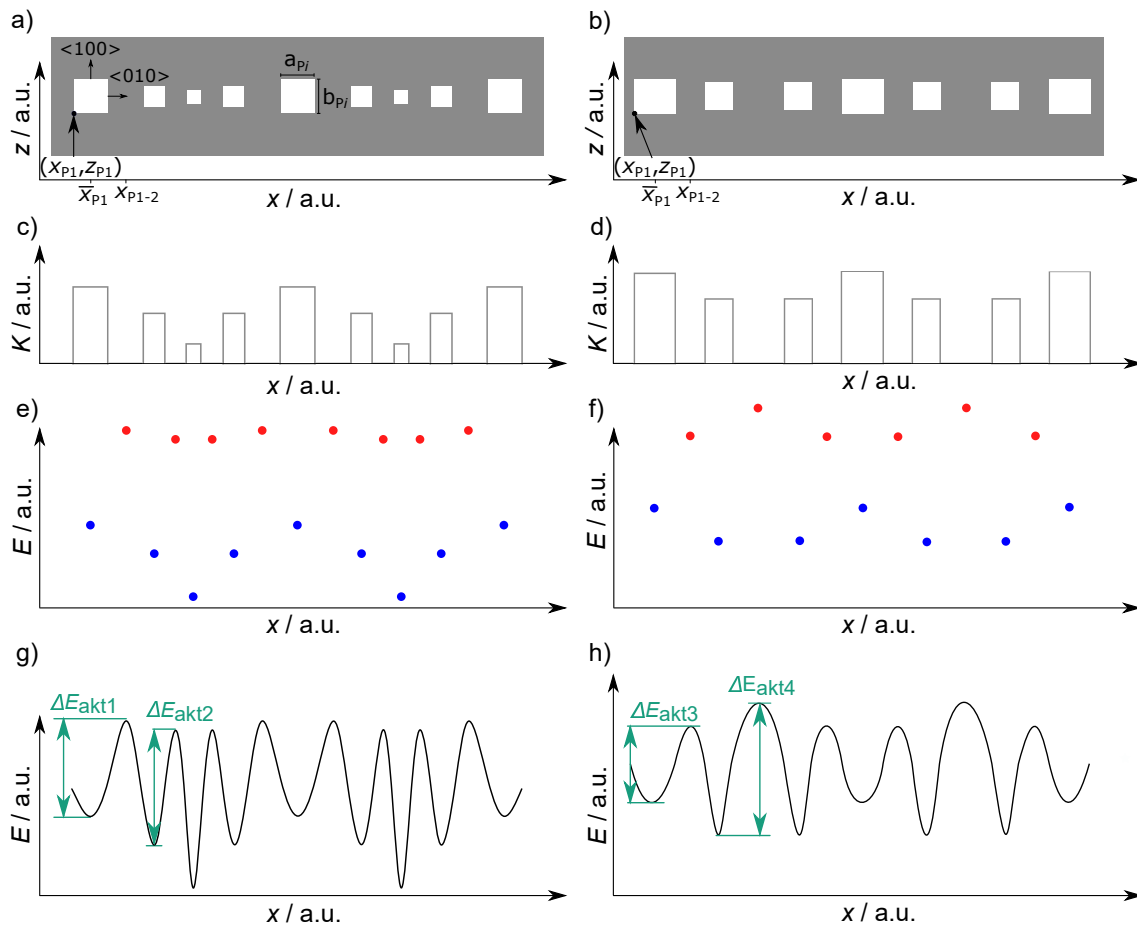


Abbildung 7.36: a) Schematische Darstellung einer linearen Kette an Poren im Festkörper zum Zeitpunkt $t_1 = 0$. c) Konzentration offener Bindungen entlang der in a) gezeigten Kette. e) Energiediagramm mit Einträgen in rot in Abhängigkeit des Abstandes benachbarter Poren, sowie Einträgen in blau in Abhängigkeit der Anzahl offener Bindungen pro Pore. g) Energiediagramm für die Volumendiffusion freier Bindungen entlang der linearen Porenkette aus a). b), d), f) & h) entsprechend a), c), e) & g) zu einem Zeitpunkt $t_2 > t_1$ (nach einem Annealing).

Die Abstände der Minima dieser Funktion zu der x -Achse entsprechen nun der Energie, die es bedarf die Anzahl offener Bindungen zu minimieren. Die Maxima dieser Funktion beschreiben die Energie, die aufgrund des Abstandes der Poren aufgebracht werden muss, damit Atome einer Pore in eine benachbarte Pore gelangen können. Aufgrund der

Nähe und Abfolge der Poren bezeichnen die Aktivierungsenergien $\Delta E_{\text{akt}1}$ und $\Delta E_{\text{akt}2}$ die in diesem Fall notwendige Energie für den Transport an Bindungen bzw. Atomen. Die tiefsten lokalen Minima dieser Funktion zeigen, durch den kürzesten Abstand zur Nullpunktsenergie, dass die kleinsten Poren am wenigsten offene Bindungen besitzen und somit am wenigsten Atome zum Sättigen dieser Bindungen benötigen. Weiterhin wird angenommen, dass durch die verwendete Annealingtemperatur beide Aktivierungsenergien überwunden werden können. Demnach wandern Atome aus den größeren Poren zu den kleineren und minimieren dadurch die Anzahl der offenen Bindungen der kleineren Poren. Je nachdem wie stark der Konzentrationsgradient und die Abstände der Poren sind, ist auch die Anzahl der Atome, die zwischen den Poren ausgetauscht werden kann unterschiedlich. Dadurch ändert sich die Ausdehnungen der Poren. Nach der in diesem Fall durchgeführten Versuchsdauer t liegt die in Abb. 7.36 h) abgebildete Funktion $E(x)$ vor, mit den nun existierenden Aktivierungsenergien $\Delta E_{\text{akt}3}$ und $\Delta E_{\text{akt}4}$. Wobei gilt $\Delta E_{\text{akt}3} < \Delta E_{\text{akt}4}$. Weiterhin wird angenommen, dass es sich hierbei um den neuen Gleichgewichtszustand handelt und $\Delta E_{\text{akt}4}$ durch die bereitgestellte thermische Energie zwar überwunden werden kann aber durch den kleineren Konzentrationsgradienten der Diffusionsstrom abnimmt. Streng genommen beträgt der Konzentrationsgradient zwischen zwei gleich großen Poren dann 0. Transformiert man die Funktion $E(x)$ zurück, so ergibt sich die in Abb. 7.36 d) abgebildete Funktion $K(x)$ und die damit einhergehende lineare Kette der Poren, vgl. Abb. 7.36 b). Es wird deutlich, dass die Diffusion der Atome getrieben ist von Konzentrationsgradienten der offenen Bindungen. Betrachtet man hierzu bspw. die facettierte Region 3 in Abb. 7.5 a) oder die parallel zur Oberfläche deutlich stärker ausgedehnten und in Abb. 7.14 a) gezeigten Poren in Region 1 so bestätigt sich die Entwicklung der Poren nach der Annahme der Reduzierung der Oberflächenbindungen. Insbesondere zeigt sich anhand dieser Schichtstapel, dass die verästelte Schicht als Diffusionsbarriere verwendet werden kann.

Für den Fall, dass Poren nicht nur entlang einer linearen Kette in x -Richtung, sondern auch in der $-z$ -Richtung existieren, wird die in Abb. 7.37 a) gezeigte Situation betrachtet. Die Konzentration freier Oberflächenbindungen wird in $-z$ -Richtung analog durch eine Funktion $K(z)$ beschrieben. Insgesamt ist die Konzentration jedoch eine zweidimensionale Funktion $K(x, z)$. Würde man die Veränderung der Poren in allen Raumrichtungen und in Abhängigkeit der Zeit betrachten ergibt sich für K eine mehrdimensionale Funktion der Form $K(x, y, z, t)$. Hier wird jedoch nur der zweidimensionale Fall zu zwei verschiedenen Zeitpunkten betrachtet. Das Energiediagramm entlang der x -Achse ist in Abb. 7.37 c) bzw. entlang der $-z$ -Achse in Abb. 7.37 e) abgebildet. In diesem Fall besitzen die Atome einen zusätzlichen Freiheitsgrad und können dementsprechend entlang der $-z$ -Achse diffundieren, falls Leerstellen vorhanden sind. Es wird weiterhin angenommen, dass die Energien $\Delta E_{\text{akt}1} - \Delta E_{\text{akt}5}$ durch die zur Verfügung gestellte thermische Energie während der gesamten Versuchszeit zu einem ausreichenden Teilchendiffusionsstrom führt, sodass es zu einem signifikanten Abbau offener Bindungen kommt. Durch den Konzentrationsgradienten der freien Bindungen erfolgt nun eine Diffusion an Atomen in x - und in z -Richtung. Die Anzahl der Atome hängt von dem Konzentrationsgefälle in die entsprechenden Richtungen ab, so dass nach einer Zeit t die in Abb. 7.37 d) und e) abgebildeten Energiediagramme vorliegen. Zu diesem Zeitpunkt existieren die drei Aktivierungsener-

gien $\Delta E_{\text{akt}6} - \Delta E_{\text{akt}8}$ was dazu führt, dass die Anzahl der Gesamtporen sinkt. Die sich ergebende Anordnung an Poren ist in Abb. 7.37 b) dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Diffusion nicht nur zu einer lateralen, sondern auch zu einer orthogonalen Ausdehnung der Poren geführt hat. Eine solche Situation stellt sich bspw. in der Region 1 in Abb. 7.21 a) ein. Dadurch, dass die verästelte Schicht fehlt, können Atome entlang der z -Achse diffundieren.

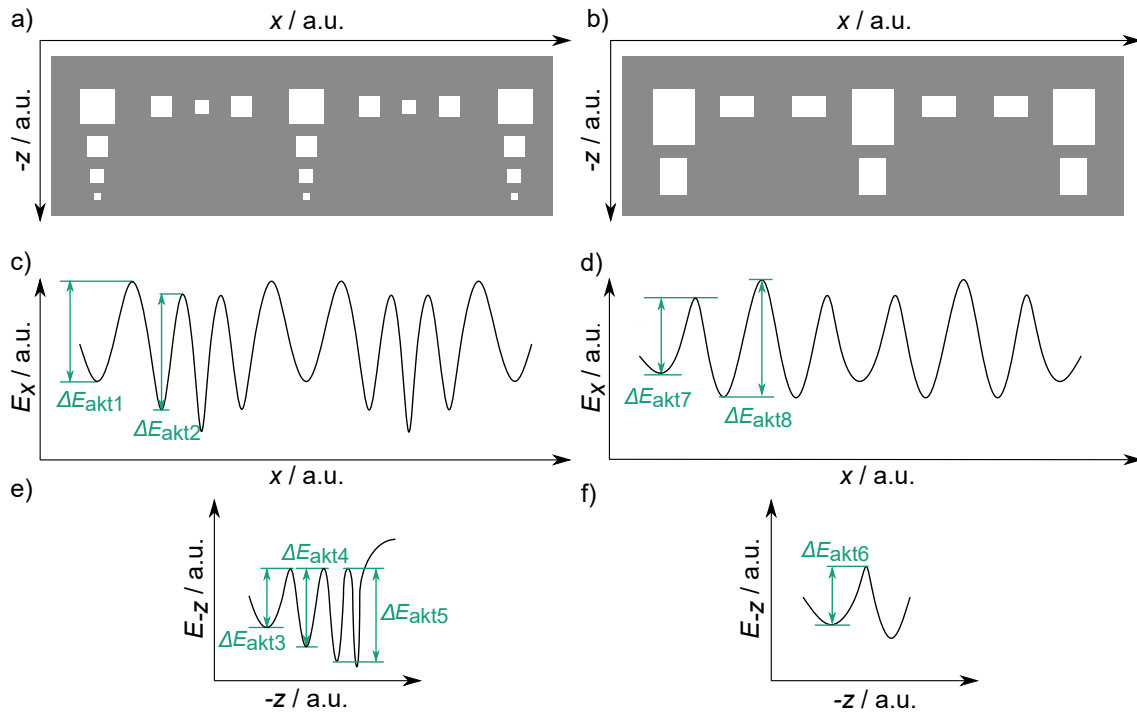


Abbildung 7.37: a) Schematische Darstellung einer linearen Kette an Poren im Festkörper zum Zeitpunkt $t_1 = 0$ in x - sowie in $-z$ -Richtung. c) & e) Energiediagramme für die Volumendiffusion freier Bindungen entlang der linearen Porenketten in x - bzw. $-z$ -Richtung aus a). b), d) & f) entsprechend a), c) & e) zu einem Zeitpunkt $t_2 > t_1$ nach einem Annealingexperiment.

Bei einer Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800°C steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen trotz kleinem Konzentrationsgradienten in der gegebenen Versuchszeit von einer Porenoberfläche zu einer anderen Porenoberfläche diffundieren können. So sind die Poren der Region 1 in Abb. 7.24 a) bei einer Annealingtemperatur von 800°C deutlich symmetrischer als bei 700°C . Mit ein Grund ist die Diffusion von Atomen aus der hochporösen Region 2 in die Region 1, welche die Konzentrationsgradienten abflacht und die Wahrscheinlichkeit zur Diffusion in z -Richtung aufgrund des dann sinkenden Konzentrationsgradienten verkleinert.

Anforderungen an einen porösen Schichtstapel zur Entstehung einer Separationsschicht

Soll entsprechend des verwendeten Modells eine symmetrische Region 1 mit geschlossener Schicht am Übergang zur Waferoberfläche und eine hochporöse Region am Übergang zum ungeätzten Festkörper entstehen, so muss die poröse Schicht wie folgt aufgebaut sein: die erste Region könnte direkt als niederporöse verästelte Struktur beginnen, aber auch eine einige hundert Nanometer Dicke schwammartige Struktur könnte den Anfang bilden. In jedem Fall sollte die verästelte Struktur eine Dicke von $\approx 0.5 \mu\text{m}$ haben um als Diffusionsbarriere zu wirken. Unterhalb der Region 1 sollte eine Region 2, bestehend aus einer hochporösen schwammartigen Struktur, existieren. Hierdurch wird eine Diffusion orthogonal zur Waferoberfläche begünstigt, indem sich zunächst zwischen diesen Schichten eine kristalline geschlossene Schicht ausbildet. Auf diese Weise nimmt der Konzentrationsgradient ausgehend von der hochporösen schwammartigen Struktur in Richtung der Waferoberfläche ab. Sodann setzt die Diffusion lateral zur Waferoberfläche innerhalb der hochporösen schwammartigen Struktur ein und es entsteht eine Separationsschicht. Eine ähnliche poröse Schicht ist in Abb. 6.56 dargestellt, jedoch stellt die Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen ebenfalls eine Diffusionsbarriere dar. In jenem Fall müsste die Dauer des Separationsprozesses verringert, sowie die Stromdichte erhöht werden.

7.1.4 Diskussion Temperaturabhängiges Tempern im Bulk

Dieses Unterkapitel hatte die Untersuchung des Verhaltens verschiedener poröser Germaniumschichten während eines unter Wasserstoffatmosphäre stattfindenden Hochtemperaturprozesses zum Gegenstand. Insbesondere diente der molekulare Wasserstoff dazu, dass die Oberflächenatome keine Bindungen mit artfremden Atomen eingehen und so die Diffusion erfolgen kann um im Idealfall Bereiche einer gewünschten Porosität und Porenform zu erzeugen. Hierzu wurden insgesamt drei verschiedene poröse Schichtstapel bei Temperaturen von 700 °C und 800 °C für 30 min getempert. Die Schichten wurden so gewählt, dass sie aus einer abwechselnden Abfolge poröser Regionen verschiedener Eigenschaften aufgebaut sind (Typ I- Typ III). Die Grundlage der Auswertung bildeten die nach dem Tempern resultierenden Poren. Als quantifizierbare Größen wurden hierbei die Porenfläche, sowie der maximale Feret - Durchmesser verwendet. Sodann erfolgte eine Einteilung der nach dem Tempern resultierenden Schichten in Regionen, vorzugsweise in Anlehnung an die ehemals vor dem Annealing existierenden Bereiche. Für jede dieser Regionen wurden die Verteilungen basierend auf den erwähnten Merkmalswerten untersucht. Die Art der Verteilung, in diesem Fall die logarithmische Normalverteilung, erlaubte es in Abhängigkeit der errechneten statistischen Maßzahl bspw. Aussagen über die Symmetrie der Poren zu treffen. Dadurch sollten insbesondere Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten und etwaige Gleichgewichtszustände der porösen Schichtstapel gewonnen werden. Ein großer Fokus wurde auf die verästelte Struktur gelegt. Die Auswirkungen dieser Struktur wurden bzgl. ihrer Lage im Schichtstapel begutachtet. Dabei wurde die verästelte Struktur in dichter Form zunächst in einem vierer Schichtstapel verwendet, welcher als Typ I Schichtstapel benannt wurde. Der Typ I Schichtstapel basiert auf einer verästelten Struktur eingebettet zwischen zwei höher porösen Schichten und zusätzlich einer verästelten Struktur die sich unter der höher porösen Struktur am Übergang zum ungeätzten Festkörper befindet, vgl. Abb. 7.4. Für beide Annealingtemperaturen hat sich die verästelte Struktur als eine Art Diffusionsbarriere herausgestellt. Eine statistische Untersuchung der Verteilung der nach dem Tempern resultierenden Porenflächen, sowie der maximalen Feret - Durchmesser konnte mittels einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden. Aufgrund der ermittelten Verteilungen bzgl. der erwähnten Merkmalswerte nach dem Tempern bei 800 °C konnten den verästelten Ausgangsstrukturen bessere Symmetrieeigenschaften zugeschrieben werden als den höher porösen schwammartigen und niedriger porösen verästelte Strukturen. Wobei die Symmetrieeigenschaften bei einer Annealingtemperatur von 800 °C gestiegen und die (verbliebenen) Poren insgesamt auch größer geworden sind. Beim Tempern eines porösen Schichtstapels vom Typ II ohne eine verästelte Struktur am Übergang zum ungeätzten Festkörper ergaben sich deutliche Unterschiede bzgl. der verwendeten Annealingtemperaturen. So liegt bei einer Annealingtemperatur von 700 °C eine deutliche Begrenzung der porösen Schicht durch $\{111\}$ -Ebenen vor, siehe Abb. 7.14. Innerhalb der begrenzten Bereiche am Übergang zum ungeätzten Festkörper existieren lokal Bereiche deutlich höherer Porosität. Dies äußert sich durch einen größeren Durchmesser und eine kleinere Anzahl an Poren als in den benachbarten durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzten Bereichen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die initiale Porosität der schwammartigen Schicht zu niedrig

gewesen ist, sodass nur eine geringe Anzahl an Poren den kritischen Radius, welcher zu deren Vergrößerung notwendig ist, überschreiten konnten. Die nach dem Tempern bei 700 °C resultierenden Poren der vormals existierenden verästelten Struktur innerhalb des porösen Schichtstapels vom Typ II zeigten eine höhere Symmetrie als die resultierenden Poren der ehemals existierenden schwammartigen Strukturen (basierend auf der Porenfläche und dem maximalen Feret - Durchmesser als zugrunde liegende Merkmalswerte). Beim Tempern des porösen Schichtstapels vom Typ II bei 800 °C bildet sich eine Region hoher Porosität bzw. großer Poren am Übergang zum ungeätzten Festkörper aus. In Richtung der verästelten Struktur (orthogonal zur Waferoberfläche) musste dementsprechend eine derartige Diffusion von Atomen stattfinden, dass sich teilweise eine kristalline und überwiegend geschlossene Schicht bis hin zum Übergang zur ehemals verästelten Struktur ausbilden konnte, vgl. Abb. 7.17. Beim vollständigen Verzicht auf die verästelte Struktur am Übergang zum ungeätzten Festkörper, beschrieben durch den porösen Schichtstapel vom Typ III, entstand eine ähnliche von großen Poren durchsetzte Region (maximale Feret - Durchmesser der Poren von über 1 μm) schon bei einer Annealingtemperatur von 700 °C. Eine Begrenzung durch $\{111\}$ -Ebenen zeigte sich in diesem Fall jedoch innerhalb der porösen Gesamtschicht und nicht am Übergang zum ungeätzten Festkörper, vgl. Abb. 7.21. Gleichzeitig entstand auch ähnlich wie bei einer bei 800 °C getemperten Typ II Probe eine teilweise kristalline bzw. geschlossene Schicht. Beim Tempern des porösen Schichtstapels vom Typ III bei einer Annealingtemperatur von 800 °C hat sich der Durchmesser der aus der ehemals unmittelbar an die Waferoberfläche anschließenden hochporösen schwammartigen Struktur resultierenden Poren vergrößert (Abb. 7.24). Im Umkehrschluss konnten durch die Diffusion kleinere Poren vollständig mit Atomen aufgefüllt werden. Dies führte zu besseren Symmetrieeigenschaften der Poren innerhalb dieser Schicht, da die Verteilung der Porenflächen, sowie der maximalen Feret - Durchmesser diesen Schluss zugelassen haben. Aber auch die sich am Übergang zum ungeätzten Festkörper befindenden Poren zeigten eine Vergrößerung des Durchmessers auf teilweise über 2 μm lateral zur Waferoberfläche. In diesem Sinne kann davon ausgegangen werden, dass die höhere Temperatur eindeutig dazu geführt hat, dass in gleicher Zeit wie bei einer Annealingtemperatur von 700 °C mehr Atome diffundiert sein müssen. Insbesondere deutet dies auch darauf, dass mehr Atome in der Lage sind über größere Strecken zu diffundieren als bei einer niedrigeren Annealingtemperatur.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim Annealing mit einer Temperatur von 800 °C auch ein deutlich höherer Symmetriegrad der Porenform einhergeht. Ein vereinfachtes Modell der Poren in der Form linearer Ketten konnte zeigen, wie sich die Poren entsprechend ihrer Anzahl an freien Oberflächenbindungen vergrößern bzw. verkleinern. Dabei hat sich gezeigt, dass hochporöse Schichten eine Ausdehnung lateral zur Waferoberfläche aufweisen, wenn diese von Diffusionsbarrieren umgeben sind. Dieser Sachverhalt ist im Hinblick auf eine erfolgreiche Abtrennung nach dem Tempern besonders zu beachten. Entsprechend ist dafür zu sorgen, dass zwischen der verästelten und der hochporösen Struktur, entsprechend Abb. 6.56 & Abb. 6.57, eine Schicht generiert wird in die Atome aus beiden Schichten diffundieren können. So entsteht eine geschlossene Schicht ähnlich wie am Übergang zur Oberfläche, die die Wahrscheinlichkeit einer orthogonal zur Waferoberfläche stattfindenden Ausdehnung der Poren in der hochporösen Schicht verringert,

eine parallel zur Waferoberfläche stattfindende Ausdehnung jedoch erhöht.

