

# Makroporöses Silizium als Basis für nanofunktionalisierte chemische und optische Sensorik

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Benjamin Gesemann  
geb. am 16.06.1980 in Minden (Westf.)

Erstgutachter: Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Schilling  
Drittgutachter: Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

Datum der öffentlichen Verteidigung: 17.06.2020



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Gassensorik &amp; Nanotechnologie - Stand der Technik</b>	<b>3</b>
1.1	Optische Gassensoren . . . . .	5
1.2	Resistive Metalloxid Gassensoren . . . . .	7
1.3	Gasdetektion von ionisierten Gasmolekülen . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Motivation &amp; Ziele</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>13</b>
3.1	Lichtausbreitung in dielektrischen Medien . . . . .	13
3.1.1	Maxwell-Gleichungen . . . . .	13
3.1.2	Dielektrische Grenzschichten . . . . .	15
3.1.2.1	Dielektrische Entspiegelungsschichten . . . . .	18
3.2	Photonische Kristalle und Bandstrukturen . . . . .	23
3.2.1	Eindimensionale Photonische Kristalle . . . . .	23
3.2.1.1	1D-Periodische Strukturen - Der Bragg-Stack . . . . .	24
3.2.2	Zweidimensionale Photonische Kristalle . . . . .	27
3.3	Gassensitive Eigenschaften von halbleitenden Metalloxiden . . . . .	29
3.4	Oberflächenionisation von Gasmolekülen . . . . .	33
3.4.1	Thermische Elektronenemission & Feldemission . . . . .	33
3.4.2	Thermische Ionisation . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Angewandte experimentelle und theoretische Methoden</b>	<b>37</b>
4.1	Simulationsmethoden . . . . .	37
4.1.1	Bandstrukturberechnung mit der Ebene Wellen Methode . . . . .	37
4.1.2	Physikalische Simulationen mit der Finiten Elemente Methode (FEM) . . . . .	38
4.2	Herstellung von makroporösem Silizium . . . . .	39
4.2.1	Nasschemisches Ätzen von Silizium . . . . .	39
4.2.1.1	Lösen von Silizium in alkalischen Laugen . . . . .	39
4.2.1.2	Photoelektrochemisches Ätzen von Silizium in Flusssäure . . . . .	41
4.2.2	Entstehung von Makroporen in n-Silizium . . . . .	44
4.2.2.1	Erzeugung von geordneten Makroporenarrays . . . . .	46

4.3	Optische Charakterisierung der hergestellten Proben im mittleren Infrarotbereich . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Ergebnisse &amp; Diskussion</b>	<b>49</b>
5.1	Thermische Emissionseigenschaften von 2D & 3D makroporösem Silizium im mittleren Infrarotbereich . . . . .	49
5.1.1	Thermische Emission von 2D photonischen Kristallen aus Silizium . . . . .	50
5.1.1.1	Emission senkrecht zu den Kristallporen (in-plane)	50
5.1.1.2	Emission parallel zu den Kristallporen (out-of-plane)	52
5.1.2	Thermische Emission von 3D photonischen Kristallen aus Silizium . . . . .	55
5.1.3	Weiterführende Diskussion der optischen Eigenschaften . .	58
5.1.3.1	Messungen in der Kristallebene . . . . .	58
5.1.3.2	Messungen aus der Kristallebene heraus . . . . .	61
5.2	Makroporöses Silizium als Substrat für resistive (Metalloxid-) Gas-sensoren . . . . .	65
5.2.1	Evaluierung unterschiedlicher Abscheideverfahren für gas-sensitive Metalloxid-Schichten . . . . .	66
5.2.2	Elektrische Charakterisierung hergestellter Metalloxid Membranen . . . . .	70
5.3	Oberflächenionisation & Feldionisation an funktionalisierten elektrochemisch hergestellten Silizium Nanostrukturen . . . . .	74
5.3.1	Verstärkte Gasionisation durch nanostrukturierte Oberflächen . . . . .	74
5.3.2	Herstellung von Silizium-Nanospitzen durch photoelektrochemisches Ätzen . . . . .	76
5.3.3	Elektronen Feldemission . . . . .	80
5.3.4	Weiterführende Diskussion der Ergebnisse . . . . .	90
5.3.4.1	Elektronenfeldemission . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>118</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>121</b>

## **Abkürzungen / Glossar**

<b>ALD</b>	Atomic Layer Deposition: Atomlagenabscheidung
<b>Bandlücke</b>	(Photonische Bandlücke): Frequenzbereich innerhalb dessen eine Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen innerhalb eines photonischen Kristalles nicht möglich ist
<b>DTGS</b>	Deuteriertes Triglycinsulfat (-Detektor): Pyroelektrischer Detektor
<b>FEM</b>	Finite-Elemente-Methode
<b>FTIR</b>	Fourier Transform InfraRot (-Spektrometer)
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital: Energie des höchsten besetzten Ennergiezustandes eines Moleküls
<b>MCT</b>	Mercury-Cadmium-Telluride (-Detektor): Fotoelektrischer Detektor
<b>MIR</b>	Mittlerer Infrarotbereich (ca. 2,5-25 $\mu\text{m}$ bzw. 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ )
<b>MOX</b>	Metalloxid
<b>IBE</b>	Ion Beam Etching: Ionenstrahlätzen
<b>IMS</b>	Ionen Mobilitäts Spektrometer
<b>IR</b>	Infrarot
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital: Energie des niedrigsten unbesetzten Ennergiezustandes eines Moleküls
<b>MPB</b>	MIT Photonic Bands: Softwarepaket zu Berechnug photonischer Bandstrukturen
<b>MKS</b>	MKS (Einheitensystem): Meter, Kilogramm, Sekunden
<b>n-Si</b>	n-Dotiertes Silizium (Elektronen Donatoren)
<b>p-Si</b>	p-Dotiertes Silizium (Elektronen Akzeptoren)
<b>Pits</b>	Per Kaliumhydroxidlösung anisotrop geätzte Vertiefungen in Form von invertierten Pyramiden
<b>PK</b>	Photonischer Kristall
<b>PWM</b>	Plane-Wave-Method Ebene Wellen Methode

<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RLZ</b>	Raumladungszone
<b>RIE</b>	Reactive Ion Etching: Reaktives Ionenätzen
<b>SOI</b>	Silicon-On-Isolator
<b>Stopband</b>	(Photonisches Stopband): Frequenzbereich innerhalb dessen eine Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen innerhalb eines photonischen Kristalles für eine bestimmte Richtung nicht möglich ist
<b>VACNT</b>	Vertically Aligned Carbon NanoTubes: Vertikal angeordnete Kohlenstoff Nanoröhren