7.2 Morphologie & Rauheit der Oberfläche

Üblicherweise verwendet man die CMP behandelten Ge-(100)-Wafer mit *RMS*-Werten von ≈ 300 nm - 500 nm direkt als Epitaxievorlage für die Metallorganische Gasphasenepitaxie. Wie bereits mehrfach erwähnt besitzen die Wafer einen Miscut von 6° zu der nächsten {111}-Ebene. Dadurch wird dem heteropolaren Charakter der Bindungen der aufzuwachsenden Materialien Rechnung getragen, bspw. GaAs oder InP. Die auf der Waferoberfläche existierenden Terrassen begünstigen das Wachstum, da auf der Oberfläche diffundierende Atome in ihrer Bewegung limitiert werden und so bspw. auch Korngrenzen bzw. Antiphasengrenzen minimiert werden [198–201]. Die in dieser Arbeit hergestellten und besprochenen Schichten unterscheiden sich jedoch in der Oberflächenbeschaffenheit, da diese im ersten Schritt porosifiziert und im zweiten Schritt unter Wasserstoff-Atmosphäre getempert werden. Die Oberflächen werden dementsprechend nicht poliert, erfahren jedoch nach ihrer Kristallisation einen zusätzlichen Hochtemperaturprozess. Es ist jedoch nicht eindeutig geklärt ob und wie sich eine etwaig stattfindende Restrukturierung der CMP behandelten Wafer während der metallorganischen Gasphasenepitaxie auf die Adsorption der Atome auswirkt. So soll die Untersuchung der resultierenden Oberflächen nach einem Hochtemperaturprozess poröser Schichten Gegenstand der Untersuchungen dieses Kapitels sein. Auf Basis der Erkenntnisse soll eine Aussage darüber getroffen werden, welche Unterschiede zu den CMP behandelten Oberflächen vorliegen und etwaige Vor- bzw. Nachteile aufgezeigt werden.

7.2.1 AFM-Untersuchungen getemperteter poröser Ge-Oberflächen

Aus der Betrachtung der REM-Querschnittsbilder der getemperten porösen Schichten der Typen I-III konnte zwar auf eine geschlossene Oberfläche an der betrachteten Stelle geschlossen werden, Aussagen über die Morphologie konnten jedoch nicht gemacht werden. Wie bereits mehrfach erwähnt sollte im Hinblick auf das Wachstum einer Heterostruktur einerseits eine geringe Rauigkeit und andererseits auch das Vorhandensein des Miscuts angestrebt werden. Dieses Unterkapitel befasst sich mit dem Einfluss der verwendeten Annealingtemperatur auf die Morphologie und Rauheit der Oberfläche. Hierfür werden die Probenoberflächen der bereits vorgestellten porösen Germaniumschichten vom Typ I-III mittels Rasterkraftmikroskop untersucht und ausgewertet. Ebenso handelt es sich um die selben Proben wie in Kap. 7.1, sodass die verwendeten Annealingtemperaturen bei 700°C , sowie 800°C liegen. Das Rasterkraftmikroskop wurde für alle Messungen im Non-Contact-Mode verwendet. Einen ersten Überblick gibt die Zusammenfassung aller ermittelten Rauigkeiten im Zusammenhang mit der Untersuchung der Oberflächen, siehe Tab. 7.7.

Tabelle 7.7: Übersicht über die ermittelten Rauigkeiten für die porösen Schichtarten vom Typ I- III bei Annealingtemperaturen von 700 °C & 800 °C.

Poröse Schichtart	Annealingtemperatur / °C	<i>RMS</i> / nm
Typ I	700	2.35
Typ I	800	1.89
Typ II	700	7.47
Typ II	800	3.19
Typ III	700	5.99
Typ III	800	1.86

Einfluss einer porösen Schicht vom Typ I auf die Morphologie & die Rauheit der Oberfläche bei einer Annealingtemperatur von 700 °C & 800 °C

Beginnend bei einer porösen Schicht vom Typ I, vgl. Abb. 7.5, bestehend aus verästelten sowie schwammartigen porösen Strukturen, ergibt sich nach dem Annealing das in Abb. 7.38 a) gezeigte AFM - Bild.

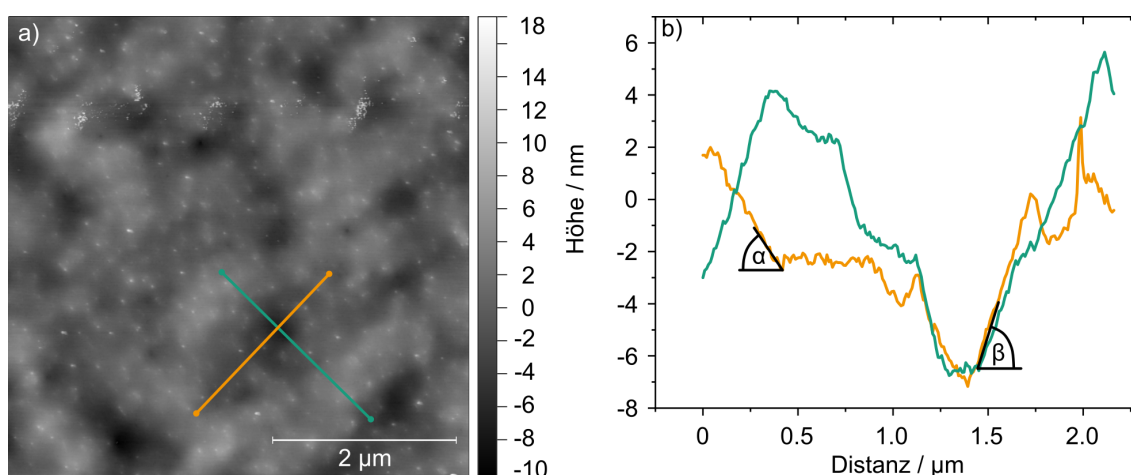


Abbildung 7.38: a) AFM - Topographieaufnahme (Non - Contact - Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.5 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100) - Ebene: $\alpha \approx 52^\circ \pm 3^\circ$, sowie $\beta \approx 72^\circ \pm 2^\circ$.

Für die Rauigkeit ergibt sich ein Wert von $RMS \approx 2.35$ nm. Die maximale Höhendifferenz beträgt ≈ 28 nm. Die Oberfläche beschreibt im wesentlichen eine Landschaft aus Tälern und Bergen. Teilweise sind nadelartige Inseln zu erkennen, die bei einer Breite zwischen 15 nm - 20 nm, eine Höhe von bis zu 10 nm aufweisen. Im Rahmen der Auswertung dieses Kapitels konnte nicht abschließend geklärt werden wie es zu der Entstehung dieser Inseln kommt, sowie welche Zusammensetzung diese besitzen. Betrachtet man weiterhin die entlang der in Abb. 7.38 a) verlaufenden und in Abb. 7.38 b) gezeigten Höhenprofile, ergibt

sich eine charakteristische Textur. So existieren Flächen, die Winkel von $\alpha \approx 52^\circ \pm 4^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 1^\circ$ in Bezug zu der (100) - Ebene einnehmen. Hierbei könnte es sich um die {111} - Ebenen, sowie andere höher indizierte Ebenen handeln bspw. die (133) - Ebene. Die Entstehung solcher Ebenen wird allerdings unter UHV - Bedingungen beschrieben bspw. für Silicium in [202]. Ob es unter Wasserstoffatmosphäre zu ähnlichen Rekonstruktionen kommt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die theoretischen Werte dieser Winkel betragen entsprechend 54.736° bzw. 76.737° . In [203, 204] bspw. werden die (113) - und die (5 5 12) - Ebene als zwei der stabilsten höherindizierten Ebenen zwischen der (001) - und der (111) - Ebene im Silicium genannt. Da die vorliegende Probenoberfläche nicht nur eine Missorientierung von 6° zu der nächsten (111) - Ebene, sondern auch unterschiedliche Anätzpunktdichten besitzt, kommt es eventuell zu der Entstehung der höherindizierten Oberflächen auf den existierenden Terrassen. Zwar sind die in Abb. 7.39 b) bestimmten Winkel mit Vorsicht zu betrachten und können deutlich von den real vorliegenden Winkeln abweichen, die Abbildung der Höhenunterschiede sollte jedoch der Realität entsprechen. Demnach ist es durchaus möglich, dass abhängig von der darunter liegenden porösen Schichtart und der damit eingehenden evtl. unterschiedlichen Diffusion der Atome auch unterschiedliche kristallographische Ebenen vorliegen. Durch die Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800°C ergibt sich eine vergleichbare Textur der Oberfläche. Die in Abb. 7.39 a) gezeigte AFM - Aufnahme verdeutlicht diesen Zusammenhang. Mit einem Rauigkeitswert von $RMS \approx 1.89\text{ nm}$ hat sich die Oberfläche diesbezüglich gebessert. Der maximale Höhenunterschied beträgt nun $\approx 12\text{ nm}$. Weiterhin sind, wie schon bei einer Annealingtemperatur von 700°C Nadel - artige Inseln vorhanden. Die Textur der Oberfläche bilden jedoch abwechselnd Täler und Berge, die beziehungsweise zu Abb. 7.39 b) auch in diesem Fall durch 111 - bzw. {113} - Ebenen begrenzt werden könnten.

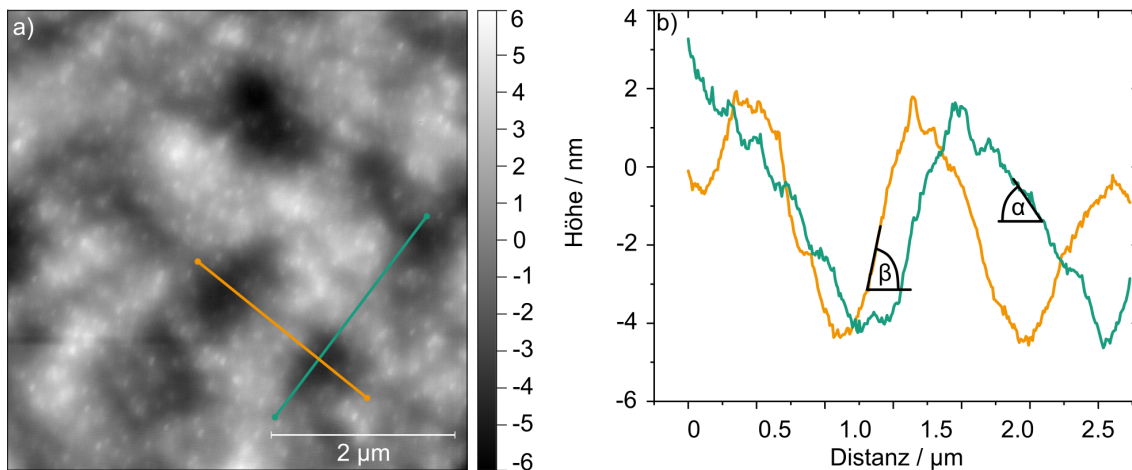


Abbildung 7.39: a) AFM - Topographiaufnahme (Non - Contact - Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.9 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5)\ \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100) - Ebene: $\alpha \approx 52^\circ \pm 4^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 1^\circ$

Einfluss einer porösen Schicht vom Typ II auf die Morphologie & die Rauheit der Oberfläche bei einer Annealingtemperatur von 700 °C & 800 °C

Die vom Typ II untersuchte und bei 700 °C getemperte poröse Schicht besitzt einen Rauigkeitswert von $RMS \approx 7.47$ nm. Weiterhin handelt sich um eine deutlich andere Oberflächenmorphologie als bei Typ I, siehe Abb. 7.40 a), sowie Höhenunterschiede von bis zu 50 nm. Besonders auffallend an dieser Schicht war die hohe Anzahl der Poren unterhalb der geschlossenen oberflächennahen Schicht, siehe 7.14. In diesem Zusammenhang liegt in dieser Region auch eine höhere Porosität vor als in einer vergleichbaren Schichttiefe der porösen Schicht vom Typ I. Betrachtet man zusätzlich die entlang der in Abb. 7.40 a) gekennzeichneten Linien und in Abb. 7.40 b) dargestellten Höhenprofile, werden die Täler nicht durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt. Die ermittelten Winkel betragen $\alpha \approx 82^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ$. Je tiefer das Tal, desto größer ist der Winkel im Bezug zu der (100)-Ebene. In diesem Fall könnte es sich um die hochindizierte (155)-Ebene handeln.

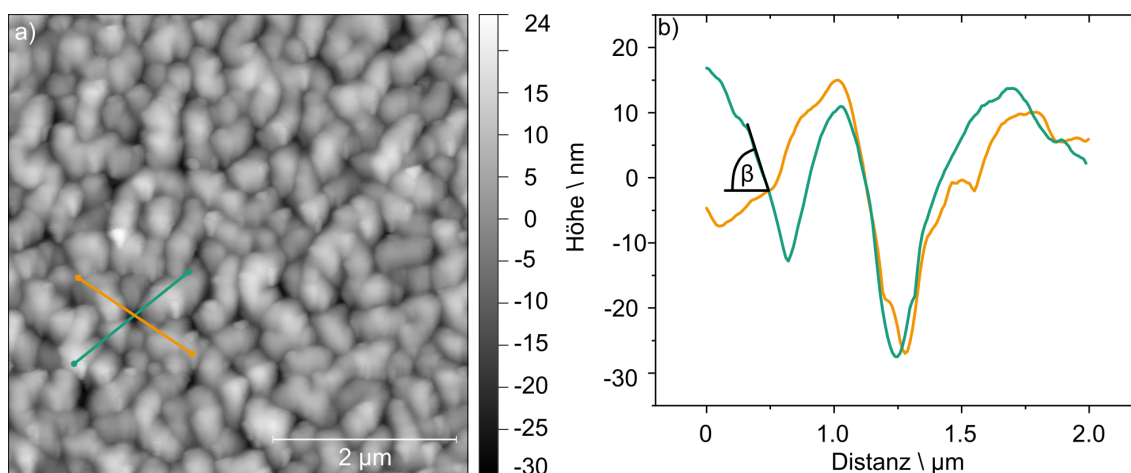


Abbildung 7.40: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.14 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 82^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$

Die Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800 °C resultiert in einem Rauigkeitswert von $RMS \approx 3.19$ nm und ist damit weniger als halb so groß wie bei einer Annealingtemperatur von 700 °C. Betrachtet man das in Abb. 7.41 a) gezeigte AFM-Bild, fällt zunächst eine viel gleichmäßigere Oberfläche aufgrund von fast vollständig nicht vorhandenen tiefen Tälern auf. Zusätzlich deuten die in Abb. 7.41 b) gezeigten Höhenprofile entlang der in Abb. 7.41 a) gezeigten Linienscans auf eine insgesamt flachere Oberfläche. Dies liegt darin begründet, dass die Unterschiede zwischen den Tälern und Gipfeln der Oberflächenstrukturen von einer maximalen Differenz von ≈ 54 nm bei 700 °C Annealingtemperatur auf eine maximale Differenz von ≈ 39 nm bei 800 °C Annealingtemperatur gesunken ist. Zusätzlich existieren nun auch kleinere Winkel ($\alpha \approx 72^\circ$) der vorliegenden Strukturen zur Bezugsebene ((100)-Ebene). Die gestiegene Porosität der sich unterhalb der geschlossenen

oberflächennahen Schicht befindenden Schicht, vgl. Abb. 7.17, könnte ursächlich dafür sein. Durch die aus dieser Region diffundierenden Atome kann die Waferoberfläche einen energetisch günstigeren Zustand annehmen. Weiterhin ist zu erwähnen, dass anhand der Höhenprofile weiterhin eine Symmetrie der Oberflächenstrukturen erkennbar ist. Eventuell ist das System bestrebt eine aus $\{111\}$ -Ebenen bestehende Pyramidenstruktur einzunehmen und somit die Anzahl der ungesättigten Oberflächenbindungen zu minimieren.

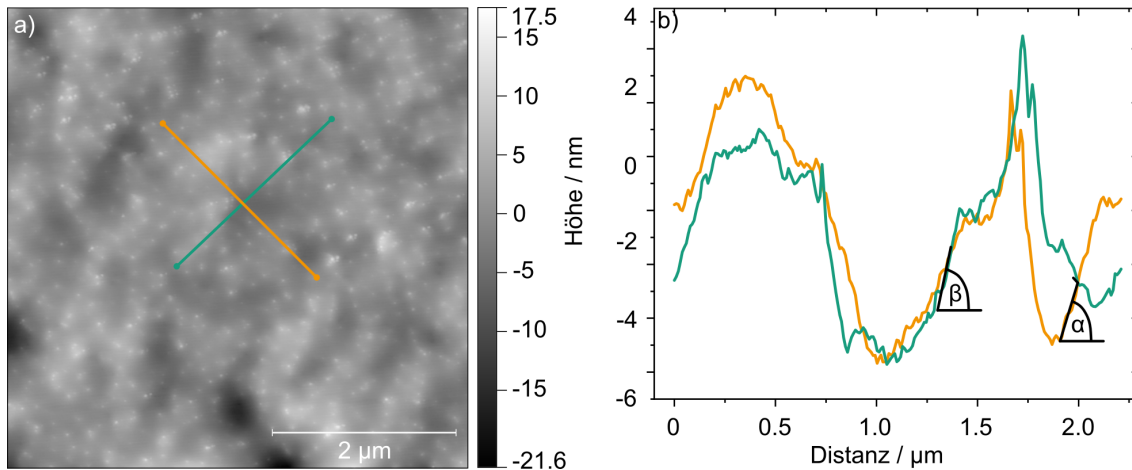


Abbildung 7.41: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.17 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 72^\circ \pm 2^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$.