# 1 Gassensorik & Nanotechnologie - Stand der Technik

Im industriellen Umfeld, aber auch im Alltag, begegnen wir in unzähligen Produkten einer Vielzahl von verschiedenen Gassensoren (Wie01). Die Spanne der Einsatzmöglichkeiten und Anwendungen ist dabei ebenso groß, wie die unterschiedlichen Eigenschaften der Sensoren und die Anforderungen an diese. Zur Detektion von Gasen ist die Nutzung verschiedenster physikalischer Wechselwirkungen möglich. Zur Steigerung der Selektivität und Sensitivität können verschiedene Verfahren auch kombiniert werden. In Tabelle 1.1 ist eine Auswahl verschiedener Sensorprinzipien, welche auf unterschiedlichen physikalischen Effekten beruhen, zur Übersicht dargestellt. Während z.B. in einfachen Rauchsensoren die Messung eines optischen Streulichtsignals zum Nachweis von Rauchpartikeln ausreichen kann, steigt bei spektroskopischen Systemen für die gezielte Gasanalytik mit den Anforderungen an die gesteigerte Sensitivität und Selektivität auch die Komplexität der Sensorsysteme. Die spektroskopische Gasanalytik wird dabei vor allem im mittleren Infrarotbereich bei Wellenlängen von einigen Mikrometern betrieben. Im Folgenden werden exemplarisch drei ausgewählte Sensorprinzipien, welche im Fokus dieser Arbeit liegen, genauer vorgestellt. Der Bereich der optischen bzw. spektroskopischen Gassensorik, der resistiven Gassensorik sowie der Detektion von ionisierten Gasmolekülen.

Prinzip	Varianten	Vorteile	Nachteile
Optisch	Absorption	einfacher Aufbau, für gezielte Analytgase ausreichend	geringe Selektivität
	Spektroskopisch	hohe Selektivität	aufwendige Messtechnik, eingeschränkte Empfindlichkeit
	Photoakustisch	hohe Empfindlichkeit	geringe Selektivität
Resistiv	Planar	einfacher Aufbau	geringe Selektivität
	Nanostrukturen	Steigerung der Sensitivität	höhere Kosten gegenüber planaren Strukturen
Kapazitiv		einfacher Aufbau	hauptsächlich Feuchtebestimmung und keine gezielte Gasanalytik
Ionisierend		hohe Selektivität und Sensitivität je nach Messaufbau möglich	komplexer Aufbau des Gesamtsystems
Elektrochemisch	Potentiometrisch Amperometrisch	gezielte Anpassung auf bestimmte Analytgase möglich	Querempfindlichkeiten, beschränkte Lebensdauer der Sensoren

Tab. 1.1: Übersicht über einige verschiedene Verfahren zur Gasetektion

## 1.1 Optische Gassensoren

Als Vertreter der optischen Gassensoren werden insbesondere Gassensoren betrachtet, welche die charakteristischen spektralen Absorptionseigenschaften entsprechender Gase für die Detektion nutzen. Neben diesen spektral arbeitenden Sensoren, gibt es auch optische Sensoren, welche auf anderen Wechselwirkungen beruhen. Als Beispiel können hier einfache Rauchgassensoren aufgeführt werden, die auf die Streuung von Licht an größeren Partikeln ansprechen und somit eher als Partikelsensor anzusehen sind.

Ein spektraler Gassensor besteht im einfachsten Fall aus einem Emitter, einem definierten Volumen bzw. einer optischen Weglänge innerhalb derer Analytgas-moleküle mit dem vom Emitter ausgesendeten Licht wechselwirken können, sowie einem Detektor. Da die Absorptionslinien geläufiger Gase in der Regel schmalbandig sind, ist entweder ein spektral schmalbandiger Emitter oder aber ein entsprechend angepasster Bandpassfilter zwischen einem breitbandigen Emitter und dem Detektor erforderlich. Um das Signal-Rauschverhalten weiterhin zu verbessern, kann das Signal zusätzlich moduliert werden, um mit Lock-In Technik aufbereitet zu werden. Abbildung 1.1 zeigt schematisch einen entsprechenden Sensoraufbau.

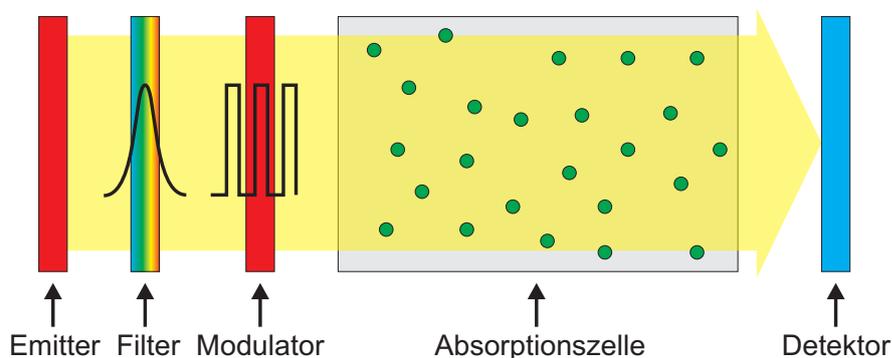


Abb. 1.1: Schematische Darstellung eines Aufbaus für die optische Absorptionsmessung von bestimmten Gasen.

Die relevanten Absorptionsbanden typischer Analytgase liegen meist im mittleren Infrarotbereich. Exemplarisch wird im folgenden ein Ethanolensensor betrachtet, der im Wellenlängenbereich um etwa  $9,5\mu\text{m}$  betrieben wird. Die Effizienz von breitbandigen thermischen Emitttern ist in diesem Wellenlängenbereich sehr schlecht, da ein Maximum bei  $9,5\mu\text{m}$  für einen Schwarzkörperstrahler nach der Planck-Verteilung einer Emittertemperatur im Bereich der Raumtemperatur entspricht. Um hinreichend messbare Leistungsdichten zu erhalten, müsste der Emitter bei einer weitaus höheren Temperatur betrieben werden, wodurch nur noch ein Bruch-

teil der insgesamt benötigten Leistung für die Gasmessung genutzt werden könnte. Abbildung 1.2 zeigt zum Vergleich die Leistungsdichte von Schwarzkörperstrahlern verschiedener Temperaturen zusammen mit dem Absorptionsspektrum von Ethanol.