Einfluss einer porösen Schicht vom Typ III auf die Morphologie & die Rauheit der Oberfläche bei einer Annealingtemperatur von 700 °C & 800 °C

Die letzte untersuchte Schichtart vom Typ III besitzt nach dem Annealing mit einer Temperatur von 700 °C auf der in Abb. 7.42 a) gezeigten Fläche eine Rauigkeit von $RMS \approx 5.99$ nm. Die Morphologie ähnelt stark der porösen Schicht vom Typ II. Die Bestimmung der in Abb. 7.42 b) gekennzeichneten Winkel α und β hat in diesem Fall Werte von $\approx 82^\circ$ bzw. $\approx 76^\circ$ ergeben. Betrachtet man jedoch erneut das in Abb. 7.21 gezeigte REM-Querschnittsbild insbesondere im Zusammenhang mit den in Abb. 7.23 a) & b) gezeigten Verteilungen, so scheint die Morphologie der Oberfläche von der Größenverteilung der Poren unterhalb der geschlossenen oberflächennahen Schicht beeinflusst zu werden.

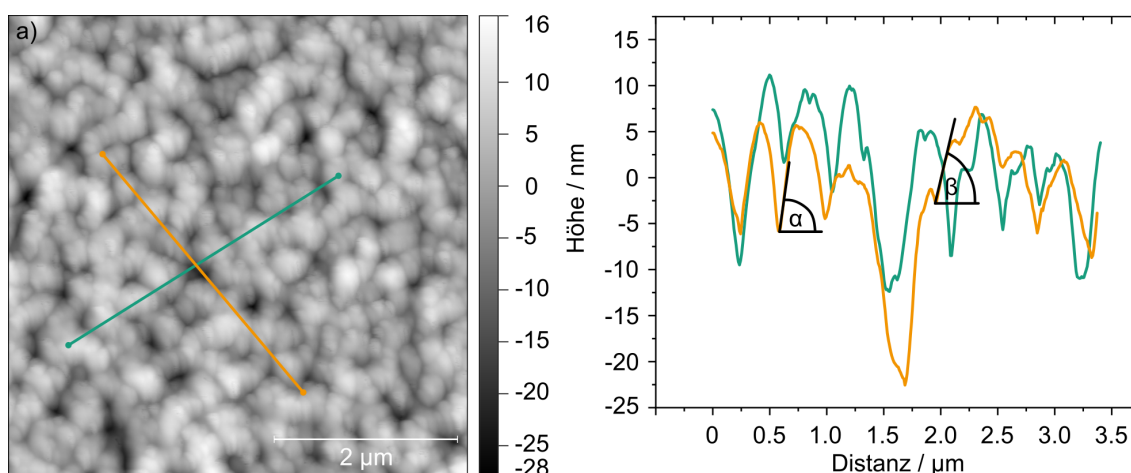


Abbildung 7.42: a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.21 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 82^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$

Durch die Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800 °C geht auch, wie bei den beiden anderen Schichttypen eine Senkung der Rauigkeit einher. Der sich für die in Abb. 7.43 a) gezeigte Oberfläche ergebende Rauigkeitswert beträgt $RMS \approx 1.86$ nm. Auch der in Abb. 7.43 b) gezeigte und ermittelte Winkel besitzt einen kleineren Wert als bei einer Annealingtemperatur von 700 °C. Im REM-Querschnittsbild, siehe Abb. 7.24, ist ebenfalls nicht nur eine bessere Ordnung der Poren sondern auch eine größere Porosität erkennbar.

Vergleicht man die drei Schichttypen in Bezug auf deren Oberflächenrauigkeiten und -morphologien, so gibt es vermutlich zwei Gründe für den geringen Rauigkeitswert der porösen Schicht vom Typ I. Zunächst ist die geringe Porosität der obersten Region ausschlaggebend, welche durch die nachfolgenden Ätzprozesse nicht beeinflusst wird. Bei den beiden anderen Schichttypen findet noch eine Porositätssteigerung durch die nachfolgenden Ätzprozesse statt. Der zweite Grund liegt in der sich dadurch schnelleren Einnahme eines Gleichgewichtszustands innerhalb dieser Region. Stellt sich in dieser Region nämlich ein Gleichgewicht ein, so ist die Diffusion minimiert und es kommt zu

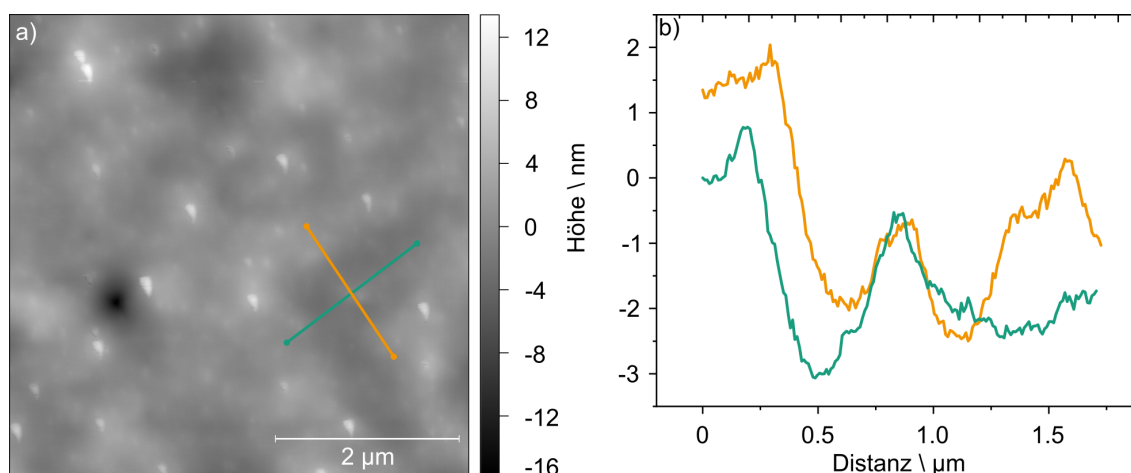


Abbildung 7.43: a) AFM-Topographiaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.21 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 72^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$.

keiner Beeinflussung der Oberfläche. Gleichzeitig besitzt auch die geschlossene Schicht oberhalb der Region 1 ihre maximale Ausdehnung. Schließlich kann durch die Oberflächendiffusion ein energetisch günstiger Zustand mit resultierender reduzierter Rauigkeit eingenommen werden. So hat sich gezeigt, dass bei der porösen Schicht vom Typ I bei einer Erhöhung der Annealingtemperatur die Region 1 beinahe ununterscheidbar von Region 2 geworden ist bzw. sehr ähnlich zu der niedrigeren Annealingtemperatur verblieben ist (überwiegender Abbau der $\{111\}$ - sowie $\{100\}$ -Facettierung). Bei den beiden anderen Schichttypen fand jedoch mit steigender Annealingtemperatur noch eine große Transformation statt, sodass man bei einer Annealingtemperatur von 700°C mitnichten von einem Gleichgewichtszustand von Region 1 ausgehen kann.

7.2.2 Die Rolle der Probenoberfläche als „Atomspender“

Im vorangegangenen Unterkapitel 7.2.1 hat sich gezeigt, dass es auch bei einer Annealingtemperatur von 700 °C möglich ist Rauigkeitswerte von $RMS \approx 2.5$ nm zu erzielen. Auffallend war, dass bei den den anderen beiden Schichttypen (Typ II & Typ III) deutlich höhere Rauigkeitswerte angenommen wurden. Ein entscheidender Unterschied dieser beiden Schichttypen ist ein größerer Anteil einer schwammartigen porösen Struktur als einer verästelten Struktur an der porösen Gesamtschicht ausgehend von der Probenoberfläche. So hat die Untersuchung der Verteilungen in Kap. 7 gezeigt, dass auch die maximalen Feret-Durchmesser der Poren in dieser Region größer sind als beim Typ I Schichtstapel. Ist zusätzlich die Porosität höher, stehen für die Diffusion zur Bildung einer geschlossenen Probenoberfläche weniger Atome zur Verfügung. Darüber hinaus fungiert in so einem Fall die oberflächennahe Region (vermutlich bis ca. 150 nm) als Atomspender und nicht als Atomempfänger. Betrachtet man hierzu das in Abb. 7.44 a) gezeigte Bild einer überwiegend vom Festkörper getrennten Schicht, so existieren zwei verschiedene Bereiche innerhalb dieser Schicht.

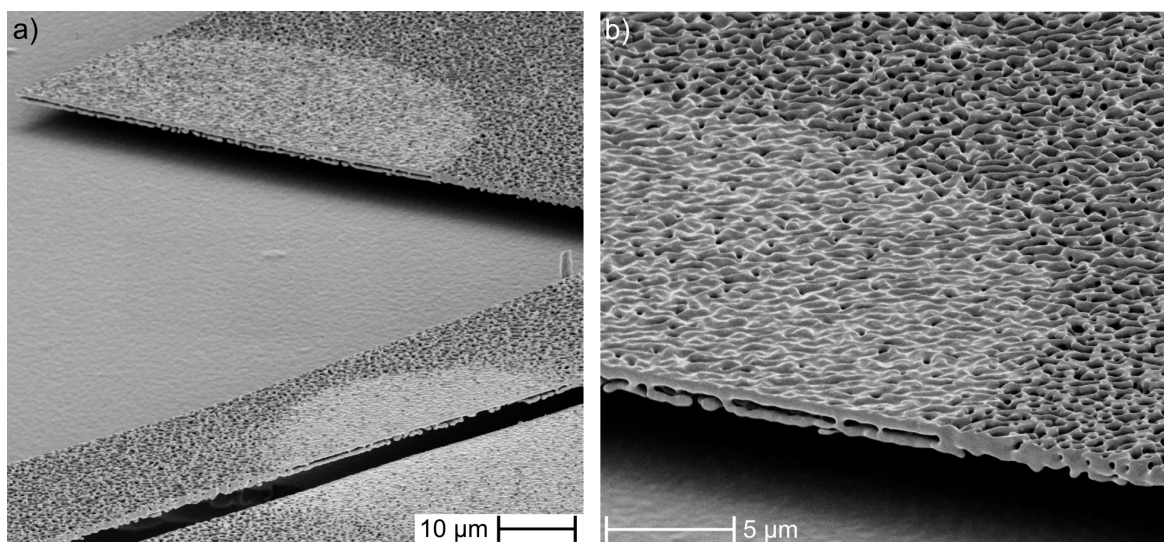


Abbildung 7.44: a) REM-Oberflächenbild einer vom Festkörper getrennten porösen Schicht. Helle Kreisstrukturen beschreiben Orte, die während des Ätzprozesses von adsorbierten Wasserstoffbläschen bedeckt waren. b) REM-Oberflächenbild eines vergrößerten Teilbereiches des in a) gezeigten Gesamtbereiches.

Die Oberflächenbereiche, die eine Kreisstruktur besitzen, wurden während des Ätzprozesses von Wasserstoffbläschen bedeckt. Unterhalb der Probenoberfläche existiert eine überwiegend geschlossene Probenoberfläche, allerdings existiert auch eine zusätzliche Separationsschicht innerhalb der vom Festkörper getrennten porösen Gesamtschicht. Wie bereits erwähnt verhindert eine Wasserstoffbläschenbedeckung den Ätzvorgang und in diesem Fall würden zwei Bereiche verschiedener Porositäten in den oberflächennahen Schichten existieren. Die Bereiche außerhalb der Kreisstrukturen zeigen die Existenz einer größeren Anzahl an Löchern auf der Probenoberfläche und gleichzeitig existiert keine

Separationsschicht innerhalb dieser vom Festkörper getrennten porösen Gesamtschicht. Dies wäre ein Indiz dafür, dass die Probenoberfläche als Atomspender für die Diffusion in tiefer liegende Bereiche dienen würde, falls diese eine kritische Porosität untersteigt. Ist die Porosität oberhalb eines kritischen Wertes, so werden Atome in die oberflächennahen Bereiche diffundieren und so zu einer geringeren Rauigkeit führen.

7.2.3 Diskussion Morphologie & Rauheit der Oberfläche

Dieses Unterkapitel befasst sich mit der Untersuchung der Oberflächenrauigkeit sowie der Oberflächenmorphologie für die in Kap. 7 eingeführten porösen Schichten vom Typ I-III bei Annealingtemperaturen von 700 °C und 800 °C. Die Untersuchungen von Rasterkraftmikroskopaufnahmen haben gezeigt, dass insgesamt bessere Rauigkeiten durch niedrigere *RMS* Werte bei der Verwendung einer Annealingtemperatur von 800 °C erzielt werden können. Damit gingen auch unterschiedliche Morphologien einher, sodass die Seitenflächen der die Oberfläche charakterisierenden Strukturen flachere Winkel einnahmen. Allerdings hat sich auch gezeigt, dass die Schicht vom Typ I einen besseren *RMS* Wert bei einer Annealingtemperatur von 700 °C besitzt als die Schicht vom Typ II bei einer Annealingtemperatur von 800 °C. Auffallend war, dass gerade bei der getemperten porösen Schicht vom Typ II eine Vielzahl an Poren in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche existiert (≈ 100 nm). Als sich die Anzahl der Poren verkleinert und der Durchmesser der verbliebenen Poren bei der Verwendung einer Annealingtemperatur von 800 °C vergrößert hat, nahm die Oberfläche eine ähnliche Morphologie an wie die bei 700 °C getemperte poröse Schicht vom Typ I.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass es bei der Verwendung einer Annealingtemperatur von 700 °C von entscheidender Bedeutung ist ob die oberflächennahen porösen Strukturen bereits ihren Gleichgewichtszustand eingenommen haben. So konnte die poröse Schicht vom Typ I bei dieser Annealingtemperatur bereits eine deutlich bessere Rauigkeit aufweisen als die Typen II & III. Ein Erklärungsansatz könnte darin begründet liegen, dass die Oberfläche ein großes Reservoir ungesättigter Bindungen darstellt. So wäre es denkbar, dass offene Bindungen poröser Strukturen in Oberflächennähe, in Abhängigkeit der bei der verwendeten Annealingtemperatur möglichen Diffusionslänge, mit oberflächennahen Atomen gesättigt werden. D. h. einerseits findet zwar eine Diffusion von Atomen auf der Oberfläche statt, aber durch Volumendiffusion abwandernde Atome werden nachbesetzt und es kommt zu einer verlangsamten Oberflächenrekonstruktion. Nimmt die poröse Struktur in Oberflächennähe ihren bei der gegebenen Annealingtemperatur gegebenen Gleichgewichtszustand ein, so findet ausschließlich Oberflächendiffusion statt und die Wafertoberfläche minimiert die Anzahl der ungesättigten Bindungen, was in einer geringeren Rauigkeit resultiert. Umgekehrt bedeutet dies erneut, dass je geringer die Porosität der oberflächennahen porösen Schicht ist, desto weniger Volumendiffusion findet statt und die Oberflächenrekonstruktion bedarf geringerer Annealingtemperaturen. In jedem Fall muss die Annealingtemperatur so gewählt werden, dass die darauf gewachsene Epitaxieschicht von höchstmöglicher Qualität (Morphologie) ist. Allerdings scheint es angebracht, zusätzlich zeitabhängige Annealingexperimente durchzuführen um optimal entscheiden zu

können wann die oberflächennahe poröse Struktur ihren Gleichgewichtszustand einnimmt. Sodann können Änderungen in der Temperatur vorgenommen werden, um entsprechend der Anforderungen an die Epitaxie das optimale Ergebnis zu erzielen.

Erst nach der Durchführung der Epitaxieexperimente in einem anschließenden Projekt werden eindeutige Aussagen im Vergleich zu CMP behandelten Wafern möglich. Sodann wird sich offenbaren, ob ein Miscut von 6° bei einer (100)-Oberfläche unbedingt notwendig ist oder darüber hinaus Toleranzen bzw. Möglichkeiten existieren erfolgreich Heterostrukturen zu wachsen.

8 Abschließende Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptkapitel. Der erste Hauptteil beschäftigt sich mit dem bipolaren elektrochemischen Ätzen von p-dotiertem Germanium in wässriger Flusssäure im Hinblick auf die Herstellung poröser Schichten. Grundsätzlich wurde zunächst basierend auf den Erkenntnissen von Rojas *et al.* sowie Tutashkonko *et al.* das grobe Parameterfenster für die Herstellung poröser Germaniumschichten unter Verwendung des bipolaren elektrochemischen Ätzens ermittelt. Zwar sind die Ziele der bereits durchgeführten Arbeiten zum porösen Germanium sehr ähnlich [30, 205], nämlich die Herstellung einer wiederverwendbaren Epitaxievorlage nach einem Hochtemperaturprozess, allerdings unterscheiden sich die erlangten Erkenntnisse dieser Arbeit deutlich von den bisherigen veröffentlichten Ergebnissen. So beschäftigte sich bspw. Rojas *et al.* grundlegend mit der Frage ob das bipolare elektrochemische Ätzen in wässriger Flusssäure dazu in der Lage ist poröse Germaniumschichten zu erzeugen. Es konnte nachgewiesen werden, dass insbesondere schwammartige Strukturen erzeugt werden können und zusätzlich auch die Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke variieren kann. Die Untersuchung etwaig unterschiedlicher poröser Germaniumstrukturen gelang jedoch erst Tutashkonko *et al.* In diesen Arbeiten wurde der Fokus stärker auf den Einfluss der gewählten Pulsdauern, sowie der verwendeten Stromdichten gelegt, sodass das Auftreten bspw. der verästelten Struktur gezeigt werden konnte. Aber auch in diesen Arbeiten wurden nur konstante Parameter während der durchgeführten Versuchsdauern verwendet. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente basieren allerdings nur zu einem Teil auf Ätzexperimenten unter Verwendung konstanter Parameter.

Eine der Besonderheiten dieser Arbeit liegt in der Ermittlung eines größeren Parameter-raums für die wichtigsten Einflussgrößen. Dazu zählt die Ätzpuls- bzw. Passivierpulsdauer, die Ätzstrom- sowie die Passivierstromdichte und die Gesamtprozessdauer. Es konnte gezeigt werden, dass poröse Schichten nicht nur bei einer längeren Ätzpulsdauer als der Passivierpulsdauer sondern auch umgekehrt erzeugt werden können und im Hinblick auf die Anforderungen sogar bessere Eigenschaften besitzen. Aber auch verschiedene Verhältnisse der Ätzstrom- bzw. Passivierstromdichten konnten die Erzeugung unterschiedlicher poröser Schichten bestätigen. Sodann erfolgte die Charakterisierung wichtiger poröser Schichten mittels FIB-REM sowie der Polystyrol-Infiltrationsmethode. In allen Fällen konnte eine globale Abnahme der Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke beobachtet werden. Diese beiden Charakterisierungsmethoden erwiesen sich als eine enorme Bereicherung bei der Charakterisierung poröser Schichten, da die Auswertung der REM-Querschnittsbilder nach Bruch, nicht immer einwandfrei möglich ist. Allerdings ist insbesondere die FIB-REM Methode sehr aufwändig. Beide Methoden besitzen potenziell noch Verbesserungspotenzial aber werden vermutlich auch zu einer deutlich verbesserten Qualität bei der Auswertung poröser Schichten führen.

Die Auswertung der mittels dieser beiden Methoden generierten Ergebnisse konnte bestätigen, dass innerhalb der porösen Strukturen lokal Bereiche erhöhter Porosität existieren. Allerdings waren diese erhöhten Porositätssteigerungen im Hinblick auf eine potenzielle Trennschicht entweder zu gering porös oder aber zu stark porös. Es gelang die

Erkenntnis, dass einerseits die Herstellung einer niederporösen Oberschicht und gleichzeitig einer hochporösen Unterschicht entsprechend der verlangten Anforderungen unter der Verwendung konstanter Parameter während der gesamten Versuchszeit ausgeschlossen ist. Der Fokus wurde demnach bereits in diesem Kapitel auf die Erzeugung einer niederporösen Schicht mit geringer Oberflächenrauigkeit gelegt. Dabei handelte es sich um die verästelte poröse Struktur.