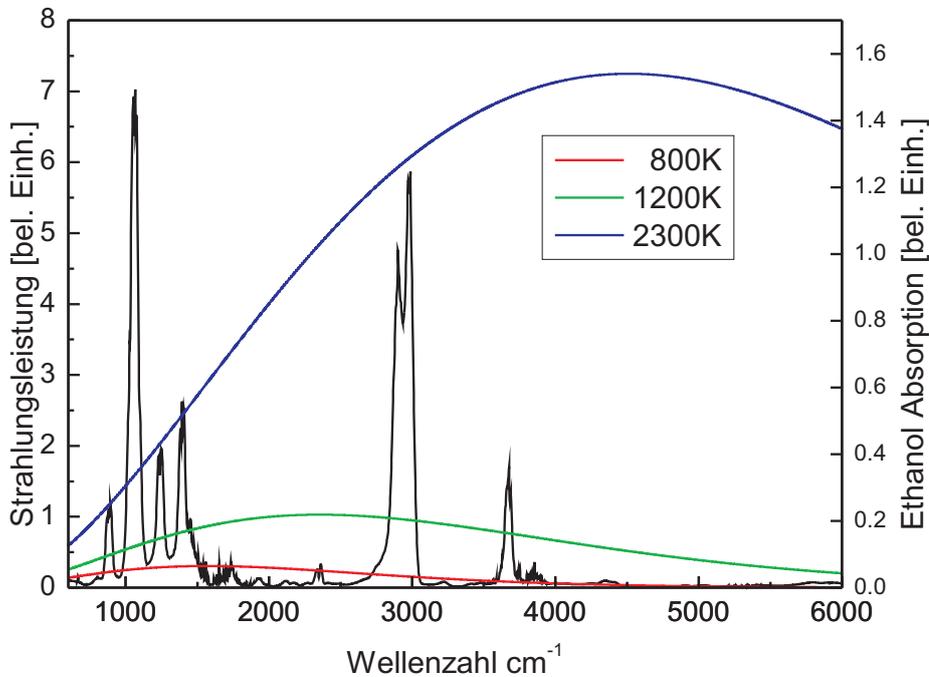


Abb. 1.2: Emissionsspektrum eines idealen Schwarzkörperstrahlers (Emissivität  $\epsilon(\nu)=1$ ) für unterschiedliche Emittertemperaturen. Das Absorptionsspektrum von Ethanol im mittleren Infrarotbereich ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt

Die Leistungseffizienz ist vor allem bei portablen Geräten im kommerziellen Einsatz von großer Bedeutung. Der Einsatz von thermischen Emitttern ist daher nur effizient, wenn der Emittter eine entsprechend angepasste selektive spektrale Emissivität aufweist. Alternativen sind vor allem in den letzten Jahren in Form von z.B. Quantenkaskadenlasern aufgekommen (KTK<sup>+</sup>02). Für die meisten kommerziellen Sensoranwendungen werden allerdings in Hinblick auf die Bauteilkosten weiterhin thermische Emittter eingesetzt. Im Wege der Miniaturisierung des Sensorsystems kann die optische Weglänge der Gasabsorption durch eine Multipass-Absorptionszelle bei verringertem Platzbedarf verlängert werden. Im Bereich der Absorptionszelle wurden bereits Konzepte mit Makroporösem Silizium als Resonatorzelle untersucht(GpR<sup>+</sup>07). In den letzten Jahren konnte die Sensitivität durch die Weiterentwicklung Photoakkustischer Detektionsverfahren (PSD<sup>+</sup>18) weiter gesteigert werden.

## 1.2 Resistive Metalloxid Gassensoren

Resistive Metalloxid (MOX) Gassensoren beruhen auf einer Oberflächenreaktion zwischen Analytgasmolekülen und einer gassensitiven Metalloxidschicht. Die Reaktion mit dem Analytgas wirkt sich dabei auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxidschicht aus, die somit als Messgröße für die Gaskonzentration an der Oberfläche genutzt werden kann (Dey18). Die genauen physikalisch-chemischen Grundlagen der beteiligten Reaktionen sind für die Auslegung der Sensoren von großer Bedeutung und werden daher in Abschnitt 3.3 näher erläutert. Klassische MOX-Sensoren basieren auf einem ebenen meist keramischen Substrat, auf dem eine sensitive MOX Schicht mit entsprechender elektrischer Kontaktierung aufgebracht ist. Um den Sensor im Bereich der optimalen Betriebstemperatur von 200°C-500°C zu betreiben, wird ein separater Heizer verwendet.

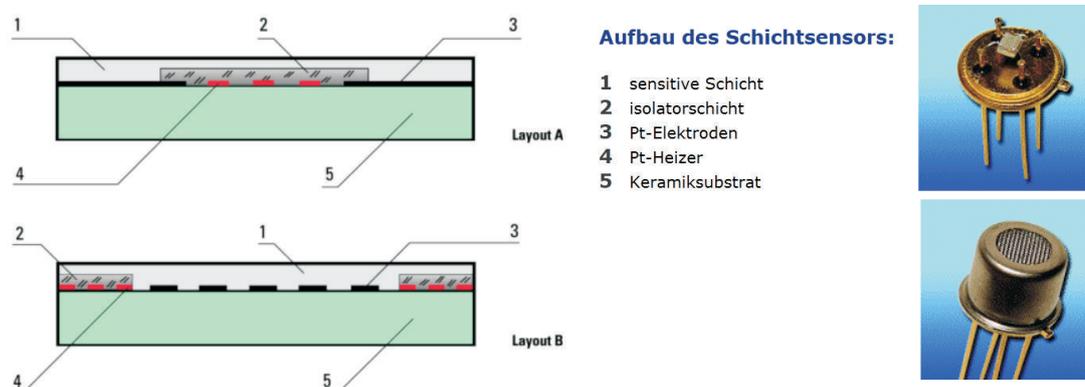


Abb. 1.3: Aufbau eines klassischen Metalloxid Gassensors auf einem ebenem keramischen Substrat (Gassensor Typ CGS der Firma UST Umweltsensortechnik GmbH. (Quelle: UST)

In den vergangenen Jahren gab es bereits zahlreiche technologische Fortschritte gegenüber dem klassischen Sensordesign, welche teilweise auch schon in kommerzielle Sensoren eingeflossen sind. So können Sensoren in Hinsicht auf den Leistungsverbrauch und die direkte Modulierbarkeit auf Silizium Mikro-Hotplates (SSH<sup>+</sup>06) anstelle von dicken und somit thermisch trägeren keramischen Substraten aufgebaut werden.

Abbildung 1.4 zeigt ein Silizium Hotplate der Firma EADS. Die Grundlage für das Silizium Hotplate bildet dabei ein SOI (Silicon-On-Insulator) Wafer. Durch eine entsprechende Strukturierung der Vorderseite und anschließender Ätzung von der Rückseite kann eine thermisch isoliert aufgehängte Hotplate in Dicke der oberen Siliziumschicht des SOI Wafers (hier 6µm) realisiert werden.