Im zweiten Teil des Ätzkapitels sollte die Einflussnahme verschiedener Anschlussprozesse auf die bereits existierenden porösen Schichten geklärt werden. Die Demonstration dieser mehrstufigen Ätzprozesse wurde erstmalig im Zusammenhang mit der Herstellung poröser Germaniumschichten mittels des bipolaren elektrochemischen Ätzens vorgestellt. An dieser Stelle konnte nicht nur die zerstörerische Wirkung von Ätzpulsdauerhältnissen von $T_{+/-} \geq 1$ demonstriert werden, sondern auch die gezielte Abtragung poröser Schichten. Auch die Untersuchungen der Oberflächenrauigkeiten haben ergeben, dass es fast immer zu einer Beeinflussung der Oberfläche kommt. Die wichtigste Erkenntnis basiert jedoch auf der Möglichkeit die bereits existierende poröse Schicht durch einen Anschlussprozess nicht nur in ihrer Ausdehnung zu vergrößern, sondern auch an der Grenzfläche zum Festkörper einen signifikanten Porositätsanstieg zu realisieren ohne diese zu zerstören. Damit geht auch einher, dass eine initial niedrige Rauigkeit der Oberfläche erhalten bleibt. In diesem Zusammenhang wurde das Verhältnis von Wasserstoff-passivierten zu Hydroxid-passivierten Oberflächenatomen als wesentlicher Einflussfaktor ermittelt. Allerdings konnte zusätzlich durch die Erweiterung der von Tutashkonko *et al.* in Germanium bzw. von Lehmann *et al.* in Silicium aufgestellten Theorie der Ausbildung von Verarmungszonen, eine zweistufige Methode entwickelt werden, um erfolgreich Bereiche unterschiedlicher Porosität zu erzeugen. So muss im Hinblick auf die verschiedene Ausdehnung der Verarmungszone während des Ätzpulses sowie des Passivierpulses von Beginn des Ätzexperiments ein ausreichend großer Abstand benachbarter Poren sichergestellt werden. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, gelingt der kontinuierliche Schutz, auch durch die Einführung des zusätzlichen langen Passivierpulses bezeichneten Passivierpulsprozesses. In diesem Sinne konnte gezeigt werden, dass die stets von der Zerstörung der bereits existierenden Schicht begleitete Ätzstromerhöhung zur Erzeugung der hochporösen Trennschicht unterbunden werden kann. Zusätzlich zu der Theorie der Ausbildung von Verarmungszonen wurde der Entstehung molekularen Wasserstoffs, der Bildung von Wasserstoffbläschen, sowie dessen Abtransport aus der porösen Schicht eine erhebliche Rolle beigemessen. Dies wurde bereits in [34] vermutet. Direkt nachgewiesen wurde dies weder in vorangegangenen Arbeiten noch in dieser Arbeit. Jedoch ließen Experimente bei der Verwendung langer Passivierpulsdauern vermuten, dass neben der schützenden Wasserstoff-passivierenden Wirkung auch eine Anreicherung molekularen Wasserstoffs zu einer zusätzlichen ätzschützenden Wirkung beiträgt. Schließlich konnte noch beobachtet werden, dass insbesondere die schwammartige Struktur sich nachteilig auf die Wasserstoff-Passivierung sich darüber befindender niederporöser Schichten auswirken kann. Dieser Aspekt ist von essentieller Bedeutung insbesondere bei der Durchführung von mehrstufigen Ätzprozessen. Die Theorie diesbezüglich konnte nicht abschließend geklärt werden, sodass an dieser Stelle noch weiterer Handlungsbedarf besteht. Ob der Abtransport des molekularen Wasserstoffs durch die schwammartige poröse Struktur

gehindert wird oder diese gleichrichtende Eigenschaften besitzt muss noch geklärt werden. Schlussendlich geben die Erkenntnisse des Ätzkapitels hinreichend Informationen, um die Manipulation poröser Germaniumschichten auf vielfältige Weise zu steuern. Insbesondere kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass das Hauptziel dieser Arbeit bzgl. der Variation der Porositäten in verschiedenen Schichttiefen erreicht werden konnte.

Um jedoch eine für die Epitaxie geeignete Wachstumsvorlage herzustellen, muss die poröse Schicht auch Eigenschaften besitzen, die vorteilhaft für einen Hochtemperaturprozess sind. So beschäftigt sich der zweite Hauptteil dieser Arbeit mit dem Annealing verschiedener mehrlagiger poröser Schichten. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der getemperten porösen Schichten. Einerseits basierend auf der Untersuchung der Verteilung der vorliegenden Porenmerkmale erhalten aus den REM-Querschnittsbildern. Hierzu zählt insbesondere die Porenfläche und der maximale Feret-Durchmesser der Poren. Andererseits mittels der Auswertung der Oberflächenrauigkeiten und -morphologien. Es konnte wie bereits in [36] für Temperaturen unterhalb von 600 °C gezeigt, auch eine logarithmische Normalverteilung der Porenflächen sowie deren maximalen Feret-Durchmessern für eine Annealingtemperatur von 700 °C und 800 °C beobachtet werden. Zusätzlich facettierten die Poren in Regionen höherer oder hoher Porosität und bildeten Begrenzungen durch {111}- sowie {100}-Ebenen. Bereiche niedriger Porosität zeigten eine geringere Facettierung der Poren. Die Erhöhung der Annealingtemperatur auf 800 °C führte zu einer Verschiebung des Maximums der logarithmischen Normalverteilungen basierend auf der Verteilung der Porenflächen und der maximalen Feret-Durchmesser zu größeren Werten. Zusätzlich nahm das Maß der Facettierung ab. Das Diffusionsverhalten wurde anschließend mit Hilfe einer vereinfachten Annahme einer lineare Kette aus Poren beschrieben. Eine genaue Simulation konnte Aufgrund der Diffusionswahrscheinlichkeit eines jeden Oberflächenatoms nicht durchgeführt werden. Die Berechnungszeit einer Simulation wurde in [206] für einen Körper des Volumens von 1 μm bei einer einstündigen Kristallisationszeit zu 10^{10} Jahren bei 10^9 Rechenoperationen pro Sekunde bestimmt. Im Hinblick auf die Ausbildung großer Kavitäten hat sich die verästelte Struktur als eine Diffusionsbarriere erwiesen und könnte somit sehr hilfreich bei der Entstehung einer Trennschicht sein.

Bei der Untersuchung der Oberflächenrauigkeiten hat sich gezeigt, dass bei einer Annealingtemperatur von 700 °C nur eine poröse Schicht mit einer überwiegend verästelten Topschicht Rauigkeiten von $RMS \approx 2 \text{ nm}$ ergibt. Beim Vorliegen von ausgedehnten schwammartigen sowie hochporösen Schichten, ist nicht nur die Morphologie deutlich anders, sondern auch die Rauigkeiten mit Werten von $RMS \gtrsim 6 \text{ nm}$ deutlich höher. Bei einer Annealingtemperatur von 800 °C besaßen alle getemperten porösen Schichten ähnliche Morphologien, sowie Rauigkeiten im Bereich von $RMS \approx 2 \text{ nm}$. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Morphologie evtl. durch höherindizierte Ebenen begrenzt sein kann. Hier bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen, um Gewissheit zu erlangen. Abschließend lässt sich jedoch sagen, dass im Hinblick auf die Entstehung größerer Kavitäten, sowie besserer Oberflächenrauigkeiten eine Annealingtemperatur von 800 °C zu besseren Resultaten im Hinblick auf eine Ablösung und Epitaxie führen werden. Erste Epitaxieexperimente von doppelten Heterostrukturen (in dieser Arbeit nicht gezeigt) auf den in dieser Arbeit vorgestellten porösen Schichten haben zu Threading Dislocation

Density (TDD) Werten von $TDD \approx 4.5 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$ geführt. Im Gegensatz zu Werten von $TDD \approx 3 \cdot 10^7 / \text{cm}^2$ auf Germaniumpufferschichten gewachsenen GaAs Heterostrukturen [207], stellt dies einen mehr als nur zufrieden stellenden Wert dar.

In diesem Sinne bilden die Erkenntnisse dieser Arbeit eine solide Grundlage für das nächste Kapitel einer erfolgreicheren und effizienteren Energieerzeugung in der näheren Zukunft. Eventuell werden durch das Kosteneinsparpotential sogar terrestrische Anwendungen denkbar.

Abkürzungsverzeichnis

A	Porenfläche
AFM	Raskerkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
a_{Ge}	Gitterkonstante von Germanium
c	Konzentration
CMP	Chemical Mechanical Polished
$C(z)$	Flusssäurekonzentration in Abhängigkeit der porösen Schichttiefe z
D	Diffusionskoeffizient
d_{F}	Maximaler Feret - Durchmesser
d_{NA}	Netzebenenabstand
d_{RLZ}	Dicke der Raumladungszone
e^-	Elektron
E_{akt}	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_{F}	FERMI - Niveau
F	FARADAY - Konstante
FFT	Fast Fourier Transformation
FIB	Focussed Ion Beam (Milling)
G	Freie Enthalpie, GIBBS - Energie
Ge	Germanium
G_{I}	Aktivierungsenergie Zwischengitter - Mechanismus
G_{L}	Aktivierungsenergie Leerstellenmechanismus
h^+	Defektelektron
HF	Flusssäure
IHP	Inner Helmholtz Plane
j_{D}	Diffusionsstromdichte
j_+, j_-	Stromdichte des Ätz- bzw. Passivierungspulses
$J_{+/-}$	Stromdichtenverhältnis
J_{Spitze}	Stromdichte an der Porenspitze am Übergang zum ungeätzten Festkörper

MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie
M	Mobilität
N_D	Dotierstoffkonzentration
OHP	Outer Helmholtz Plane
p	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	Quadratische Rauheit (R_q)
RLZ	Raumladungszone
RTCVD	Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition
P	Porosität
S	Entropie
Si	Silizium
T	Temperatur bzw. Periodendauer
t_+, t_-	Dauer des Ätz- bzw. Passivierpulses
$T_{+/-}$	Puls dauernverhältnis
U	Innere Energie
U_K	Kontaktspannung
V	Verschiebegeschwindigkeit bzw. Volumen
z	Ladungszahl
ΔG_K	Keimbildungsenthalpie
e	Elementarladung
erf	Fehlerfunktion
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
\hat{H}	Hamiltonoperator
k_B	BOLTZMANN - Konstante
m_e	Elektronenmasse
m_h	Lochmasse
\bar{x}	Mittelwert
\bar{x}_M	Modus

Griechische Zeichen und Sonderzeichen

α_A, α_K	Ladungstransferkoeffizienten
$\gamma_{\alpha\beta}$	Grenzflächenenergie
γ_m	Schiefe
Δ	LAPLACE - Operator
ε	Permittivität
ε_0	Elektrische Feldkonstante
η	Überspannung
μ	Chemisches Potential
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
ϱ	Spezifischer Widerstand
σ	Elektrische Leitfähigkeit
φ	Potential
χ	Elektronennegativität
•	Radikal mit einem ungepaarten Valenzelektron (Kap. 3.2)
:	Radikal mit zwei ungepaarten Valenzelektronen (Kap. 3.2)
=	Doppelbindung (Kap. 3.2)
≡	Dreifachbindung (Kap. 3.2)

Tabellenverzeichnis

2.1	Einteilung der Materialien entsprechend ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit Angabe der entsprechenden Intervalle. Entnommen aus [59].	9
2.2	Aktivierungsenergien für die in Abb. 2.6 a) gezeigten Selbstdiffusionsmechanismen nach [74].	18
6.1	Zusammenfassung aller in Kap. 6.1.1 verwendeten Parameter zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Pulsdauernverhältnisse auf die entstehenden porösen Schichten.	102
6.2	Zusammenfassung der ermittelten Gesamtschichtdicken, sowie der Teilschichtdicken aller in Abb. 6.15 & 6.16 gezeigten porösen Schichten.	104
6.3	Zusammenfassung der ermittelten Gesamtschichtdicken, sowie der Teilschichtdicken aller in Abb. 6.22 & 6.23 gezeigten porösen Schichten.	116
6.4	Übersicht der für GP 1 - GP 3 in diesem Unterkapitel verwendeten Parameter. Die Ätzpulsdauer und die entsprechende Ätzstromdichte werden als t_+ bzw. j_+ bezeichnet. Entsprechend bezeichnet sind die Passivierpulsdauer und die Passivierstromdichte als t_- bzw. j_- . Wobei gilt $t_+, t_-, j_+, j_- \in \mathbb{Q}$. Das Pulsdauernverhältnis ist mit T benannt.	132
6.5	Übersicht der durchgeführten Zweistufen- Ätzprozesse. Die erste Spalte beschreibt die zuerst durchgeführten Prozesse. Spalte 2-4 beschreibt die Art des anschließend folgenden Prozesses und ist mit „×“ gekennzeichnet. Nicht durchgeführte Folgeprozesse sind mit „-“ gekennzeichnet.	132
6.6	Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zur Verdeutlichung der Wirkungsweise von GP 1 auf GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt entweder GP 1.1 oder GP 1.2.	134
6.7	Zusammenfassung des durchgeführten Experiments zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 1 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 1. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.34 gezeigt.	138
6.8	Zusammenfassung des durchgeführten Experiments zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 2 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2.1 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 2.2. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.38 gezeigt.	142
6.9	Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 3 auf einen GP 2. Hierbei stellt GP 2 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 3. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.41 gezeigt.	146
6.10	Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 3 auf einen GP 1. Hierbei stellt GP 1 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 3. Die mittels der angegebenen Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.45 gezeigt.	152

6.11	Zusammenfassung der Prozessparameter für das durchgeführte Experiment zur Verdeutlichung der Wirkungsweise eines GP 1 auf einen GP 3. Hierbei stellt GP 3 den zuerst durchgeführten Basisprozess dar. Darauf folgt GP 1. Die mittels dieser Parameter generierte Schicht ist in Abb. 6.48 gezeigt.	156
6.12	Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung der in Abb. 6.50 gezeigten porösen Schicht (Schritte 1 - 3). Prozessfolge 1 - 5 beschreibt die Parameter zur Herstellung der in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht.	162
6.13	Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundsicht (Prozessfolge 1 - 3). GP 4.1 - GP 4.3 beschreiben die verwendeten Parameter zur Herstellung der drei in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht.	166
6.14	Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundsicht (Prozessfolge 1 - 3). Prozesse 4 - 5 beschreiben die verwendeten Parameter des auf die Grundsicht angewandten Ätzprozesses. Die resultierende poröse Schichte ist in Abb. 6.55 gezeigt.	168
6.15	Prozessabfolge und zugehörige Parameter zur Herstellung einer niedrigporösen verästelten Grundsicht (Prozessfolge 1 - 3). Prozesse 4.1 & 4.2 beschreiben die verwendeten Parameter des auf die Grundsicht angewandten Ätzprozesses. Die resultierenden porösen Schichten sind in Abb. 6.56 bzw. Abb. 6.57 gezeigt.	171
7.1	Wichtige Parameter erhalten aus den Fitfunktionen aller logarithmischer Normalverteilungen der in Abb. 7.5 gezeigten Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht bzgl. der detektierten Poren. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 4 sind mit R1 - R4 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	182
7.2	Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.9 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 4 sind mit R1 - R4 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	188
7.3	Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.14 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	193
7.4	Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilung und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.17 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	196

7.5	Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilungen und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.21 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	200
7.6	Wichtige Parameter aus den logarithmischen Normalverteilungen und den Fitfunktionen aller in Abb. 7.24 gezeigter Regionen, sowie der gesamten porösen Schicht. Hierbei bezeichnet d_F und A den maximalen Feret - Durchmesser bzw. die Porenfläche. Die Regionen 1 - 3 sind mit R1 - R3 indiziert. Mit „Max“ ist das Maximum der Fitfunktion bezeichnet. Weiterhin bezeichnet „MW“ den Mittelwert der Verteilung.	204
7.7	Übersicht über die ermittelten Rauigkeiten für die porösen Schichtarten vom Typ I - III bei Annealingtemperaturen von 700 °C & 800 °C.	227

Abbildungsverzeichnis

- 1.1 a) Aufbau einer Three- Junction Solarzelle. Die Bereiche I- III sind ursächlich für die Namensgebung und vermögen es die in b) gezeigten Anteile des Sonnenspektrums zu absorbieren. Abbildung basierend auf [26]. 2
- 1.2 Schematische Darstellung eines Kreisprozesses zur Wiederverwendung eines Germaniumwafers indem mittels eines elektrochemischen Ätzprozesses ein Lift-off Vorgang ermöglicht wird. Die Prozessabfolge ist entsprechend 1. → 6. im Uhrzeigersinn dargestellt. Abbildung entnommen aus [26] und angepasst. 3
- 2.1 a) Schematischer Aufbau der Volumeneinheit zelle des Germanium mit der Gitterkonstante $a_{\text{Ge}} = 5.66 \text{ \AA}$. Der Lagenabstand ergibt sich aus $d = a_{\text{Ge}}/4$ und beträgt somit $\approx 1.42 \text{ \AA}$. Die Orientierung ist anhand der angegebenen Kristallrichtungen zu erkennen. b) Atome der ersten und zweiten Lage der (110)-Ebene innerhalb der in a) gezeigten Volumeneinheit zelle. Entsprechend der Farbe des Rings ist die Lage in der in a) gezeigten Volumeneinheit zelle zu erkennen. Orange 1. Lage bzw. blau 2. Lage. 6
- 2.2 Gitter- und Bandstrukturen für a) Germanium, b) Silicium und c) Galliumarsenid mit den Gitterbausteinen Gallium (Ga) und Arsen (As). Die Gitterkonstante ist mit a benannt. W bezeichnet die Energie und k den Wellenvektor. W_V beschreibt die Energie des Valenzbandmaximums bzw. W_C die Energie des Leitungsbandminimums. Weiterhin gilt für die Energie der Bandlücke $W_G = W_C - W_V$. Abbildung entnommen aus [61]. 10
- 2.3 GAUSS- verteilte Besetzungswahrscheinlichkeiten für eine im Elektrolyten stattfindende Oxidation bzw. Reduktion. Die Oxidationsenergie ist mit E_{Ox} , sowie die Reduktionsenergie mit E_{Red} benannt. Die Energie des Redoxpotentials, vgl. Gl. 2.11, ist mit E_{Redox} gekennzeichnet. Der Abstand vom Redoxpotential zum oxidierenden bzw. reduzierenden Energieniveau beträgt λ . Basierend auf [30]. 12
- 2.4 Bändermodell eines in Kontakt mit einem Elektrolyten stehenden p-Typ Halbleiters. E_C , E_V und E_F beschreiben entsprechend die Energien der Leitungsband- und der Valenzbandkante, sowie des FERMI- Niveaus. Die Energien des oxidierenden bzw. reduzierenden Energieniveaus sind mit E_{Ox} und E_{Red} , sowie die Energie des Redoxpotential mit E_{Redox} benannt. Entnommen aus [30]. 13
- 2.5 a) Ionen- und Wassermolekülverteilung vor einer im Elektrolyten eingetauchten p-Typ Halbleiterelektrode. b) Potentialverlauf entlang der x Koordinate für die in a) abgebildete Ionenverteilung. Die HELMHOLTZ- Schicht setzt sich aus der „Inner Helmholtz Plane“ (IHP), sowie der „Outer Helmholtz Plane“ (OHP) zusammen. Daran schließt die diffuse GOUY- Schicht an. Die Raumladungszone (RLZ) des p-Typ Halbleiters ist negativ geladen. Abbildung entnommen aus [48] und angepasst. 14

- 2.6 a) Die Mechanismen der Selbstdiffusion nach [74]: (1) Platztausch von Nachbaratomen, (2) Ringtauschmechanismus, (3) Leerstellenmechanismus, (4) direkter Zwischengittermechanismus, (5) indirekter Zwischengittermechanismus und (6) Crowdion. b) Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Position eines Atoms. Die Aktivierungsenergie für den Zwischengittermechanismus G_I ist geringer als für den Leerstellenmechanismus G_L . Abbildungen entnommen aus [74] und angepasst. 17
- 2.7 Schematische Darstellung gestufter (111)-Ebenen eines fcc-Kristallgitters, bestehend aus drei Terrassen, die jeweils den Höhenunterschied einer monatomaren Stufe zur nächst tieferen Terrasse aufweisen. Orange dargestellte Atome adsorbieren bevorzugt an den gezeigten Positionen oder bilden Inseln. Abbildung basierend auf [77]. 18
- 2.8 Schematische Darstellung eines kugelförmigen Kristalls aus Kalialaun. Zwischen den Wachstumsstadien 1-5 liegen jeweils gleiche Zeitabstände. Die gedachten Positionen der (112)- und der (221)-Ebene würden nach Wachstumsstadium (1) außerhalb des Kristalls liegen. Abbildung entnommen aus [81, 82] und angepasst. 19
- 3.1 a) & b) REM- Oberflächen- bzw. Querschnittsbild einer epitaktisch aufgewachsenen Siliciumschicht auf getempertem porösen Silicium. c) & d) REM- Oberflächen- bzw. Querschnittsbild einer epitaktisch aufgewachsenen Siliciumschicht auf einem monokristallinen Siliciumwafer. Abbildungen entnommen aus [96]. 21
- 3.2 a) - c) Zyklische Strom - Spannungs - Kennlinie gemessen an einer n - Typ Germaniumelektrode für drei verschiedene Spannungsintervalle U_H . Der verwendete Elektrolyt besteht aus 1 N H_2SO_4 (N - Normalität bzw. Äquivalentkonzentration). Die Spannungsänderung beträgt 1 V/s. Die Richtung der Potentialänderung ist durch Pfeile angedeutet. Abbildungen basierend auf [27]. 27
- 3.3 a) Zyklische Strom - Spannungs - Kennlinie gemessen an einer n - Typ Germaniumelektrode ($\rho = 4 \Omega cm$). b) Zyklische Strom - Spannungs - Kennlinie gemessen an einer p - Typ Germaniumelektrode ($\rho = 1 \Omega cm$). Beide Messungen wurden zusätzlich im belichteten Zustand durchgeführt. Der verwendete Elektrolyt besteht aus 1 N H_2SO_4 (N - Normalität bzw. Äquivalentkonzentration). Die Spannungsänderung beträgt 1 V/s. Die Richtung der Potentialänderung ist durch Pfeile angedeutet. Abbildungen basierend auf [27]. 28
- 3.4 Anodische Polarisationskurven aufgenommen an einer p - Typ Ge - Elektrode unter Verwendung wässriger Flusssäure der angegebenen Konzentrationen. Die linearen Bereiche, als TAFEL Geraden bezeichnet, ermöglichen es die Steigung m zu bestimmen, siehe Gl. 3.26. Die Steigungsgeraden sind durch gestrichelte Linien dargestellt und mit entsprechenden Werten versehen. Abbildungen basierend auf [117]. 30

- 3.5 a) REM- Querschnittsbild einer porösen p- Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Flusssäure unter Zugabe von Ethanol. b) REM- Querschnittsbild einer porösen n- Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in reiner Flusssäure für 5 min bei einer Ätzstromdichte von 50 mA/cm^2 . Abbildungen entnommen aus [28]. 32
- 3.6 a) REM- Querschnittsbild einer porösen n- Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Salzsäure (10.7 wt. %) bei einer Temperatur von 14°C für 1050 min. b) REM- Querschnittsbild einer porösen n- Typ Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Salzsäure (2.7 wt. %) bei einer Temperatur von 14°C für 1050 min. Abbildungen entnommen aus [110]. 33
- 3.7 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht elektrochemisch geätzt in wässriger Flusssäure (50 wt. %). Die Versuchsdauer betrug 22 Stunden bei einer Ätzstromdichte von 0.5 mA/cm^2 . b) REM- Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bipolar elektrochemisch geätzt, bestehend aus drei Teilschichten verschiedener Porositäten. Abbildungen entnommen aus [30, 31]. 33
- 3.8 REM- Querschnittsbilder unterschiedlicher poröser Germaniumstrukturen elektrochemisch geätzt in wässriger Flusssäure nach [26]. a) Schwammartige Struktur b) „Tannenartige“- Struktur c) „Fischgrätenartige“- Struktur. Abbildungen entnommen aus [26]. 34
- 3.9 Schematische Darstellung eines Parameterraumes für die Entstehung verästelter sowie schwammartiger poröser Strukturen unter der Anwendung bipolarer elektrochemischer Ätzexperimente an p- Typ Germanium. Gemessene Schichtdicken sind mittels Dreiecken und Vierecken gekennzeichnet. Die bipolaren elektrochemischen Ätzexperimente wurden in wässriger Flusssäure (49 wt. %) bei einer Gesamtprozesszeit von 2 Stunden durchgeführt. Die verwendeten Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$ und die Ätzpulsdauer $t_+ = 1 \text{ s}$. Abbildung entnommen aus [34]. 35
- 3.10 a) REM- Oberflächenbild bzw. b) AFM- Topographieaufnahme einer Ge-(111)- Probe nach dem Ätzen und Tempern unter Wasserstoffatmosphäre. Abbildungen entnommen aus [128]. 36
- 3.11 AFM- 3D- Topographieaufnahmen einer Ge-(100)- Oberfläche. a) Unprozessierte Ge- Probe. b) In wässriger Flusssäure geätzte Ge- Probe. c) In wässriger Flusssäure geätzte und anschließend getemperte Ge- Probe. Abbildung entnommen aus [30]. 37
- 3.12 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Struktur bestehend aus einer hochporösen (High P) und einer niedrigporösen (Low P) Region. b) & c) Vergrößerte Bereiche aus a) mit Angabe der Porosität P . Abbildungen entnommen aus [35]. 38
- 3.13 REM- Querschnittsbilder einer bei 700°C getemperten porösen Ge- Schicht basierend auf der in Abb. 3.12 a) gezeigten porösen Ge- Schicht. a) Poröse Ge- Schicht zeigt Ablöseerscheinungen. b) Vergrößerter Ausschnitt mit noch anhaftender poröser Ge- Schicht. Abbildungen entnommen aus [35]. 38

3.14	REM - Querschnittsbilder poröser Ge - Schichten. a) - c) Poröse Ge - Schichten mit verschieden langen Poren und in a) zusätzlich ein REM - Oberflächenbild der Porenanordnung. d) - f) zu a) - c) korrespondierende bei 730 °C für 60 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperte Ge - Schichten. Abbildungen entnommen aus [129].	39
4.1	Schematische Darstellung zum Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Der in der Elektronenquelle erzeugte Primärelektronenstrahl ist in rot dargestellt. Die für die Auswertung verwendeten Sekundär- (SE) und Rückstreuielektronen (RE) werden entlang der orange gestrichelten Linie zu den Detektoren beschleunigt. Abbildung basierend auf [134].	42
4.2	a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Die im Detektor detektierten Röntgenquanten werden in einem Vorverstärker zur Erzeugung von Elektronen-Loch - Paaren verwendet und anschließend in einem Vielkanalanalysator gezählt [134] (Vorverstärker und Vielkanalanalysator sind nicht gezeigt). b) Schematische Darstellung zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung durch den Beschuss eines Atoms mit Primärelektronen. Der Atomkern ist hierbei in orange dargestellt und die Energieniveaus in türkis. Abbildung basierend auf [134].	43
4.3	a) Verdeutlichung der Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops anhand der wirkenden Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes z zur Probenoberfläche. Das in orange dargestellte Intervall bezieht sich auf den Contact - Mode und das in türkis dargestellte Intervall bezieht sich auf den Non - Contact - Mode. b) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Der positionsempfindliche Photodetektor ist mit PSPD benannt. Abbildung basierend auf [134].	45
4.4	Schematische Darstellung eines porosifizierten Germaniumwafers a) Nach einem Ätzexperiment. b) Während eines FIB - Milling Experiments. Die Galliumkationen (Ga^+) treffen auf die (110) - Ebene. c) Nach einem FIB - Milling Experiment. Weiterhin bezeichnet d die poröse Gesamtschichtdicke bzw. -tiefe, z_0 markiert den Beginn der porösen Schicht entlang der z - Achse, sowie d_{FIB} die Schichttiefe bis zu der abgetragen wurde.	48
4.5	a) Schematische Darstellung einer $\approx 1 \times 2 \text{ cm}^2$ großen porösen Germaniumprobe und einer für die Stabilisierung der Probe während des Kunststoffeinbettvorgangs notwendigen Klammer. b) Schematische Darstellung einer in der Halteklammer eingebauten und sich in einer zylinderförmigen Gussform befindenden Germaniumprobe, welche zur Befüllung mit flüssigem Technovit® 5071 dient. c) Schematische Darstellung der für die Sputter- sowie Schleifprozesse verwendeten Germaniumprobe im ausgehärteten Kunststoff.	50

4.6	a) Bild des für die elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Waferhalters. Der Halter ist prädestiniert für Wafer der Standardgröße eines Durchmessers von 4", die effektiv mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Kreisfläche besitzt einen Radius von ≈ 4.4 cm. b) Bild eines Waferhalters mit bereits eingebautem Germaniumwafer, welcher sich oberhalb des Ätzbeckens befindet.	55
4.7	a) Schematische Darstellung eines Schnitts des für die Durchführung der elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Versuchsaufbaus. Hierbei beschreibt a den Abstand der beweglichen Elektrode (E) zur Wafervorderseite (primär zu ätzende Waferoberfläche), sowie b den festen Abstand der unbeweglichen Elektrode (E) zur Waferrückseite. Eine Elektrolytzirkulation erfolgt ausschließlich im Becken mit der beweglichen Elektrode. Der Waferhalter (H) befindet sich im linken Teilbecken. Der Elektrolyt ist in hellblau dargestellt. b) Bild des für die Durchführung der elektrochemischen Ätzexperimente verwendeten Versuchsaufbaus.	56
4.8	a) Schematische Darstellung des für die Annealingexperimente verwendeten RTCVD-Ofens. Die Wafer befinden sich vertikal mit einem leichten Neigungswinkel auf einem Träger in einer Quarzglasröhre. Abbildung basierend auf [155]. b) Bild des Versuchsaufbaus, der den RTCVD-Ofen beinhaltet. Abbildung entnommen aus [156].	57
5.1	a) REM-Querschnittsbild einer geschliffenen und in Kunststoff zwischen zwei Siliciumwafern eingebetteten porösen Germaniumprobe. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Struktur. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Germaniumprobe an der Grenzfläche zu deren Oberfläche.	61
5.2	Eine nach dem in Abb. 4.5 gezeigten und in Kap. 4.3.3 vorgestellten Verfahren präparierte und anschließend Au/Pd gesputterte poröse Germaniumprobe.	62
5.3	a) REM-Bild einer Au/Pd gesputterten Probenoberfläche nach einem Einbett- und Schleifvorgang. Die poröse Germaniumprobe befindet sich zusätzlich zwischen zwei Siliciumwafern. b) REM-Bild eines vergrößerten Bereichs der in a) gezeigten Oberfläche.	63
5.4	Energiedispersionspektrum der in Abb.5.3 gezeigten Oberfläche. Die höchsten Intensitäten aus der Au/Pd Sputterschicht ergeben die Gold- Ma, sowie die Palladium- La Linie.	63
5.5	a) Siliciumwafer bedeckt mit einem Polystyrol-Film hergestellt nach dem in Kap. 5.2 beschriebenen Verfahren. b) Ablösung eines Polystyrol-Films von einem Siliciumwafer.	64
5.6	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus einer schwammartigen und verästelten Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach der in Kap. 5.2.1 beschriebenen Infiltration aus der Polymerschmelze.	65

5.7	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus einer schwammartigen und verästelten Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Infiltration aus der Polymerlösung.	66
5.8	a) REM-Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min getemperten porösen Schicht. b) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Schicht nach dem in Kap. 5.2.2 beschriebenen Flüssiginfiltrationsverfahren, sowie dem in Kap. 4.3.3 beschriebenen Einbett- & Schleifvorgang. Beispielhaft sind mit Partikeln gefüllte Poren durch türkise Kreise gekennzeichnet. . .	67
5.9	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht nach einem FIB-Milling-Experiment mit typischem Trapez-förmig abgetragenen Volumen. b) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.	71
5.10	a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments mit der in Abb. 5.10 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.61 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.98 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 1.15 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).	71
5.11	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bestehend aus drei verschiedenen Bereichen. b) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.	72
5.12	a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments mit der in Abb. 5.12 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.36 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.62 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 1.13 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).	73
5.13	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht bestehend aus einer schwammartigen porösen Struktur. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) Porosität in Abhängigkeit der porösen Schichtdicke für die in a) gezeigte poröse Germaniumschicht.	74
5.14	a) - c) REM-Oberflächenbilder aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments mit der in Abb. 5.14 a) gezeigten Schicht. Die Schichttiefe d_{FIB} beträgt für a) $\approx 0.22 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$, für b) $\approx 0.43 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ sowie für c) $\approx 0.76 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$. Der in a) eingeblendete Maßstab gilt auch für b) & c).	74
5.15	3D-Rekonstruktion eines Teilbereichs der verästelten Struktur aus der in Abb. 5.11 a) gezeigten porösen Schicht.	75
5.16	REM-Bild einer porösen Schicht aufgenommen während eines FIB-Milling-Experiments. Es sind gleichzeitig Teile des Probenquerschnitts, sowie der Probenoberfläche zu erkennen. Der abgetragene Bereich hebt sich rechteckig von der Probenoberfläche ab.	76

5.17	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Germaniumschicht mit markierten Schichttiefenpositionen (Schnitt 1-3) in orange. b)-d) REM-Oberflächenbilder aufgenommen in den Schichttiefen $\approx 0.5 \mu\text{m}$, $\approx 1.0 \mu\text{m}$ sowie $\approx 1.9 \mu\text{m}$ entsprechend der Kennzeichnung Schnitt 1-3 in a).	77
6.1	Schematische Darstellung der Querschnitts einer porosifizierten Probe sowie der Benennung einzelner Bereiche.	80
6.2	Überblick über die Bezeichnung der einzelnen Prozesse.	81
6.3	Schematische Darstellung eines typischen Stromdichteverlaufs in Abhängigkeit der Zeit bei der Durchführung eines elektrochemischen Ätzexperiments. Die Periodendauer T ist definiert als die Summe des Ätzpulses t_+ und des Passivierpulses t_- . Die Stromdichte des Ätzpulses ist mit j_+ und die Stromdichte des Passivierpulses mit j_- benannt.	85
6.4	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} \approx 3$, wobei $t_+ = 1 \text{ s}$ und $t_- = 1/3 \text{ s}$ bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120 \text{ min}$. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch eingebettet mit absoluten Werten von $j_+ = j_- = 2 \text{ mA/cm}^2$. b) REM-Querschnittsbild eines vergrößerten Bereichs an der Grenzfläche poröse Struktur / ungeätzter Festkörper der in a) gezeigten porösen Schicht. c) Schematische Darstellung Oktaeder-ähnlicher Ketten verursacht durch den Ätzprozess.	86
6.5	REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$, wobei $t_+ = 1 \text{ s}$ und $t_- = 0.5 \text{ s}$ bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60 \text{ min}$. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Stromdichten betragen $j_+ = j_- = 2 \text{ mA/cm}^2$. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht an einer Stelle mit Ablöseerscheinung in Form einer Spiralfeder.	87
6.6	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 2$, wobei $t_+ = 0.5 \text{ s}$ und $t_- = 0.25 \text{ s}$ bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60 \text{ min}$. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = j_- = 2 \text{ mA/cm}^2$. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.	88
6.7	a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b)-i) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} > 1$ (speziell $T_{+/-} \approx 3$). Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome.	91

- 6.8 a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b) - f) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} > 1$ (speziell $T_{+/-} = 2$). Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome. 93
- 6.9 REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 95
- 6.10 a) Schematische Darstellungen eines Germaniumgitters. In schwarz sind Atome der ersten bzw. in grau Atome der zweiten Lage abgebildet, vgl. Abb. 2.1. Hydroxidmoleküle sind in rot-blau und Wasserstoffatome in blau dargestellt. b) - i) beschreiben das Ätzgeschehen für ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$. Die Polung der Germaniumwaferoberfläche ist anhand der Elektroden zu erkennen. Rote Pfeile kennzeichnen bevorzugt zu ätzende bzw. blaue Pfeile bevorzugt zu passivierende Oberflächenatome. 97
- 6.11 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 0.5$ s und $t_- = 1$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM-Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichte betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Vergrößerter oberer Bereich aus a) mit sich schräg-lateral und senkrecht zur Oberfläche ausbreitenden zylindrischen Kanälen. 98
- 6.12 REM-Aufnahmen von porosifizierten (100)-Ebenen eines durch {111}-Ebenen begrenzten Bereichs nahe der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper, ähnlich wie in Abb. 6.11 a). Aufnahmenssequenz zeigt die Entwicklung der porösen Schicht mit zunehmender Schichttiefe d_{FIB} beginnend bei a) ≈ 976 nm, b) ≈ 1076 nm c) ≈ 1092 nm und d) ≈ 1152 nm. Der in d) gezeigte Maßstab gilt für alle Bilder. 99
- 6.13 Porosität in Abhängigkeit der Schichttiefe einer durch {111}-Ebenen begrenzten porösen Schicht nahe der Grenzfläche zum ungeätzten Festkörper, vgl. bspw. Abb. 6.11 a). Ausgewählte sowie zur Bestimmung der Porosität verwendete REM-Aufnahmen sind in Abb. 6.12 gezeigt. 99

- 6.14 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.2$, wobei $t_+ = 0.1$ s und $t_- = 0.5$ s bei einer Gesamtätzdauer von $t_{\text{ges}} = 60$ min. Der zeitliche Stromdichtenverlauf ist schematisch in das REM- Querschnittsbild eingebettet. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Oberflächenmorphologie der in a) gezeigten porösen Schicht mit einsetzender Ablösung. 101
- 6.15 a) - h) REM- Querschnittsbilder der zeitlichen Entwicklung einer porösen Schicht mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Gesamtprozessdauer liegt zwischen (30- 120) min bei einer Schrittweite von 30 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². Eine Zusammenfassung der Parameter gibt Tab. 6.2. 105
- 6.16 a) - d) REM- Querschnittsbilder der zeitlichen Entwicklung einer porösen Schicht mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Gesamtprozessdauer liegt bei 150 min bzw. 180 min. Es sind Bereiche verschiedener Kontraste dargestellt. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². Eine Zusammenfassung der Parameter gibt Tab. 6.2. 106
- 6.17 Poröse Schichtdicke in Abhängigkeit der Prozessdauer. Die gemessene Gesamtschichtdicke ist durch Kreise bzw. der Anteil der verästelten Schicht an der Gesamtschichtdicke durch Dreiecke dargestellt. Die schwammartige bzw. verästelte Struktur ist schematisch angedeutet. Entsprechende poröse Schichten sind in Abb. 6.15 & Abb. 6.16 gezeigt. Einen Überblick über die Messwerte gibt Tab. 6.2. 106
- 6.18 a) REM- Querschnittsbild einer verästelten Struktur generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². 107
- 6.19 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 2$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 90$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Unterschicht. c) REM- Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht mit teilweise noch anhaftender poröser Oberschicht. 108
- 6.20 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Pulsdauernverhältnis von $T_{+/-} = 0.5$, wobei $t_+ = 1$ s und $t_- = 2$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt $j_+ = |j_-| = 2$ mA/cm². b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Unterschicht. c) REM- Oberflächenbild der in a) gezeigten Schicht mit teilweise noch anhaftender poröser Oberschicht. d) REM- Oberflächenbild der Grenzfläche an der die Ablösung stattfindet. 109