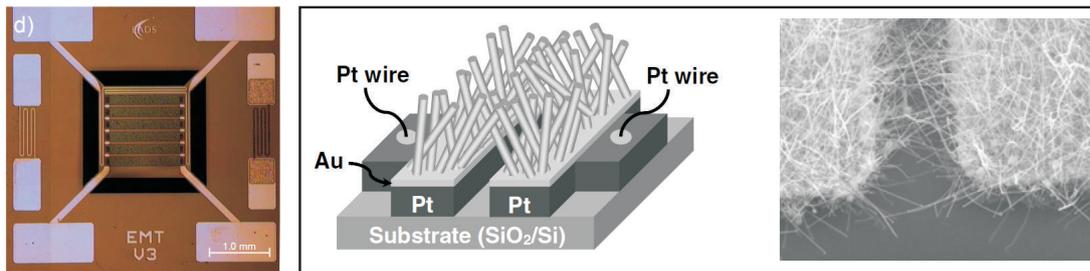


Abb. 1.4: **Links:** Draufsicht auf ein Silizium Mikrohotplate der Firma EADS (SSH+06). **Rechts:** Resistiver Gassensor auf Basis von Zinnoxid Nanowires (CHP+08).

Durch den Einsatz von einzelnen Nanodrähten oder Ensembles aus Nanodrähten an Stelle von per Dünnschichttechnik oder pastos aufgetragenen Metalloxidschichten, kann sowohl die Sensitivität als auch die Geschwindigkeit der Sensorantwort weiter gesteigert werden (CHP+08)(LLW+19). Eines der möglichen Konzepte für einen „Nanodraht-Sensor“ ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Der elektrische Kontakt entlang der Nanodrähte wird dabei von den Nanodrähten selbst während ihres Wachstums auf benachbarten Elektrodenflächen überspannt.

### 1.3 Gasetektion von ionisierten Gasmolekülen

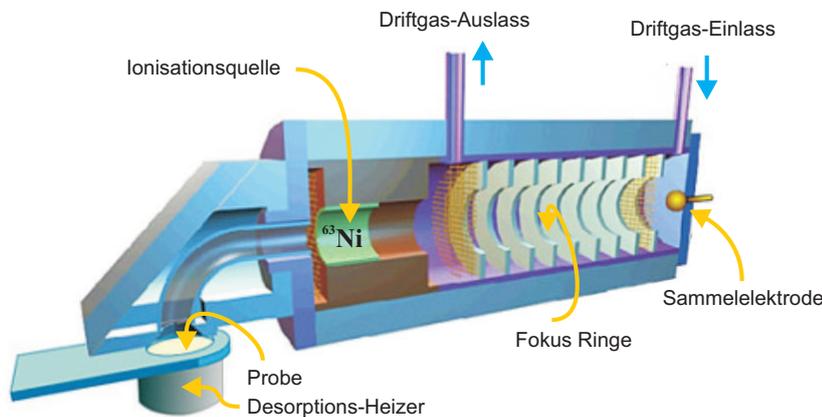


Abb. 1.5: Schematische Darstellung eines Ionen Mobilitäts Spektrometers. Quelle: Smiths Detection(Smi)

In Bereichen, wo höchste Anforderungen an die Erkennung unterschiedlichster Analytgase in ungewissen Umgebungen bestehen, hat sich der Einsatz von Ionen Mobilitätsspektrometern (IMS) etabliert (MNS11) . Das IMS Verfahren setzt eine

Ionisation der Gasmoleküle voraus. Die ionisierten Gasmoleküle werden innerhalb einer Driftröhre über ein elektrisches Feld beschleunigt. Den Gasionen wirkt dabei eine definierte Strömung eines Trägergases entgegen. Sobald die Gasionen die Driftröhre passiert haben, werden sie zeitaufgelöst detektiert. Durch entsprechende Steuerelektroden können die in der Ionisationskammer ionisierten Moleküle von der Driftröhre separiert werden, so dass ein Gaspuls für eine Messung kontrolliert freigegeben werden kann (Abbildung 1.5). Die Driftzeiten liegen üblicherweise im Bereich von einigen Milisekunden. Unterschiedlichen Gasmolekülen ist dabei eine unterschiedliche Driftzeit zuzuordnen, so dass das zeitaufgelöste Detektorsignal einen Fingerprint für das Gasgemisch darstellt. Eine weit verbreitete Ionisationsquelle ist dabei die Ionisation über radioaktive Strahlung (z.B.  $^{63}\text{Ni}$ ). Das IMS Verfahren vereint eine hohe Prozessgeschwindigkeit mit hoher Selektivität und Sensitivität, so dass es vor allem in sensiblen Bereichen wie der Sprengstoff- oder Drogendetektion eingesetzt wird.



## 2 Motivation & Ziele

In Abschnitt 1 wurde dargestellt, dass für die Gassensorik viele verschiedene physikalische und chemische Effekte genutzt werden können. Genauso vielfältig sind jedoch auch die Anwendungsgebiete entsprechender Sensoren. Dadurch ergeben sich verschiedene Anforderungen in Bezug auf die Selektivität, Empfindlichkeit, die Umgebungsbedingungen, Baugröße und nicht zuletzt auch den Herstellungspreis der Sensoren. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass sich die Leistung von vorhandenen und bewährten Sensorprinzipien oft durch entsprechende Mikro- und Nanofunktionalisierungen steigern lässt.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Evaluation des Einsatzes von **Makroporösem Silizium** (Siehe auch Abschnitt 4.2) als Substrat für verschiedene ausgewählte Sensorprinzipien. Ein großer Teil der bisherigen Forschung an makroporösem Silizium bezieht sich auf die optischen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten als Photonischer Kristall (Abschnitt 3.2). Die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen darauf schließen, dass makroporöses Silizium auch in der optischen Sensorik zur Effizienzsteigerung eingesetzt werden kann. Während der Recherche zu anderen alternativen Gassensorprinzipien hat sich schnell herausgestellt, dass nicht nur die optischen Eigenschaften von Makroporösem Silizium Anwendungsmöglichkeiten in der Gassensorik bieten. Die Morphologie der Strukturen verspricht für andere Sensorprinzipien ebenso vielversprechende Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung. Für diese Arbeit wurden daher drei unterschiedliche Sensorprinzipien ausgewählt, bei denen der Einsatz von makroporösem Silizium eine Verbesserung der Eigenschaften verspricht.