- 6.21 a) Poren P_1, P_2, P_3 während eines Ätzpulses. Die an Defektelektronen verarmte Zone ist rosafarben angedeutet. Der Abstand der Pore P_1 zu Pore P_3 beträgt d_1 . b) die u. a. in a) abgebildeten Poren aus der Sicht der Waferoberfläche ((100)-Ebene) entlang der in a) gezeigten orangenen Linie. c) Poren P_1, P_2, P_3 während eines Passivierpulses. Die an Elektronen verarmte Zone ist hellblau angedeutet. d) Bildung von Seitenzweigen mit fortschreitendem Ätzgeschehen bspw. P_{2r} & P_{2l} . Der Abstand der Pore P_1 zu Pore P_3 beträgt d_2 . Die Verarmungszone ist rosafarben angedeutet. e) Gesamtheit der Porenflächen aus d) entlang der in a) gezeigten orangenen Linie. 111
- 6.22 a) - g) REM- Querschnittsbilder poröser Schichten mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt 2.3 mA/cm^2 für a) und nimmt entsprechend Tab. 6.3 bis g) einen Wert von 0.75 mA/cm^2 an. Die Gesamtprozessdauer beträgt für alle Experimente 120 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$ 114
- 6.23 a) - d) REM- Querschnittsbilder poröser Schichten mit schematischer Darstellung des Schichtaufbaus. Die Ätz- bzw. Passivierstromdichte beträgt 0.5 mA/cm^2 für a) bzw. 0.25 mA/cm^2 für c). Die Gesamtprozessdauer beträgt für alle Experimente 120 min. Das Pulsdauernverhältnis beträgt $T_{+/-} = 1$, wobei $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$ 115
- 6.24 Poröse Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte. Die gemessene Gesamtschichtdicke ist durch Kreise bzw. der Anteil der verästelten Schicht an der Gesamtschichtdicke durch Dreiecke dargestellt. Die schwammartige bzw. verästelte Struktur ist schematisch angedeutet. Entsprechende poröse Schichten sind in Abb. 6.22 & 6.23 gezeigt. Einen Überblick über die Messwerte gibt Tab. 6.3. 115
- 6.25 a) & b) AFM- Topographiaufnahmen der Oberflächen (Non-Contact-Mode), der in Abb. 6.22 e) bzw. Abb. 6.23 g) gezeigten porösen Schichten. Die verwendeten Parameter zur Herstellung der porösen Schichten sind in Tab. 6.3 gezeigt. 116
- 6.26 a) - i) Schematische Darstellung der Entstehung einer verästelten porösen Schicht. a), d) & g) zeigen den Feldlinienverlauf während eines Ätzpulses. b), e) & h) verdeutlichen den Zustand der porösen nach der Durchführung eines Ätzpulses. c), f) & i) zeigen den Feldlinienverlauf während eines Passivierpulses und die dadurch gebildeten Wasserstoff- passivierten Bereiche. Hydroxid- passivierte Oberflächen sind rot bzw. Wasserstoff- passivierte Oberflächen blau markiert. 119
- 6.27 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert durch ein Stromdichtenverhältnis von $J_{+/-} = -0.5$, wobei $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $j_- = -2 \cdot j_+$ Die Gesamtprozessdauer beträgt 120 min bei einer Ätz- bzw. Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$. b) schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht. c) REM- Querschnitts- & Oberflächenbild der in a) gezeigten porösen Schicht mit bereits abgelösten Bereichen. 121

- 6.28 a) Schematische Darstellung der Feldliniendichte in Abhängigkeit der Waferoberflächenstruktur. a) Oberfläche beschreibt eine ideale Monolage. b) Strukturierte Oberfläche bestehend aus inversen $\{111\}$ -Pyramiden. c) Oberfläche aus b) mit stärkerer elektrischer Feldstärke. Mit l ist die Länge der Oberfläche in Abhängigkeit der vorliegenden Strukturierung bezeichnet. \vec{E} gibt die elektrische Feldstärke an, deren Verlauf mittels blauer Feldlinien von der Anode (+) zur Kathode (-) dargestellt ist. . . . 123
- 6.29 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Struktur an der Grenzfläche zum Festkörper generiert durch ein Stromdichtenverhältnis von $J_{+/-} = 0.5$, wobei $j_+ = 2 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $j_- = -4 \text{ mA/cm}^2$. Die Gesamtprozessdauer beträgt 120 min bei einer Ätz- bzw. Passivierpulsdauer von $t_+ = t_- = 1 \text{ s}$ 124
- 6.30 a) REM Querschnittsbild einer porösen Siliciumschicht bestehend aus zwei Regionen auffallend verschiedener Porosität. b) Schematische Darstellung der in a) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten porösen Siliciumschicht nach einem Annealingprozess bei 1100°C mit entstehender Separationsschicht. 130
- 6.31 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der sukzessiven Anwendung von GP 2, sowie GP 1.1 und den in Tab. 6.6 aufgeführten Parametern. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. . . . 135
- 6.32 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung von GP 2, gefolgt von einem Anschlussprozess des Stromdichtenverhältnisses von $J_{+/-} = 0.5$ bei einer Teilprozessdauer von 120 min, siehe GP 1.2 in Tab. 6.6. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 135
- 6.33 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b) Poröse Schicht ist innerhalb des GP 1, während des im Verhältnis zum Ätzpuls langen Passivierpuls, als Kathode geschaltet. c) Im Elektrolysemodus konzentrieren sich die Feldlinien auf die schwammartige Schicht. d) Der obere Teil der porösen Schicht wird abgetragen. 136
- 6.34 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung von GP 2, gefolgt von GP 1. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.7 zusammengefasst. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 138
- 6.35 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus GP 2 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b)-d) Einfluss des Anschlussprozess (GP 1) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist. 140
- 6.36 AFM-Topographieaufnahme der Oberfläche (Non-Contact-Mode) einer porösen Schicht, die unter der Verwendung der in Tab. 6.7 gezeigten Prozessabfolge hergestellt wurde. Lediglich die Ätz- bzw. Passivierstromdichte des Anschlussprozesses GP 1 unterscheidet sich und beträgt $j_+ = |j_-| = 2 \text{ mA/cm}^2$ 141

- 6.37 Idealierte schematische Darstellung der Entstehung einer schwammartigen Struktur bzw. scheinbar separater Poren. a) Ge - (100) - Waferoberfläche. Als Kreuz angedeutet sind verästelte Hauptstämme mit Seitenzweigen. b) Ge - (100) - Waferoberfläche aus a) mit angedeuteter Bruchlinie (türkis) des Wafers. c) Verästelte Struktur aus der Sicht einer {110} - Ebene. d) Querschnittsbild aus der Sicht einer {110} - Ebene entlang der in b) gezeigten Linie. 141
- 6.38 REM - Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem GP 2 mittels der in Tab. 6.8 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Vergrößerter Bereich der Grenzfläche poröse Schicht / ungeätzter Festkörper. 142
- 6.39 a) AFM - Topographieaufnahme (Non - Contact - Mode) der Oberfläche der in Abb. 6.38 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang des in a) gezeigten Linienscans. . 143
- 6.40 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 2 mit abweichenden Parametern. a) Poröse Schicht generiert durch GP 2.1. b) - d) Einfluss des Anschlussprozesses (GP 2.2) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze und graue Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist. 144
- 6.41 a) REM - Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem GP 3 mittels der in Tab. 6.9 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM - Übersichtsbild der Oberflächenstruktur. 146
- 6.42 a) AFM - Topographieaufnahme (Non - Contact - Mode) der Oberfläche an einer geschlossenen Stelle der in Abb. 6.41 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. 147
- 6.43 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 2 und einem darauffolgenden GP 3. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 2. b) - d) Einfluss des Anschlussprozess (GP 3) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegeben bzw. bevorzugten Stellen für einen Ladungsaustausch, während die Waferoberfläche als Anode geschaltet ist. 148
- 6.44 Schematische Darstellung zur Entstehung Oktaeder - förmiger Kavitäten. a) Bereiche mit Hydroxid - passivierten Germaniumoberflächenatomen (rot) werden bevorzugt aufgelöst (verdeutlicht durch Pfeile). Aufgrund des hinreichend großen Abstandes zu den Nachbarporen füllt die Verarmungszone (rosa) nicht den ganzen Raum zwischen den Poren aus. b) Resultierende Verbreiterung einer Pore nach oben begrenzt durch {111} - Ebenen. c) Der Ladungsaustausch erfolgt zusätzlich an den neu entstandenen Flächen, da nicht alle Oberflächenatome mit Wasserstoff passiviert werden können (blau). d) Porositätssteigerung, die zur Entstehung einer Separationsschicht führt. 150

- 6.45 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 1, gefolgt von einem GP 3 mittels der in Tab. 6.10 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der in a) gezeigten porösen Schicht. 152
- 6.46 a) AFM- Topographieaufnahme (Non- Contact- Mode) der Oberfläche an einer geschlossenen Stelle der in Abb. 6.45 gezeigten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang des in a) gezeigten Linienscans. 153
- 6.47 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 1 und einem darauffolgenden GP 3. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 1 mit einsetzender Ausbildung von Kavitäten als erste Auswirkung des dritten Grundprozesses. b) - c) Weiteres Ätzgeschehen durch den Einfluss des Anschlussprozess (GP 3) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwammartige Strukturen sind mit *PS*, Trennschichten mit *TS* gekennzeichnet. 154
- 6.48 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 3, gefolgt von einem GP 1 mittels der in Tab. 6.11 aufgeführten Parameter. b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der in a) gezeigten porösen Schicht. 156
- 6.49 Schematische Darstellung des Ätzgeschehens für eine Kombination aus einem GP 3 und einem darauffolgenden GP 1. a) Poröse Schicht generiert durch einen GP 3 (GP 3). b) - c) Einfluss des Anschlussprozess (GP 1) auf die in a) abgebildete Schicht. Schwarze Pfeile verdeutlichen die durch das elektrische Feld vorgegebenen bzw. bevorzugten Anätzpunkte. 157
- 6.50 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter Verwendung eines GP 2, gefolgt von einem Passivierprozess sowie einem weiteren GP 2 mittels der in Tab. 6.12 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-3). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 163
- 6.51 a) REM- Querschnittsbild einer porösen Schicht wie in Abb. 6.50 unter einer zusätzlichen Verwendung eines Passivierprozesses sowie eines weiteren GP 2 entsprechend der in Tab. 6.12 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-5). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 164
- 6.52 a) AFM- Topographieaufnahme (Non- Contact- Mode) der Oberfläche, der in Abb. 6.50 gezeigten porösen Schicht basierend auf einem Dreistufenprozesses. b) AFM- Topographieaufnahme (Non- Contact- Mode) der Oberfläche, der in Abb. 6.51 gezeigten porösen Schicht basierend auf einem Fünfstufenprozess. 164
- 6.53 a) Schematische Darstellung der passivierten (hellblau) porösen Schicht bestehend aus zwei schwammartigen, sowie zwei verästelten Strukturen. b) Mit einsetzen eines Ätzpulses werden die Spitzen der verästelten Struktur geätzt. c) Hydroxid- passivierte Bereiche (rot) werden aufgrund der schwammartigen Struktur vermutlich unzureichend mit Elektronen versorgt. Mit einem roten Plus gekennzeichnete Kreise stellen Defektelektronen dar bzw. mit einem blauen Minus gekennzeichnete Kreise Elektronen. 165

6.54	a), c) und e) REM-Querschnittsbilder poröser Schichten generiert unter Verwendung der in Tab. 6.13 aufgeführten Parameter. a) entsprechend Prozessabfolge 1-3+4.1, c) entsprechend Prozessabfolge 1-3+4.2 und e) entsprechend Prozessabfolge 1-3+4.3. b), d) und f) Schematische Darstellungen der in a), c) und e) gezeigten Schichten.	167
6.55	REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab. 6.14 aufgeführten Parameter. b) schematische Darstellung der in a) gezeigten porösen Schicht.	169
6.56	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab. 6.15 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-4.1). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.	170
6.57	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht generiert unter der Verwendung der in Tab. 6.15 aufgeführten Parameter (Prozessfolge 1-3+4.2). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.	171
7.1	a) REM-Querschnittsbild einer schwammartigen porösen Struktur generiert unter Verwendung der Pulsdauern von $t_+ = 0.8$ s und $t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Absolutwerte der Ätz- bzw. Passivierstromdichte betragen $j_+ = j_- = 2$ mA/cm ² . b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten und bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht.	177
7.2	a) REM-Querschnittsbild einer überwiegend verästelten porösen Struktur generiert unter Verwendung der Pulsdauern von $t_+ = t_- = 1$ s bei einer Gesamtprozessdauer von $t_{\text{ges}} = 120$ min. Die Absolutwerte der Ätz- bzw. Passivierstromdichte betragen $j_+ = j_- = 0.75$ mA/cm ² . b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. c) REM-Querschnittsbild der in a) gezeigten und bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht.	178
7.3	a)-c) Schematische Darstellung von drei Arten poröser Schichtstapel (Typ I-III) bestehend aus bis zu vier Teilschichten A-D, verwendet für die in Kap. 7 durchgeführten Hochtemperaturprozesse.	179
7.4	a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 a). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht.	179
7.5	a) REM-Querschnittsbild einer bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1-4 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht.	180
7.6	a) Verteilung der maximalen Feret-Durchmesser aller detektierten Poren der in Abb. 7.5 gezeigten Schicht. Die Klassengröße beträgt 10 nm. b) Verteilung der Porenflächen aller detektierten Poren der in Abb. 7.5 gezeigten Schicht. Die Klassengröße beträgt $0.25 \cdot 10^{-3}$ μm ² . Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt.	182

- 7.7 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt. 183
- 7.8 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 2 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.5 a) Region 4 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Verteilung Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt. 185
- 7.9 a) REM - Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe, wobei sich Region 1 und 3 ähneln. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. 187
- 7.10 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die Gesamtzahl aller in Abb. 7.9 a) detektierter Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt. 188
- 7.11 a) & b) Verteilung der maximalen - Feret Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt. 189
- 7.12 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.9 a) Region 2 detektierten Poren. Es existieren auch Werte außerhalb des gezeigten x - Intervalls. Für eine bessere Darstellung der Verteilung wurde eine auf eine Ausdehnung der x - Achse verzichtet. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.26 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.2 aufgeführt. 190
- 7.13 a) REM - Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 b). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 191
- 7.14 a) REM - Querschnittsbild einer bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. 192

- 7.15 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x - Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt. 192
- 7.16 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 2 detektierten Poren. e) & f) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt für alle drei Regionen 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen von Region 1 & 2, sowie $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für Region 3. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt. 194
- 7.17 a) REM - Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. 195
- 7.18 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.17 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x - Intervalls sind aufgrund einer besseren Darstellungsweise nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.4 aufgeführt. 196
- 7.19 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 1 detektierten Poren. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 2 detektierten Poren. e) & f) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenflächen für die in Abb. 7.14 a) Region 3 detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt für alle drei Regionen 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen von Region 1 und 2, sowie $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für Region 3. Klassengrößen für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $0.25 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.4 aufgeführt. 198
- 7.20 a) REM - Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus vier porösen Teilschichten entsprechend Abb. 7.3 b). b) Schematische Darstellung der in a) gezeigten Schicht. 199

- 7.21 a) REM-Querschnittsbild einer bei 700 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 3 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. Eine Begrenzung durch {111}-Ebenen ist durch orange farbene Linien angedeutet. 199
- 7.22 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 b) detektierten Poren. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x -Intervalls sind aufgrund einer besseren Darstellung nicht aufgeführt, existieren jedoch. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.5 aufgeführt. 200
- 7.23 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 detektierten Poren der Region 1. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.21 detektierten Poren der Region 2. Die Klassengröße für die Verteilung der Porenflächen beträgt für beide Regionen $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Die Klassengröße für die Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser beträgt für Region 1 10 nm und für Region 2 5 nm. Klassen für Durchmesser und Porenflächen außerhalb der angegebenen x -Intervalle sind aufgrund einer besseren Darstellung nicht abgebildet, existieren jedoch. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.5 aufgeführt. 201
- 7.24 a) REM-Querschnittsbild einer bei 800 °C für 30 min unter Wasserstoffatmosphäre getemperten porösen Germaniumschicht. Bereiche 1 - 2 zeigen die Einteilung der Schicht in Regionen unterschiedlicher Porenform und / oder -größe. b) Detektierte und für weitere Untersuchungen verwendete Poren der in a) gezeigten Schicht. 203
- 7.25 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 b) detektierten Poren. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x -Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.6 aufgeführt. 204
- 7.26 a) & b) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 detektierten Poren der Region 1. c) & d) Verteilung der maximalen Feret - Durchmesser bzw. der Porenfläche für die in Abb. 7.24 detektierten Poren der Region 2. Klassen für Porenflächen außerhalb des angegebenen x -Intervalls sind nicht dargestellt, existieren jedoch. Die Klassengröße für die Verteilung der Durchmesser beträgt 10 nm, bzw. $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ für die Porenflächen. Wichtige Parameter der Verteilungen sind in Tab. 7.6 aufgeführt. 205
- 7.27 a) REM-Querschnittsbild einer porösen Schicht bestehend aus zwei dominanten porösen Strukturen. b) REM-Querschnittsbild einer unter Wasserstoffatmosphäre bei 800 °C für 30 min getemperten porösen Schicht aus a). 207

- 7.28 a) Oberflächenbild der in Abb. 7.27 gezeigten porösen Germaniumschicht.
 b) Abgelöste und sich an einer blauen Klebefolie befindende getemperte poröse Germaniumschicht aus Abb. 7.27b). c) Probenbruchstück von dem die in b) gezeigte und abgelöste Schicht stammt. 208
- 7.29 REM- Querschnittsbild eines Ausschnitts einer porösen Siliciumschicht getempert bei einer Temperatur von 1100 °C für 5 min unter Wasserstoffatmosphäre. Die teilweise eine bis zu sechszählige Symmetrie besitzenden Poren werden durch eine porenfreie Schicht einer Dicke von ≈ 50 nm von der Waferoberfläche getrennt. 209
- 7.30 a) Vergrößerter Bereich aus der in Abb. 7.5 a) gezeigten Region 3. b) Schnelle Fourier-Transformation (FFT) der in Abb. 7.5 a) gezeigten Region 3. c) Schnelle Fourier-Transformation (FFT) der in Abb. 7.29 gezeigten porösen Siliciumschicht. Der Winkel zwischen der Kristalloberfläche ($[100]$ -Orientierung) und einer Seite der Oktaeder-ähnlichen Sphäre ($[111]$ -Orientierung) ergibt sich für a) aus α bzw. für b) aus $\alpha/2$. Der Miscut des Kristalls ergibt sich aus: $90^\circ - \angle(100)(111) - \beta \approx 6^\circ$ 210
- 7.31 Schnelle Fourier-Transformationen (FFT) der in der Abb. 7.5 a) gezeigten Bereiche 1, 2 und 4. a) Region 1, b) Region 2 und c) Region 4. 210
- 7.32 a) Schematische Darstellung eines Germaniumgitters mit einer durch $\{110\}$ -Ebenen begrenzten Pore der Dicke $\sqrt{2} \cdot a_{\text{Ge}}$. b) Oberflächendiffusion von Germaniumoberflächenatomen während eines Annealings (blaue Kreise). c) Geschlossene Poren nach einem Annealing. Blaue „Keulen“ symbolisieren freie Oberflächenbindungen. Atome der ersten Lage sind in schwarz bzw. der zweiten Lage in grau dargestellt. 213
- 7.33 a) Oktaeder-förmige Pore im Germaniumkristall aus der Sicht der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Ebene. b) Oberflächendiffusion eines Atoms aus einer der $\{111\}$ -Ebenen in eine der $\{100\}$ -Ebenen. c) Oberflächen- und Volumendiffusion von Atomen. 214
- 7.34 a) Aufbau des Diamantgitters mittels niedrig indizierter Ebenen. b) Teil einer idealisierten Pore aus der Innenansicht c) Oberflächendiffusion von Adatomen und Bildung zweidimensionaler Keiminseln. 215
- 7.35 a) Sicht auf die angegeben Ebenen einer Pore aus zwei verschiedenen Perspektiven. b) Auflösung einer Pore durch die Verschiebung der (011)-Ebene um die Strecke Δa und anschließende Begrenzung durch die $(\bar{1}11)$ - sowie (111)-Ebene. c) Auflösung einer Pore durch die Verschiebung der (011)- sowie der (010)-Ebene um die Strecke Δb . Ein türkises Dreieck verdeutlicht die Entstehung hexagonaler Ebenen. 216

- 7.36 a) Schematische Darstellung einer linearen Kette an Poren im Festkörper zum Zeitpunkt $t_1 = 0$. c) Konzentration offener Bindungen entlang der in a) gezeigten Kette. e) Energiediagramm mit Einträgen in rot in Abhängigkeit des Abstandes benachbarter Poren, sowie Einträgen in blau in Abhängigkeit der Anzahl offener Bindungen pro Pore. g) Energiediagramm für die Volumendiffusion freier Bindungen entlang der linearen Porenkette aus a). b), d), f) & h) entsprechend a), c), e) & g) zu einem Zeitpunkt $t_2 > t_1$ (nach einem Annealing). 219
- 7.37 a) Schematische Darstellung einer linearen Kette an Poren im Festkörper zum Zeitpunkt $t_1 = 0$ in x - sowie in $-z$ -Richtung. c) & e) Energiediagramme für die Volumendiffusion freier Bindungen entlang der linearen Porenketten in x - bzw. $-z$ -Richtung aus a). b), d) & f) entsprechend a), c) & e) zu einem Zeitpunkt $t_2 > t_1$ nach einem Annealingexperiment. . . . 221
- 7.38 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.5 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 52^\circ \pm 3^\circ$, sowie $\beta \approx 72^\circ \pm 2^\circ$ 227
- 7.39 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.9 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 52^\circ \pm 4^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 1^\circ$ 228
- 7.40 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.14 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 82^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$ 229
- 7.41 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.17 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 72^\circ \pm 2^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$ 230
- 7.42 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.21 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 82^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$ 231
- 7.43 a) AFM-Topographieaufnahme (Non-Contact-Mode) der Oberfläche der in Abb. 7.21 gezeigten getemperten porösen Schicht auf einer Fläche von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. b) Topographisches Linienprofil entlang der in a) gezeigten Linienscans. Die Werte für die Winkel betragen, in Bezug zu der (100)-Ebene: $\alpha \approx 72^\circ \pm 1^\circ$, sowie $\beta \approx 76^\circ \pm 3^\circ$ 232

- 7.44 a) REM - Oberflächenbild einer vom Festkörper getrennten porösen Schicht. Helle Kreisstrukturen beschreiben Orte, die während des Ätzprozesses von adsorbierten Wasserstoffbläschen bedeckt waren. b) REM - Oberflächenbild eines vergrößerten Teilbereiches des in a) gezeigten Gesamtbereiches. . . . 233

Literatur

- [1] H. W. Schiffer. Szenarien und Prognosen zur Entwicklung der Weltenergieversorgung. *VGB PowerTech*, 4, 2018.
- [2] A. Breitkopf. Photovoltaik - Anteil an der Stromerzeugung in Deutschland bis 2020. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/250915/umfrage/anteil-der-photovoltaik-an-der-stromerzeugung-in-deutschland/>, 2020. Accessed: 2021-05-15.
- [3] H. Wirth. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf>, 2021. Accessed: 2021-05-15.
- [4] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. Ekins-Daukes. Multi-junction III-V solar cells: Current status and future potential. *Solar Energy*, 79(1):78–85, 2005. ISSN 0038-092X. doi: 10.1016/j.solener.2004.09.018.
- [5] S. P. Philipps, F. Dimroth, and A. W. Bett. Chapter I-4-B - High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells. In Soteris A. Kalogirou, editor, *McEvoy's Handbook of Photovoltaics (Third Edition)*, pages 439–472. Academic Press, third edition edition, 2018. ISBN 978-0-12-809921-6. doi: 10.1016/B978-0-12-809921-6.00012-4.
- [6] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta. Thin-film solar cells: An overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2–3):69–92, 2004. doi: 10.1002/pip.541.
- [7] A. F. Nogueira, C. Longo, and M.-A. De Paoli. Polymers in dye sensitized solar cells: Overview and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13):1455–1468, 2004. ISSN 0010-8545. doi: 10.1016/j.ccr.2004.05.018.
- [8] A. B. Djurišić, F. Z. Liu, H. W. Tam, M. K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, and Z. B. He. Perovskite solar cells - An overview of critical issues. *Progress in Quantum Electronics*, 53:1–37, 2017. ISSN 0079-6727. doi: 10.1016/j.pquantelec.2017.05.002.
- [9] T. L. Benanti and D. Venkataraman. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research*, 87(1):73–81, 2006. ISSN 1573-5079. doi: 10.1007/s11120-005-6397-9.
- [10] Next-generation interdigitated back-contacted silicon heterojunction solar cells and modules by design and process innovations. <https://cordis.europa.eu/project/id/727523/results/de>, 2019. Accessed: 2021-05-15.
- [11] P. Möller. *Chemischer Aufbau der Erde*, volume 240. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986. ISBN 978-3-540-16002-1. doi: 10.1007/978-3-642-70845-9_5.
- [12] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, 7 edition, 2017. ISBN 978-3-662-55789-1. doi: 10.1007/978-3-662-55790-7.

- [13] Deiters. S. USA stellen wieder Plutonium-238 her. <https://www.astronews.com/news/artikel/2015/12/1512-035.shtml>, 2015. Accessed: 2021-05-15.
- [14] E. Rummich. *Radionuklidbatterien*. Springer Verlag, Wien, 1978. ISBN 978-3-211-81483-3. doi: 10.1007/978-3-7091-8519-3_7.
- [15] C. Baur, A. W. Bett, F. Dimroth, G. Siefer, M. Meusel, W. Bensch, W. Köstler, and G. Strobl. Triple-Junction III-V based concentrator solar cells: Perspectives and challenges. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(3):258–265, 04 2006. ISSN 0199-6231. doi: 10.1115/1.2735346.
- [16] Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Accessed: 2021-05-15.
- [17] F. Bieck, S. Spiller, F. Molina, M. Töpfer, C. Lopper, I. Kuna, T. C. Seng, and T. Tabuchi. Carrierless design for handling and processing of ultrathin wafers. In *2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pages 316–322, 2010. doi: 10.1109/ECTC.2010.5490953.
- [18] T. Haimoto, E. Yamamoto, T. Mitsui, T. Ito, T. Yoshida, T. Bandoh, K. Saito, and M. Yamamoto. *Wafer Handling and Thinning Processes*, pages 97–138. 12 2015. doi: 10.1007/978-3-319-18675-7_4.
- [19] K. Wittmann, W. Ley, and W Hallmann. *Handbuch der Raumfahrttechnik*. Carl Hanser Verlag, 2008. ISBN 978-3-446-41185-2.
- [20] H. Jones. The Recent Large Reduction in Space Launch Cost. In *48th International Conference on Environmental Systems*, Albuquerque, May 2018. School of Computer Science McGill University Montreal, Quebec, Canada. https://ttu-ir.tdl.org/bitstream/handle/2346/74082/ICES_2018_81.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [21] S. Kind, T. Jetzke, L. Nögel, M. Bovenschulte, and J. P. Ferdinand. *New Space - neue Dynamik in der Raumfahrt*. Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, 2020. URL <https://www.tab-beim-bundestag.de/de/pdf/publikationen/berichte/TAB-Kurzstudie-ks001.pdf>.
- [22] W. Geens, K. Dessen, W. Kostler, M. Meusel, S. Taylor, P. Mijlemans, and G. Strobl. Assessment of the Use of 100 μm Thin Germanium Wafers for High Efficiency Space Cells. In *ESA Special Publication*, volume 589, page 8, may 2005.
- [23] L. Jianfeng and D. A. Dornfeld. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 14(2):112–133, 2001. doi: 10.1109/66.920723.
- [24] V. Sorianello, L. Colace, C. Maragliano, D. Fulgoni, L. Nash, and G. Assanto. Germanium-on-glass solar cells: Fabrication and characterization. *Optical Materials Express*, 3(2):216–228, 2013.

- [25] G. Haxel, J.B. Hendrik, and G.J. Orris. Rare earth elements: Critical resources for high technology. *U.S. Dept. of the Interior*, 2002. URL <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. U.S. Geological Survey.
- [26] S. Tutashkonko. *Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques*. Dissertation, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 2013.
- [27] H. Gerischer, A. Mauerer, and W. Mindt. Nachweis einer intermediären Radikalstruktur der Germanium-oberfläche beim Übergang zwischen Hydrid- und Hydroxidbelegung. *Surface Science*, 4(4):431–439, 1966. ISSN 0039-6028. doi: 10.1016/0039-6028(66)90017-3.
- [28] G. Flamand, J. Poortmans, and K. Dessen. Formation of porous Ge using HF-based electrolytes. *physica status solidi (c)*, 2(9):3243–3247, 2005. ISSN 18626351. doi: 10.1002/pssc.200461130.
- [29] E. J. Garralaga Rojas, H. Plagwitz, B. Terheiden, J. Hensen, C. Baur, G. La Roche, G. F. X. Strobl, and R. Brendel. Mesoporous germanium formation by electrochemical etching. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8):D310–D313, 2009. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.3147271.
- [30] E. J. Garralaga Rojas. *Mesoporous Germanium Layer Formation by Electrochemical Etching*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 2010.
- [31] E. J. Garralaga Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, and R. Brendel. Porous germanium multilayers. *physica status solidi c*, 8(6):1731–1733, 2011. doi: 10.1002/pssc.201000130.
- [32] C. Yang, K. Shin, J. Kim, J. Lee, E. Yoon, C. Kim, H. Kang, and W. Park. Growth of GaInP layers on Ge vicinal substrates for multi-junction solar cells. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(42):1387–1390, 2010. ISSN 0374-4884.
- [33] S. Tutashkonko, A. Boucherif, T. Nychyporuk, A. Kaminski-Cachopo, R. Arès, M. Lemiti, and V. Aimez. Mesoporous germanium formed by bipolar electrochemical etching. *Electrochimica Acta*, 88:256–262, 2013. doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.031.
- [34] S. Tutashkonko, S. Alekseev, and T. Nychyporuk. Nanoscale morphology tuning of mesoporous Ge: Electrochemical mechanisms. *Electrochimica Acta*, 180:545–554, 2015. doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.112.
- [35] A. Boucherif, G. Beaudin, V. Aimez, and R. Arès. Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use. *Applied Physics Letters*, 102(1):011915, 2013. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.4775357.
- [36] S. Tutashkonko, T. Nychyporuk, V. Lysenko, and M. Lemiti. Thermally induced Ostwald ripening of mesoporous Ge nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 113(2):023517, 2013. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.4775576.

- [37] C. Jing, X. Zang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin, and J. Chu. Fabrication and characteristics of porous germanium films. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(6), 2009. doi: 10.1088/1468-6996/10/6/065001.
- [38] Y. A. Bioud, A. Boucherif, G. Patriarche, D. Drouin, and R. Arès. Capturing the effects of free surfaces on threading dislocation density reduction. *ECS Transactions*, 98(5):527–532, 2020. ISSN 1938-5862. doi: 10.1149/09805.0527ecst.
- [39] K. A. Hofmann. *Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1918. ISBN 978-3-663-03180-2. doi: 10.1007/978-3-663-04369-0.
- [40] G. Jander. Die Chemie in wasserfreiem Fluorwasserstoff. In *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*, pages 6–37, Berlin, Heidelberg, 1949. Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-662-21788-7.
- [41] E. Nachbaur. Die Acidität von Fluorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Gemischen und die Leitfähigkeit von Fluorwasserstoff in Äthanol. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 91(5):749–756, 1960. doi: 10.1007/BF00929546.
- [42] H. Fredenhagen. Fällungsreaktionen und Umsetzungen in flüssigem Fluorwasserstoff. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 242(1):23–32, 1939. doi: 10.1002/zaac.19392420102.
- [43] M. Binnewies, P. Jäckel, H. Willner, and G. Rayner-Canham. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2011. ISBN 9783662450673.
- [44] R. Steudel, J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter. *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 5. de Gruyter, Berlin, 05 2014. ISBN 978-3-11-030433-6.
- [45] A. Peters. Chemische Veränderungen an der Oberfläche des Glases. page 489, 01 2011. doi: 10.1007/978-3-642-16433-0_11.
- [46] I. Borisova. Über den Ätzzvorgang zum Verfestigen von Glas. *Glas Ceramics*, (25): 405–408, 1968. engl. Übersetzung des russ. Originals.
- [47] H. Remy. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 1 of 9. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG., Leipzig, 1957.
- [48] G. Hasse. *Untersuchungen der kinetischen Prozesse an Silizium-Elektroden mit Stromtransienten- und Impedanzmessungen*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 2005.
- [49] S. M. Sze and M. K. Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. J. Wiley & Sons., 2013. ISBN 9788126556755.
- [50] S. M. Sze, Y. Li, and K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2021. ISBN 9781119618003.
- [51] S. R. Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode*. Springer US, 1980. ISBN 978-1-4613-3146-9.

- [52] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 2005. ISBN 978-3-527-31068-5.
- [53] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edition, 2010. ISBN 9783110559286.
- [54] R. S. Mulliken. Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding. *Science*, 157(3784):13–24, 1967. doi: 10.1126/science.157.3784.13.
- [55] G. G. Hall. The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of Molecular Orbital Theory. volume 22 of *Advances in Quantum Chemistry*, pages 1–6. Academic Press, 1991. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60361-5.
- [56] S. Hauptmann. *Die elektronische Struktur organischer Verbindungen*, pages 10–51. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 1991. ISBN 978-3-322-94724-6. doi: 10.1007/978-3-322-94724-6_2.
- [57] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 9783540857952.
- [58] L. Stiny. *Grundlagen der Halbleiter*, pages 5–38. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016. ISBN 978-3-658-14387-9. doi: 10.1007/978-3-658-14387-9_2.
- [59] P. Schnabel. *Elektronik-Fibel: Elektronik-Grundlagen, Messtechnik, Bauelemente, Schaltungstechnik, Digitaltechnik*. Schnabel, 2007. ISBN 9783831145904.
- [60] H. Tholl. *Physikalische Grundlagen der Stromleitung in Festkörpern*, pages 1–17. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1976. ISBN 978-3-322-91850-5. doi: 10.1007/978-3-322-91850-5_1.
- [61] A. Möschwitzer and K. Lunze. *Halbleiterlektronik*. Lehrbuch. Verlag Technik, Berlin, 5 edition, 1981. ISBN 9783778516485.
- [62] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter Studium. De Gruyter, 2018. ISBN 9783110559286.
- [63] K. J. Ebeling. *Heteroübergänge*, pages 275–299. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992. ISBN 978-3-662-07945-4.
- [64] F. Thuselt. *Metall-Halbleiter-Kontakte und Feldeffekt-Transistoren*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-642-20032-8.
- [65] H. Lüth. *Quantenphysik in der Nanowelt*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009. ISBN 978-3-540-71043-1.
- [66] E. Hückel. *Zur Theorie der Elektrolyte*, pages 199–276. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1924. ISBN 978-3-642-94260-0. doi: 10.1007/978-3-642-94260-0_9.
- [67] G. Hägg. *Die Leitfähigkeit und Aktivität von Elektrolytlösungen*, pages 36–41. Springer Basel, Basel, 1950. ISBN 978-3-0348-4155-9. doi: 10.1007/978-3-0348-4155-9_6.

- [68] Giulio Milazzo. *Die Elektrolyte und die elektrische Leitfähigkeit*, pages 17–67. Springer Vienna, Vienna, 1952. ISBN 978-3-7091-7574-3. doi: 10.1007/978-3-7091-7574-3_2.
- [69] W. Heimann and K. Wisser. *Das Redox-Potential*, pages 241–280. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1965. ISBN 978-3-662-31684-9. doi: 10.1007/978-3-662-31684-9_11.
- [70] H. von Helmholtz. Studien über elektrische Grenzschichten. *Wiedemann's Annalen*, 337(7), 1879,.
- [71] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 9(1), 1910. doi: 10.1051/jphystap:019100090045700.
- [72] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(148): 475–481, 1913. doi: 10.1080/14786440408634187.
- [73] O. Stern. Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21â-22):508–516, 1924. doi: 10.1002/bbpc.192400182.
- [74] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 01 2007. ISBN 978-3-540-71104-9. doi: 10.1007/978-3-540-71105-6.
- [75] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, editors. *Conduction of heat in solids*, volume Second edition. Oxford: Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [76] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, London, 1956.
- [77] L. Schubert. *Herstellung und Charakterisierung von Silizium Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie*. Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2007.
- [78] W. Kossel. Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. *Leipziger Vorträge*, 1928.
- [79] W. Kossel. Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. *Annalen der Physik*, 413(5): 457–480, 1934. doi: 10.1002/andp.19344130502.
- [80] M. Straumanis. Keimbildung, Kristallwachstum und Katalyse. In G.-M. Schwab, R. A. Beebe, R. Fricke, R. H. Griffith, W. Hunsmann, H. W. Kohlschütter, M. Straumanis, and K.-E. Zimens, editors, *Handbuch der Katalyse*, pages 269–294. Springer Verlag, 1943. doi: 10.1007/978-3-7091-7992-5_3.
- [81] C. W. Correns. *Kristallwachstum und -auflösung*, pages 149–165. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1968. ISBN 978-3-642-49711-7. doi: 10.1007/978-3-642-49711-7_4.
- [82] K. Spangenberg. *Wachstum und Auflösung der Kristalle*, volume 4, pages 362–401. Gustav Fischer Verlag, Jena, 1934.

- [83] V. Depauw, I. Gordon, G. Beaucarne, J. Poortmans, R. Mertens, and J.-P. Celis. Large-area monocrystalline silicon thin films by annealing of macroporous arrays: Understanding and tackling defects in the material. *Journal of Applied Physics*, 106(3):033516, 2009. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.3183942.
- [84] A. Uhler Jr. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *Bell System Technical Journal*, 35(2):333–347, 1956. doi: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.
- [85] D. R. Turner. Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 105(7):402, 1958. doi: 10.1149/1.2428873.
- [86] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990. doi: 10.1063/1.103561.
- [87] H. Tayanaka and T. Matsushita. Separation of thin epitaxial Si films on porous Si for solar cells. In *Proceedings of the 6th Sony Research Forum*, 556, 1996.
- [88] R. Brendel. A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass. In *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1354–1357, 1997. Barcelona.
- [89] S. Kajari-Schröder, J. Käsewiter, J. Hensen, and R. Brendel. Lift-off of Free-standing Layers in the Kerfless Porous Silicon Process. *Energy Procedia*, 38:919–925, 2013. ISSN 1876-6102. doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.365. Proceedings of the 3rd International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2013).
- [90] B. Terheiden. *Homoepitaxy on Porous Silicon*, pages 567–579. Springer International Publishing, Cham, 2014. ISBN 978-3-319-05744-6. doi: 10.1007/978-3-319-05744-6_58.
- [91] R. Sabet Dariani. *Heteroepitaxy on Porous Silicon*, pages 1–8. Springer International Publishing, Cham, 2021. doi: 10.1007/978-3-319-04508-5_59-1.
- [92] M. Banerjee, E. Bontempi, A. K. Tyagi, S. Basu, and H. Saha. Surface analysis of thermally annealed porous silicon. *Applied Surface Science*, 254(6):1837–1841, 2008. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.07.166.
- [93] G. Calabrese, S. Baricordi, P. Bernardoni, D. De Salvador, M. Ferroni, V. Guidi, V. Morandi, and D. Vincenzi. Ge growth on porous silicon: The effect of buffer porosity on the epilayer crystalline quality. *Applied Physics Letters*, 105(12):122104, 2014. doi: 10.1063/1.4894863.
- [94] H. Sugiyama and O. Nittono. Microstructure and lattice distortion of anodized porous silicon layers. *Journal of Crystal Growth*, 103(1):156–163, 1990. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/0022-0248(90)90184-M.
- [95] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino. Porous silicon: The material and its applications in silicon-on-insulator technologies. *Applied Surface Science*, 41-42: 604–613, 1990. doi: 0.1016/0169-4332(89)90130-X.

- [96] S. Zhang, Z. Lu, J. Sheng, P. Gao, X. Yang, S. Wu, J. Ye, and M. Kambara. In situ annealing and high-rate silicon epitaxy on porous silicon by mesoplasma process. *Applied Physics Express*, 9(5):055506, apr 2016. doi: 10.7567/apex.9.055506.
- [97] P. V. Seredin, H. Leiste, A. S. Lenshin, and A. M. Mizerov. HRXRD study of the effect of a nanoporous silicon layer on the epitaxial growth quality of GaN layer on the templates of SiC/por-Si/c-Si. *Results in Physics*, 16:102919, 2020. ISSN 2211-3797. doi: 10.1016/j.rinp.2019.102919.
- [98] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783662104262.
- [99] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8):R1–R22, 1992. doi: 10.1063/1.350839.
- [100] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, 1991. doi: 10.1063/1.104512.
- [101] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 69-70:11–22, 2000. ISSN 0921-5107. doi: 10.1016/S0921-5107(99)00286-X.
- [102] S. Ottow, G. S. Popkirov, and H. Föll. Determination of flat-band potentials of silicon electrodes in hf by means of ac resistance measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455:29–37, 1998.
- [103] X. G. Zhang. Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(12):3750–3756, dec 1991. doi: 10.1149/1.2085494.
- [104] F. Jirsa. Über die anodische Auflösung des Germaniums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 268(1–2):84–88, 1952. doi: 10.1002/zaac.19522680110.
- [105] D. R. Turner. The anode behavior of germanium in aqueous solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(4):252–256, 1956. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.2430289.
- [106] W. W. Harvey, S. Sheff, and H. C. Gatos. Charging Curves for Germanium Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 107(6):560, 1960. doi: 10.1149/1.2427742.
- [107] H. Gobrecht, O. Meinhardt, and M. Lerche. Über die Potentialabhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeit an Germanium-Oberflächen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 67(5):486–493, 1963. doi: 10.1002/bbpc.19630670508.
- [108] H. Gerischer and W. Mindt. Über den Mechanismus der elektrolytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid an Germanium in saurer Lösung. *Surface Science*, 4(4):440–451, 1966. ISSN 0039-6028. doi: 10.1016/0039-6028(66)90018-5.