- Konzepte für z.B. resonante Absorptionszellen für die Gasanalytik auf Basis von Photonischen Kristallen wurden bereits vorgestellt (GpR<sup>+</sup>07; Gep05). Basierend auf diesen Arbeiten entstand die Motivation zur weiteren Untersuchung des Materialsystems zu möglichen Anwendungen als gezielt spektral selektiver Emitter für die Gassensorik (Opt01; LFE03; EBY<sup>+</sup>03). Für eine mögliche Anwendung als optischer Emitter für die spektroskopische Gassensorik wurden die thermischen Emissionseigenschaften von makroporösem Silizium im mittleren Infrarotbereich untersucht (Abschnitt 5.1).

- Membranen aus makroporösem Silizium weisen je nach Porengröße und Länge eine um etwa 50-200 fach vergrößerte Oberfläche gegenüber ebenen Substraten auf. Zur Anwendung von Makroporösem Silizium als Substrat für Sensoren, welche auf Oberflächenreaktionen basieren, wurde ein Konzept für resistive Metalloxid-Gassensoren entwickelt (Abschnitt 5.2).
- Radioaktive Ionisationsquellen in Ionen Mobilitäts Spektrometern stellen in der Praxis nicht nur gesellschaftlich und regulatorisch ein Problem dar. Obwohl das Messprinzip eine hohe Selektivität aufweist, ist die notwendige Ionisation von Gasmolekülen über die hochenergetische Strahlung stark unselektiv. Gerade in der Sprengstoffsensorenik weisen die Analytmoleküle oft geringe Ionisationsenergien auf. Durch den Einsatz von zusätzlich selektiven Ionisationsquellen, kann das Messsignal entsprechend bereinigt werden. Alternativen sind z.B. die Ionisation über Elektronenemitter, die optische Ionisation per Laser oder UV-Quellen oder auch die thermische Oberflächenionisation. Experimentell konnte gezeigt werden, dass sich durch nano- bzw. mikrostrukturierte Oberflächen eine Effizienzsteigerung bei der thermischen Ionisation von Gasmolekülen erzielen lässt (GWMH10). Der Herstellungsprozess für photoelektrochemisch hergestelltes makroporöses Silizium wurde daher dahingehend weiterentwickelt, um vergleichbare Oberflächenstrukturierungen für eine Verstärkung der Oberflächenionisation zu ermöglichen (Abschnitt 5.3).

Da sich die Fragestellungen in Bezug auf das Materialsystem in diesen drei Anwendungsgebieten stark unterscheiden, werden diese in dieser Arbeit jeweils in getrennten Abschnitten für sich behandelt.

# 3 Physikalische Grundlagen

## 3.1 Lichtausbreitung in dielektrischen Medien

### 3.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die vier Maxwell-Gleichungen (3.1-3.4 im MKS-System) liefern die Grundlage für die Beschreibung von Licht als elektromagnetische Wellen. Jede der vier Gleichungen hat eine anschauliche direkte physikalische Bedeutung.

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \left\{ \underline{\mu}_r(\vec{r}) \vec{H}(\vec{r}, t) \right\} = 0 \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \left\{ \epsilon_0 \underline{\epsilon}(\vec{r}, \omega) \vec{E}(\vec{r}, t) \right\} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

$$\nabla \times E(\vec{r}, t) = -\mu_0 \underline{\mu}_r(\vec{r}) \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\nabla \times H(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \underline{\epsilon}(\vec{r}, \omega) \frac{\partial E(\vec{r}, t)}{\partial t} + J \quad (3.4)$$

Das **Gauß'sche Gesetz** für das magnetische (3.1) sowie elektrische Feld (3.2) verknüpft den Fluss der Felder durch eine geschlossene Oberfläche mit den umschlossenen Quellen der Feldlinien. Im Falle des magnetischen Feldes bedeutet dies also, dass das magnetische Feld quellenfrei ist, ein magnetischer Monopol demnach nicht existiert. Magnetische Feldlinien besitzen dementsprechend keinen Start- und Endpunkt, sondern bilden immer einen geschlossenen Pfad. Quelle für das Elektrische Feld  $E = \epsilon D$  ist hingegen die Elektrische Ladung  $\rho$ . Bei der Betrachtung von elektromagnetischen Wellen in rein dielektrischen Medien können folgende Annahmen gemacht werden.

- Das umgebende Medium ist frei von elektrischen Ladungen und Strömen.

$$\rho = 0, J = 0$$

- Das Medium wird im betrachteten Frequenzbereich als dispersionslos angesehen:

$$\underline{\epsilon}(\vec{r}, \omega) = \underline{\epsilon}(\vec{r})$$

- Das Medium ist optisch isotrop:

$$\underline{\epsilon}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r})$$

- Absorptionsverluste im Medium werden vernachlässigt:

$$\text{Im}(\epsilon(\vec{r})) = 0$$

- Die magnetische Permeabilität des Mediums ist isotrop und gleich der Permeabilität im Vakuum.

$$\mu_r = 1$$

Mit diesen Annahmen über das / die umgebenen dielektrischen Medien vereinfachen sich die Maxwell-Gleichungen zu:

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \left\{ \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) \right\} = 0 \quad (3.6)$$

$$\nabla \times E(\vec{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.7)$$

$$\nabla \times H(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon(\vec{r}) \frac{\partial E(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.8)$$

Nach erneuter Rotation von 3.7 und 3.8 können anschließend durch gegenseitiges Einsetzen folgende Beziehungen für  $H(\vec{r}, t)$  sowie  $E(\vec{r}, t)$  separiert werden.

$$\begin{aligned} \nabla \times \{ \nabla \times E(\vec{r}, t) \} &= -\mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\vec{r}) \frac{\partial^2 E(\vec{r}, t)}{\partial^2 t} \\ &= -\frac{1}{c^2} \epsilon(\vec{r}) \frac{\partial^2 E(\vec{r}, t)}{\partial^2 t} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \nabla \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times H(\vec{r}, t) \right\} &= -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 H(\vec{r}, t)}{\partial^2 t} \\ &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 H(\vec{r}, t)}{\partial^2 t} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Gl. 3.9 und Gl. 3.10 werden auch als 'Hauptgleichungen' bezeichnet (JMW95).

### 3.1.2 Dielektrische Grenzschichten

Aus den Maxwell'schen Gleichungen können zusätzlich einige Folgerungen für das Verhalten des magnetischen sowie elektrischen Feldes beim Übergang von einem dielektrischen Medium in ein anderes gemacht werden. So folgt aus den Gleichungen 3.7 und 3.8 die Stetigkeit der Tangentialkomponenten beider Felder an den Grenzschichten. Für eine einfallende Welle und ihren an der Grenzschicht reflektierten sowie transmittierten Anteil gilt also:

$$E_{||\text{einf}} + E_{||\text{ref}} = E_{||\text{trans}} \quad (3.11)$$

$$H_{||\text{einf}} + H_{||\text{ref}} = H_{||\text{trans}}$$

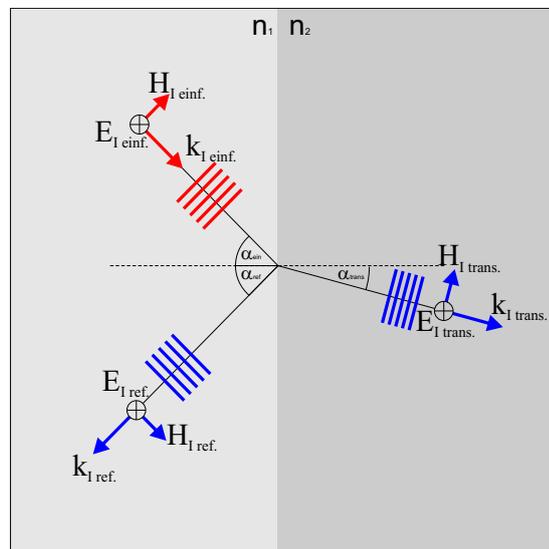


Abb. 3.1: Reflexion und Brechung einfallender elektromagnetischer Wellen an einer dielektrischen Grenzschicht

Mit dem gewählten Ansatz ebener harmonischer Wellen der Form  $e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$  kann Gl. 3.11 nur erfüllt werden, wenn die jeweiligen Tangentialkomponenten der Wellen die gleiche Funktionalität haben.

$$\Rightarrow \vec{k}_{||\text{einf}}\vec{r}_{||y=0} = \vec{k}_{||\text{ref}}\vec{r}_{||y=0} = \vec{k}_{||\text{trans}}\vec{r}_{||y=0} \quad (3.12)$$

wobei die Grenzschicht hierbei in der X/Y Ebene bei  $y=0$  liegt. Damit Gl. 3.12 an einem beliebigen Ort  $\vec{r}_b = [x_b, y_b, 0]$  auf der Grenzfläche zu allen Zeitpunkten  $t_b$  erfüllt wird, muss für die Frequenz der Wellen folgendes gelten:

$$\omega_{\text{einf}} = \omega_{\text{ref}} = \omega_{\text{trans}} \quad (3.13)$$

Und damit:

$$k_{||\text{einf}} = k_{||\text{ref}} = k_{||\text{trans}} \quad (3.14)$$

Aus Gl.3.14 kann wegen  $k_{\text{einf}} = k_{\text{ref}}$  direkt das **Reflexionsgesetz** abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} k_{||\text{einf}} &= k_{||\text{ref}} \\ \Rightarrow k_{\text{einf}} \sin(\alpha_{\text{einf}}) &= k_{\text{ref}} \sin(\alpha_{\text{ref}}) \\ \Rightarrow \alpha_{\text{einf}} &= \alpha_{\text{ref}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Beim Übergang vom Medium 1 mit dem Brechungsindex  $n_1$  in das Medium 2 mit dem Brechungsindex  $n_2$ , bleibt der Betrag des Wellenvektors anders als bei der reflektierten Welle nicht erhalten, sondern skaliert mit dem entsprechenden Faktor der Brechungsindizes zu:

$$k_{\text{trans}} = \frac{n_2}{n_1} k_{\text{einf}} \quad (3.16)$$

Mit Hilfe von Gl. 3.16 und Gl. 3.14 lässt sich für die transmittierte (gebrochene) Welle nun das **Snellius'sche Brechungsgesetz** formulieren:

$$\begin{aligned} k_{||\text{einf}} &= k_{||\text{trans}} \\ \Rightarrow k_{\text{einf}} \sin(\alpha_{\text{einf}}) &= k_{\text{trans}} \sin(\alpha_{\text{trans}}) \\ \Rightarrow k_{\text{einf}} \sin(\alpha_{\text{einf}}) &= \frac{n_2}{n_1} k_{\text{einf}} \sin(\alpha_{\text{trans}}) \\ \Leftrightarrow n_1 \sin(\alpha_{\text{einf}}) &= n_2 \sin(\alpha_{\text{trans}}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Allein aus den Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten der elektrischen bzw. magnetischen Felder erhält man so mit wenigen Umformungen die Beziehungen für die **Ausbreitungsrichtung** der reflektierten und gebrochenen (transmittierten) Welle. Ein weiterer wichtiger Faktor, der bis jetzt noch nicht betrachtet wurde, ist jedoch das Verhältnis der **Amplituden** der reflektierten, gebrochenen und einfallenden Welle zueinander. Der Energiefluss (Bestrahlungsstärke)  $I$  für ebene elektromagnetische Wellen in nichtmagnetischen Medien lässt sich nach (Hec98) folgendermaßen formulieren:

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_i \epsilon_0}{\mu \mu_0}} E^2 = \frac{\sqrt{\epsilon_i \epsilon_0 c}}{2} E^2 \propto \sqrt{\epsilon_i} E^2 \quad (3.18)$$

Aus Gründen der Energieerhaltung muss der Energiefluss durch die Grenzschicht zweier dielektrischer Medien kontinuierlich sein. Unter Berücksichtigung der Aus-

breitungsrichtung der Wellen aus Abb. 3.1 folgt daher für s-polarisierte<sup>1</sup> Wellen:

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\epsilon_1} E_{\text{einf}}^2 \cos(\alpha_{\text{einf}}) - \sqrt{\epsilon_1} E_{\text{ref}}^2 \cos(\alpha_{\text{ref}}) &= \sqrt{\epsilon_2} E_{\text{trans}}^2 \cos(\alpha_{\text{trans}}) \\
 \Rightarrow \sqrt{\epsilon_1} [E_{\text{einf}}^2 - E_{\text{ref}}^2] \cos(\alpha_{\text{einf}}) &= \sqrt{\epsilon_2} E_{\text{trans}}^2 \cos(\alpha_{\text{trans}}) \\
 \stackrel{3.11}{\Rightarrow} n_1 [E_{\text{einf}} - E_{\text{ref}}] \cos(\alpha_{\text{einf}}) &= n_2 E_{\text{trans}} \cos(\alpha_{\text{trans}}) \\
 \stackrel{3.11}{\Rightarrow} \sqrt{R_{\perp}} = r_{\perp} = \frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{einf}}} &= \frac{n_1 \cos(\alpha_{\text{einf}}) - n_2 \cos(\alpha_{\text{trans}})}{n_1 \cos(\alpha_{\text{einf}}) + n_2 \cos(\alpha_{\text{trans}})}
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Dabei wird  $R$  als Reflektivität der Grenzschicht bezeichnet und gibt den Faktor der reflektierten Leistung bzw. Intensität an. Die Reflexionskonstante  $r$  bezieht sich dagegen auf die Amplitude der Wellen. Der Index  $\perp$  soll an dieser Stelle symbolisieren, dass Gl. 3.19 für den Fall einer s-polarisierten Welle gilt. Bei einem senkrechten Einfall der Wellen aus die Grenzfläche ( $\alpha_{\text{einf}} = 0$ ) vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\sqrt{R_{\perp}} = r_{\perp} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \tag{3.20}$$