- [109] W. H. Brattain and C. G. B. Garrett. Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. *Bell System Technical Journal*, 34(1):129–176, 1955. doi: 10.1002/j.1538-7305.1955.tb03766.x.
- [110] C. Fang, H. Föll, and J. Carstensen. Electrochemical pore etching in germanium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589(2):259–288, 2006. doi: 10.1016/j.jelechem.2006.02.021.
- [111] C. Fang, H. Föll, J. Carstensen, and S. Langa. Electrochemical pore etching in Ge - An overview. *physica status solidi (a)*, 204(5):1292–1296, 2007. ISSN 1862-6300. doi: 10.1002/pssa.200674312.
- [112] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397):710–712, 1992. doi: 10.1038/359710a0.
- [113] F. Beck and H. Gerischer. Zum Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium in alkalischer Lösung. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63(4):500–510, 1959. doi: 10.1002/bbpc.19590630410.
- [114] A. Dimoulas, E. Gusev, P. C. McIntyre, and M. Heyns. *Advanced Gate Stacks for High Mobility Semiconductors*, volume 27 of *Springer Series in Advanced Microelectronics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-71490-3. doi: 10.1007/978-3-540-71491-0.
- [115] R. Memming and G. Neumann. Electrochemical reduction and hydrogen evolution on germanium electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 21(2):295–305, 1969. doi: 10.1016/S0022-0728(69)80097-5.
- [116] M. Green. Electrochemistry of the Semiconductor Electrolyte Electrode. I. The electrical double layer. *The Journal of Chemical Physics*, 31(1):200–203, 1959. doi: 10.1063/1.1730295.
- [117] V. A. Batenkov. Electrochemistry of Semiconductors. *Altai State University publishing*, 162 p, 2002.
- [118] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. E. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry*. Fundamentals of Electrodeics. Springer US, 2000. ISBN 978-0-306-46166-8. doi: 10.1007/b113922.
- [119] J. S. Newman and K. E. Thomas-Alyea. *Modern Electrochemistry*. Wiley-Interscience, 1938. ISBN 0471477567.
- [120] J. A. V. Butler. Studies in heterogeneous equilibria. Part II. The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 19:729–733, 1924. doi: 10.1039/TF9241900729.
- [121] J. A. V. Butler. Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 19:734–739, 1924. doi: 10.1039/TF9241900734.

- [122] T. Erdey-Grúz and M. Volmer. Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie A*, 150A(1):203–213, 1930. doi: doi:10.1515/zpch-1930-15020.
- [123] T. Erdey-Grúz and M. Volmer. Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie A*, 150A:165–181, 1931.
- [124] C. Guhlke. *Theorie der elektrochemischen Grenzfläche*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2015.
- [125] J. Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 50U:641 – 712, 1905.
- [126] J. Tafel. Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 50U:713 – 752, 1905.
- [127] W. Mehl and F. Lohmann. The Effect of Hydrofluoric Acid on the Electrical and Chemical Surface Properties of Germanium Electrodes During Anodic Dissolution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 71(9â10):1055–1060, 1967. doi: 10.1002/bbpc.19670710912.
- [128] A. A. Lomov, V. A. Bushuev, V. A. Karavanskii, and S. Bayliss. Characterization of the structure of porous germanium layers by high-resolution X-ray diffractometry. *Crystallography Reports*, 48:326–334, 2003. ISSN 1562-689X. doi: 10.1134/1.1564216.
- [129] S. Park, J. Simon, K. L. Schulte, A. J. Ptak, J.S. Wi, D. L. Young, and J. Oh. Germanium-on-Nothing for Epitaxial Liftoff of GaAs Solar Cells. *Joule*, 3(7): 1782–1793, 2019. ISSN 2542-4351. doi: 10.1016/j.joule.2019.05.013.
- [130] Z. Weimin. *Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-34427-5. doi: 10.1007/978-3-642-34428-2.
- [131] S. Büttgenbach. *Reaktives Ionentiefenätzen*, pages 75–80. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 11 2016. ISBN 978-3-662-49772-2. doi: 10.1007/978-3-662-49773-9_7.
- [132] M. Knoll and E. Ruska. Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78(5-6): 318–339, 1932.
- [133] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 109(9): 553–572, 1938. doi: 10.1007/BF01341584.
- [134] J. Bauch and R. Rosenkranz. *Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer-Lehrbuch. Springer Vieweg, 2017. ISBN 978-3-662-53951-4. doi: 10.1007/978-3-662-53952-1.
- [135] E. Macherauch and H. W. Zoch. *Rasterelektronenmikroskopie*, pages 363–371. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2014. ISBN 978-3-658-05038-2. doi: 10.1007/978-3-658-05038-2_47.

- [136] N. Schaetti. Sekundärelektronenvervielfacher. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 2(3):123–158, 1951. doi: 10.1007/BF02579754.
- [137] D. Meschede. *Physik der Atome und ihre Anwendungen*, pages 657–748. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-662-07458-9. doi: 10.1007/978-3-662-07458-9_13.
- [138] K. M. Frederick-Frost. Henry Moseley and the Search for Element 72. *Chemistry International*, 41(2):23–27, 2019. doi: doi:10.1515/ci-2019-0205.
- [139] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56:930–933, Mar 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [140] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. NanoScience and Technology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1 edition, 2002. ISBN 978-3-540-43117-6. doi: 10.1007/978-3-642-56019-4.
- [141] M. A. S. Quintanilla. *Surface Analysis Using Contact Mode AFM*, pages 3401–3411. Springer US, Boston, MA, 2013. ISBN 978-0-387-92897-5. doi: 10.1007/978-0-387-92897-5_323.
- [142] E. N. Sgourou, Y. Panayiotatos, R. V. Vovk, N. Kuganathan, and A. Chroneos. Diffusion and Dopant Activation in Germanium: Insights from Recent Experimental and Theoretical Results. *Applied Sciences*, 9(12), 2019. ISSN 2076-3417. doi: 10.3390/app9122454.
- [143] C. A. Volkert and A. M. Minor. Focused ion beam microscopy and micromachining. *MRS Bulletin*, 32(5):389–399, 2007. ISSN 0883-7694. doi: 10.1557/mrs2007.62.
- [144] M. Kolíbal, T. Matlocha, T. Vystavěl, and T. Sikola. Low energy focused ion beam milling of silicon and germanium nanostructures. *Nanotechnology*, 22(10):105304, 2011. doi: 10.1088/0957-4484/22/10/105304.
- [145] T. H. Loeber, B. Laegel, S. Wolff, S. Schuff, F. Balle, T. Beck, D. Eifler, J. H. Fitschen, and G. Steidl. Reducing curtaining effects in FIB/SEM applications by a goniometer stage and an image processing method. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 35(6):06GK01, 2017. doi: 10.1116/1.4991638.
- [146] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, 8 edition, 2018. ISBN 978-3-662-54846-2. doi: 10.1007/978-3-662-54847-9.
- [147] M. Werner. *Schnelle Fourier-Transformation*, pages 36–49. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009. ISBN 978-3-8348-9243-0. doi: 10.1007/978-3-8348-9243-0_4.
- [148] K. R. Rao, D. N. Kim, and J. J. Hwang. *Fast Fourier Transform - Algorithms and Applications*, volume 27 of *Signals and Communication Technology*. Springer Netherlands, 2010. ISBN 978-1-4020-6628-3. doi: 10.1007/978-1-4020-6629-0.
- [149] R. C. Gonzalez and R. E. Woods. *Digital Image Processing*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2008. ISBN 9780131687288.

- [150] E. Limpert, W. A. Stahel, and M. Abbt. Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues: On the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can provide deeper insight into variability and probability-normal or log-normal: That is the question. *BioScience*, 51(5):341–352, 05 2001. ISSN 0006-3568. doi: 10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2.
- [151] G. Toussaint. Solving geometric problems with the rotating calipers. In *Proceedings of the IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference*, Athens, May 1983. School of Computer Science McGill University Montreal, Quebec, Canada, Proceedings of IEEE MELECON, Athens, Greece.
- [152] S. Danjou. *Mehrzieloptimierung der Bauteilorientierung für Anwendungen der Rapid-Technologie*. Cuvillier Verlag, 2010. ISBN 9783736935341.
- [153] P. P. Eckstein. *Repetitorium Statistik: Deskriptive Statistik - Stochastik - Induktive Statistik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. ISBN 9783658057480.
- [154] H. Toutenburg, A. Dörfler, and N. Quitzau. *Deskriptive Statistik: Eine Einführung mit Übungsaufgaben und Beispielen mit SPSS*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 9783540349990.
- [155] F. Sahajad. *Diffusion of Boron Emitters via Rapid Vapor-Phase Direct Doping (RVD) for Solar Cell Applications*. Masterarbeit, Universität Freiburg, Freiburg, 01 2020.
- [156] K. Schillinger. *Crystalline Silicon Carbide Intermediate Layers for Silicon Thin-Film Solar Cells*. Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg, 2014.
- [157] Q. Chen, G. Wang, J. Wang, J. Yang, and Q. Duanmu. Electrolyte diffusion model in macroporous silicon photo-electrochemical etching and its application in macropore diameter control. *Journal of Applied Physics*, 124(8):085709, 2018. doi: 10.1063/1.5028532.
- [158] R. Heu, S. Shahbazmohamadi, J. Yorston, and P. Capeder. Target material selection for sputter coating of SEM samples. *Microscopy Today*, 27(4):32–36, 2019. ISSN 1551-9295. doi: 10.1017/S1551929519000610.
- [159] S. S. Rath. Growth and characterization of gold-palladium thin-films on a silicon substrate. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 3(4):261–264, 2014.
- [160] *BIO-RAD E5100 Instruction Manual*. Bio-Rad Laboratories, Hercules CA.
- [161] F. Ruffino and M. G. Grimaldi. Morphological characteristics of Au films deposited on Ti: A combined SEM-AFM study. *Coatings*, 8(4):121, 2018. doi: 10.3390/coatings8040121.
- [162] S. Boncel, K. K.K. Koziol, K. Z. Walczak, A. H. Windle, and M. S.P. Shaffer. Infiltration of highly aligned carbon nanotube arrays with molten polystyrene. *Materials Letters*, 65(14):2299–2303, 2011. doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.065.

- [163] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, editors. *Introduction to Focused Ion Beams*. Springer-Verlag US Boston MA, Boston, 2005. ISBN 978-1-4419-3574-8. doi: 10.1007/b101190.
- [164] S. Rubanov and P. R. Munroe. The application of FIB milling for specimen preparation from crystalline germanium. *Micron*, 35(7):549–556, 2004. doi: 10.1016/j.micron.2004.03.004.
- [165] Y. A. Bioud, A. Boucherif, A. Belarouci, E. Paradis, S. Fafard, V. Aimez, D. Drouin, and R. Arès. Fast growth synthesis of mesoporous germanium films by high frequency bipolar electrochemical etching. *Electrochimica Acta*, 232:422–430, 2017. doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.115.
- [166] N. Alkurd, A. Cavalli, B. E. Ley, J. Simon, D. L. Young, A. J. Ptak, and C. E. Packard. Reformed mesoporous Ge for substrate reuse in III-V solar cells. In *46th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, pages 979–982, 2019. doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8980660.
- [167] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*. John Wiley Sons, Ltd, Weinheim, 2002. ISBN 9783527600274. doi: 10.1002/3527600272.
- [168] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4):93–141, 2002. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00090-6.
- [169] G. Hägg. *Die Autoprotolyse des Wassers. Die Stärke der Protolyte*, pages 42–51. Springer Basel, Basel, 1960. ISBN 978-3-0348-4154-2. doi: 10.1007/978-3-0348-4154-2_7.
- [170] B. Krummheuer.
- [171] H. Haken and H. C. Wolf. *Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 978-3-540-30314-5. doi: 10.1007/3-540-30315-4.
- [172] H. Schubert. *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. ISBN 978-3-540-11835-0.
- [173] H. Greinacher. Über das Fließen in kapillaren Räumen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 19(1_2):101–117, 1959. doi: 10.1524/zpch.1959.19.1_2.101.
- [174] J. K. Ferri and K. J. Stebe. Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(1):61–97, 2000. ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/S0001-8686(99)00027-5.
- [175] R. E. Pelishek, J. Osborn, and J. Letey. The Effect of Wetting Agents on Infiltration. *Soil Science Society of America Journal*, 26(6):595–598, 1962. doi: 10.2136/sssaj1962.03615995002600060023x.

- [176] H. Wagner, R. Kuhn, and S. Hoffstetter. *Theorie der elektrischen Wanderung*, pages 1–20. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1989. ISBN 978-3-642-73622-3. doi: 10.1007/978-3-642-73622-3_1.
- [177] E. Grimsehl. *Struktur der Materie*. Vieweg + Teubner Verlag, 1990. ISBN 978-3-663-01452-2. doi: 10.1007/978-3-663-01452-2.
- [178] S. G. Schultz and A. K. Solomon. Determination of the Effective Hydrodynamic Radii of Small Molecules by Viscometry. *Journal of General Physiology*, 44(6): 1189–1199, 07 1961. ISSN 0022-1295. doi: 10.1085/jgp.44.6.1189.
- [179] P. W. Atkins and G. Cruciani. *Molecular Interaction Fields: Applications in Drug Discovery and ADME Prediction*. Methods and principles in medicinal chemistry. Wiley-VCH, 2006. ISBN 9783527318070.
- [180] M. Nishida. Kinetics of chemical etching of Ge single-crystal in HF-H₂O₂-H₂O solutions. *Oyo Buturi*, 40(2):171–179, 1971. doi: 10.11470/oubutsu1932.40.171.
- [181] B. Schwartz and H. Robbins. Chemical etching of germanium in solutions of HF, HNO₃, H₂O, and HC₂H₃O₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(2): 196–201, 1964. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.2426082.
- [182] R. Leancu, N. Moldovan, L. Csepregi, and W. Lang. Anisotropic etching of germanium. *Sensors and Actuators A: Physical*, 46(1-3):35–37, 1995. ISSN 09244247. doi: 10.1016/0924-4247(94)00856-D.
- [183] H. Zahn, G. Heidemann, and G. Valk. *Räumliche Struktur der Stoffe*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1964. ISBN 978-3-642-85767-6. doi: 10.1007/978-3-642-85767-6_5.
- [184] A. Horn. *Modellierung und Simulation orientierungsabhängiger Ätzprozesse in Silizium*. Dissertation, München, T. U., München, 2005.
- [185] P. van der Putte, W. J. P. van Enkevort, L. J. Giling, and J. Bloem. Surface morphology of HCl etched silicon wafers: II. Bunch formation. *Journal of Crystal Growth*, 43(6):659–675, 1978. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/0022-0248(78)90145-8.
- [186] W. J. P. Van Enkevort and L. J. Giling. The influence of adsorption and step reconstruction on the growth and etching vectors of silicon (111). *Journal of Crystal Growth*, 45:90–96, 1978. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/0022-0248(78)90419-0.
- [187] L. Canham. *Drying Techniques Applied to Porous Silicon*, pages 1–9. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN 978-3-319-04508-5. doi: 10.1007/978-3-319-04508-5_57-2.
- [188] T. Defforge, M. Diatta, D. Valente, and G. Tran-Van, F. and Gautier. Role of Electrolyte Additives during Electrochemical Etching of Macropore Arrays in Low-Doped Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 160:H247–H251, 02 2013. doi: 10.1149/2.013306jes.

- [189] E. J. Garralaga Rojas, J. Hensen, C. Baur, and R. Brendel. Sintering and reorganization of electrochemically etched mesoporous germanium layers in various atmospheres. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1):292–295, 2011. ISSN 0927-0248. doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.042.
- [190] J. Grym, D Nohavica, P. Gladkov, E. Hulicius, J. Pangrác, and K Piksová. Epitaxial growth on porous GaAs substrates. *Comptes Rendus Chimie*, 16(1):59–64, 2013. ISSN 1631-0748. doi: 10.1016/j.crci.2012.06.012. Electrochemistry and Nanotechnologies: The new challenges.
- [191] H.-J. Gossmann and L. C. Feldman. Initial stages of silicon molecular-beam epitaxy: Effects of surface reconstruction. *Physical Review B: Condensed Matter*, 32(1):6–11, 1985. ISSN 1098-0121. doi: 10.1103/physrevb.32.6.
- [192] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science*, 164(2):367–392, 1985. ISSN 0039-6028. doi: 10.1016/0039-6028(85)90753-8.
- [193] H. Wever. Stofftransport in metallischen Phasen. *Naturwissenschaften*, 50:55–61, 1963. doi: 10.1007/BF00590795.
- [194] K. Hauffe. *Reaktionen in und an Festen Stoffen*. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642526800.
- [195] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-642-05606-2. doi: 10.1007/978-3-662-05179-5.
- [196] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally. Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): A scanning-tunneling-microscopy study. *Physical Review Letters*, 66(15):1998–2001, 1991. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.66.1998.
- [197] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson. Equilibrium shape of Si. *Physical Review Letters*, 70(11):1643–1646, 1993. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.70.1643.
- [198] G. Brammertz, Y. Mols, S. Degroote, M. Leys, J. Van Steenberghe, G. Borghs, and M. Caymax. Selective epitaxial growth of GaAs on Ge by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 297, 04 2007. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.09.015.
- [199] K. Herbert. Polar-on-nonpolar epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 81(1):193–204, 1987. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/0022-0248(87)90391-5.
- [200] P. R. Pukite and P. I. Cohen. Suppression of antiphase domains in the growth of GaAs on Ge(100) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 81(1):214–220, 1987. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/0022-0248(87)90393-9.
- [201] S. Strite, D. Biswas, N. S. Kumar, M. Fradkin, and H. Morkoç. Antiphase domain free growth of GaAs on Ge in GaAs/Ge/GaAs heterostructures. *Applied Physics Letters*, 56(3):244–246, 1990. doi: 10.1063/1.102818.

-
- [202] R. Zhachuk and S. Teys. Pentagons in the Si(331)-(12x1) surface reconstruction. *Physical Review B*, 95:041412, 01 2017. doi: 10.1103/PhysRevB.95.041412.
- [203] J. W. Dickinson. *Growth and etching on Si(113) and Si(5 5 12) surfaces*. Dissertation, Virginia Commonwealth University, Virginia, 2004.
- [204] J. Dabrowski and H. Mussig. *Silicon Surfaces And Formation Of Interfaces: Basic Science In The Industrial World*. World Scientific Publishing Company, 2000. ISBN 9789814496827.
- [205] A. Boucherif, A. Korinek, V. Aimez, and R. Arès. Near-infrared emission from mesoporous crystalline germanium. *AIP Advances*, 4(10):107128, 2014. ISSN 2158-3226. doi: 10.1063/1.4898643.
- [206] T. J. Rinke. *Transfersolarzellen aus monokristallinem Dünnschichtsilicium*. Dissertation, Stuttgart, 2004.
- [207] Y. Bogumilowicz, J.M. Hartmann, N. Rochat, A. Salaun, M. Martin, F. Bassani, T. Baron, S. David, X.-Y. Bao, and E. Sanchez. Threading dislocations in GaAs epitaxial layers on various thickness Ge buffers on 300 mm Si substrates. *Journal of Crystal Growth*, 453:180–187, 2016. ISSN 0022-0248. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2016.08.022.