Bei der Betrachtung von p-polarisierten Wellen<sup>2</sup> kommt durch die zur Grenzschicht senkrechten Komponente des Elektrischen Feldes jedoch noch ein zusätzlicher Winkelterm hinzu, so dass Gl. 3.11 folgende Form bekommt:

$$(E_{\text{einf}} + E_{\text{ref}}) \cos(\alpha_{\text{einf}}) = E_{\text{trans}} \cos(\alpha_{\text{trans}}) \tag{3.21}$$

Mit Gl. 3.21 lässt sich nun analog zu Gl. 3.19, wiederum mit dem Ansatz der Energieerhaltung, der Ausdruck für die Reflexionskonstante  $r_{\parallel}$  für p-polarisiert einfallende Wellen herleiten:

$$\begin{aligned}
 n_1 [E_{\text{einf}}^2 - E_{\text{ref}}^2] \cos(\alpha_{\text{einf}}) &= n_2 E_{\text{trans}}^2 \cos(\alpha_{\text{trans}}) \\
 \stackrel{3.21}{\Rightarrow} n_1 E_{\text{einf}} - E_{\text{ref}} &= n_2 E_{\text{trans}} \\
 \stackrel{\div 3.17}{\Rightarrow} E_{\text{einf}} - E_{\text{ref}} &= \frac{\cos(\alpha_{\text{einf}})}{\cos(\alpha_{\text{trans}})} E_{\text{trans}} \\
 \Rightarrow \sqrt{R_{\parallel}} = r_{\parallel} = \frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{einf}}} &= \frac{n_2 \cos(\alpha_{\text{einf}}) - n_1 \cos(\alpha_{\text{trans}})}{n_1 \cos(\alpha_{\text{trans}}) + n_2 \cos(\alpha_{\text{einf}})}
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Während der Reflexionskoeffizient für s-polarisierte Wellen mit größer werdendem Einfallswinkel monoton zunimmt, fällt der Reflexionskoeffizient für p-polarisierte Wellen zunächst bis auf den Nullpunkt ab, bevor er sich danach wieder dem der s-Pol. annähert. Der Winkel, unter dem p-polarisiertes Licht an der Grenzfläche zu 100% transmittiert wird, wird auch als Brewster<sup>3</sup> Winkel bezeichnet. Beim

<sup>1</sup>S-Polarisation: Das Elektrische Feld steht **senkrecht** auf der Einfallsebene und besitzt demnach nur eine Komponente, die parallel zur Grenzfläche verläuft ( $\vec{E} = \vec{E}_{\parallel}$ )

<sup>2</sup>P-Polarisation: Die elektrische Feldkomponente der einfallenden Welle liegt **parallel** zur Einfallsebene. Es gilt also:  $\vec{H} = \vec{H}_{\parallel}$ . Im Allgemeinen gilt allerdings  $\vec{E} \neq \vec{E}_{\parallel}$

<sup>3</sup>Nach Sir David Brewster. (Schottischer Wissenschaftler 1781-1868)

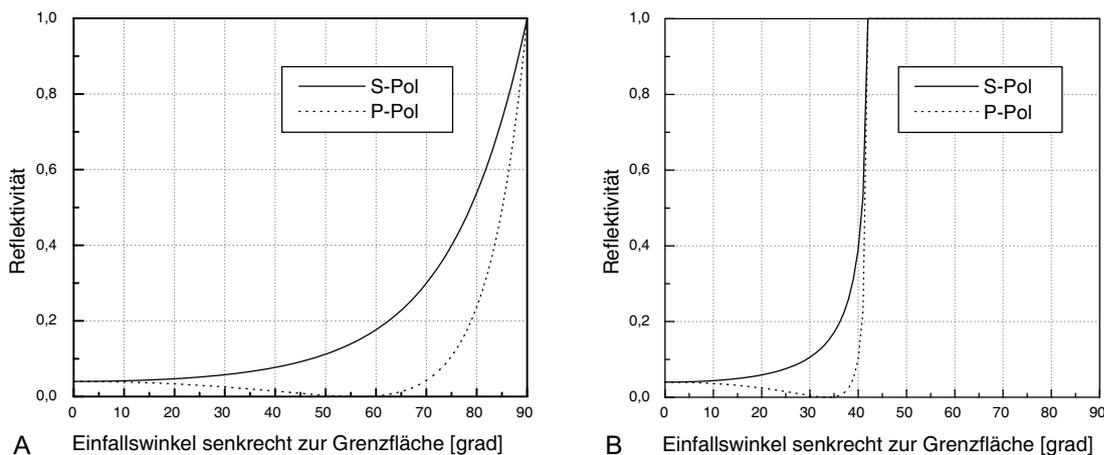


Abb. 3.2: Reflektivität einer dielektrischen Grenzfläche ( $n_1 \rightarrow n_2$ ) für s- sowie p-polarisiertes Licht bei unterschiedlichen Einfallswinkeln wobei  $0^\circ$  einem senkrechten bzw.  $90^\circ$  einem parallelem Einfall zur Grenzfläche entspricht. **A:** ( $n_1 = 1, n_2 = 1,5$ ) **B:** ( $n_1 = 1,5, n_2 = 1$ )

Übergang in Dielektrika mit höherem Brechungsindex (Abb. 3.2A) nähern sich die Reflexionskoeffizienten bei einem Einfall parallel zur Grenzfläche ihrem Maximum (1), während es beim Übergang in ein Medium mit niedrigerem Brechungsindex (Abb. 3.2B) bereits bei Einfallswinkeln unterhalb von  $90^\circ$  zu einer Totalreflexion kommt, was z.B. auch zur Führung von Licht in Lichtleitfasern ausgenutzt wird.

### 3.1.2.1 Dielektrische Entspiegelungsschichten

Die wohl bekanntesten und am weitesten verbreiteten Anwendungen für dünne dielektrische Schichten sind dielektrische Entspiegelungsschichten. Vom Aufbau her gibt es eigentlich keinen Unterschied zwischen dielektrischen Spiegeln und Entspiegelungsschichten, da (ideal betrachtet) allein die wellenlängenselektive Reflexion bzw. Transmission des Schichtsystems und nicht etwa Absorptionsverluste die Übertragungsfunktion charakterisieren.

Die Übertragungsfunktion optischer Mehrschichtsysteme<sup>4</sup> kann in Form von Transfermatrizen sehr kompakt formuliert werden. Dazu muss man zwischen zwei wesentlichen Vorgängen im Schichtsystem unterscheiden: Der **Transmission bzw. Reflexion** der elektromagnetischen Wellen beim Übergang in ein anderes Dielektrikum (Vgl. Abschnitt 3.1.2) sowie der **Propagation** der Wellen innerhalb eines Mediums zwischen zwei Grenzschichten. Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden der senkrechte Einfall von ebenen elektromagnetischen Wellen auf

<sup>4</sup>In der Regel werden mehrere Schichten unterschiedlicher dielektrischer Medien mit kontrollierter Schichtdicke auf ein Substrat aufgedampft

die Grenzschicht betrachtet, da die Reflexionskoeffizienten nach Gl. 3.19 und Gl. 3.22 in diesem Fall eine kompakte gemeinsame Form annehmen.

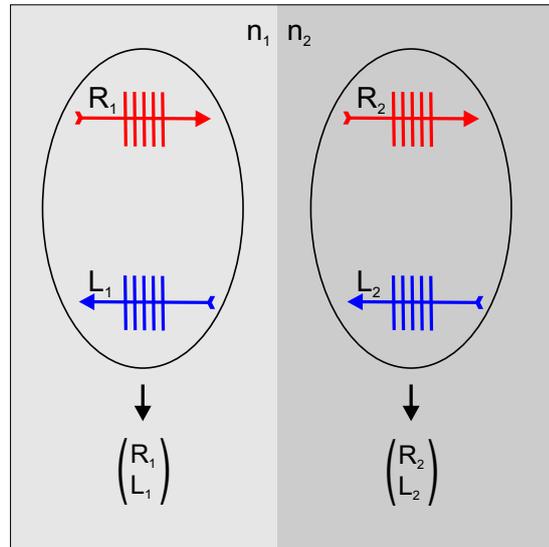


Abb. 3.3: Unterscheidung der verschiedenen Komponenten elektromagnetischer Wellen innerhalb eines Mehrschichtsystems.

Auf beiden Seiten einer Grenzschicht innerhalb eines Mehrschichtsystems gibt es sowohl hin- als auch rückläufige Anteile eingestrahler Wellen. Innerhalb eines Dielektrikums ( $n_1$ ) können die Wellen demnach als Vektor der Form:

$$S_1 = \begin{pmatrix} R_1 \\ L_1 \end{pmatrix}$$

dargestellt werden, wobei  $R_1$  und  $L_1$  hier die Amplitudenkoeffizienten der jeweils resultierenden rechts- bzw. linksläufigen Wellen bezeichnen. Beim Übergang an einer dielektrischen Grenzschicht (Vgl. Abb. 3.3) gilt nach Gl. 3.1.2 für die Amplituden der Wellen:

$$R_2 = t_{12}R_1 + r_{21}L_2 \quad (3.23)$$

$$L_1 = t_{21}L_2 + r_{12}R_1 \quad (3.24)$$

Nach Gl. 3.20 und Gl. 3.20 gilt:

$$r_{ij} = -r_{ji} \quad (3.25)$$

Mit Gl. 3.25 lassen sich Gl. 3.23 und Gl. 3.24 durch gegenseitiges Einsetzen und Umformen nun separieren und können in kompakter Form als Matrix dargestellt

werden.

$$\begin{aligned}
 R_1 &= R_2 \frac{1}{t_{12}} + L_2 \frac{r_{12}}{t_{12}} \\
 L_1 &= R_2 \frac{r_{12}}{t_{12}} + L_2 \frac{1}{t_{12}}
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} R_1 \\ L_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{pmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_2 \\ L_2 \end{pmatrix} = H_{12} \begin{pmatrix} R_2 \\ L_2 \end{pmatrix}$$

$H_{12}$  wird als Übergangsmatrix bezeichnet. Zusätzlich zu den Reflexions- und Transmissionseffekten an den Grenzübergängen innerhalb einer Vielfachschicht, propagieren die Wellen durch die unterschiedlichen Medien (jeweils zwischen zwei Grenzschichten), wodurch sie eine Phasenverschiebung erfahren. Für eine ebene Welle der Form  $\vec{E}(t) = E_0 e^{-i(\omega t)}$  gilt bei der Propagation in einem dielektrischen Medium mit dem Brechungsindex  $n_x$  und der Dicke / Weglänge  $d$ :

$$\vec{E}(d, t) = E_0 e^{i(k n_x d - \omega t)} = E_0 e^{i(\beta - \omega t)}
 \tag{3.27}$$

Damit bekommt die sogenannte Propagationsmatrix  $L_x$  folgende Gestalt:

$$L_x = \begin{pmatrix} e^{-i\beta} & 0 \\ 0 & e^{+i\beta} \end{pmatrix}
 \tag{3.28}$$

Mit Kenntnis der Übergangs- und Propagationsmatrizen der einzelnen Schichten eines Mehrschichtsystems kann durch Multiplikation der einzelnen Matrizen in sehr kompakter Schreibweise die resultierende Übertragungsfunktion des Schichtsystems bestimmt werden.

Ein 3-Schichtsystem, wie es in der Praxis vorwiegend dazu verwendet wird mit einer zusätzlichen dritten Schicht den Übergang zwischen zwei Dielektrika (z.B. Luft - Glas) zu entspiegeln, bildet den einfachsten Typ eines Mehrschichtsystems. Voraussetzung für eine Entspiegelung ist, dass der an der ersten Grenzschicht reflektierte Anteil einfallender Strahlung ( $R_1$ ) destruktiv mit solchen Anteilen interferiert, welche aus den inneren Grenzschichten wieder zurück gestreut werden ( $R_{2,3,4..}$ ).

So ist es möglich die primäre Reflexion an der ersten Grenzschicht zu unterdrücken (Vgl. Abb. 3.4). Da für eine destruktive Interferenz ein Phasenbezug von

$$\Delta\lambda = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad |n = 0, 1, 2, \dots$$

zur primär reflektierten Welle nötig ist, können die Bedingungen für eine optimale Unterdrückung der Reflexion bei einer konstanten Schichtdicke nur jeweils für eine

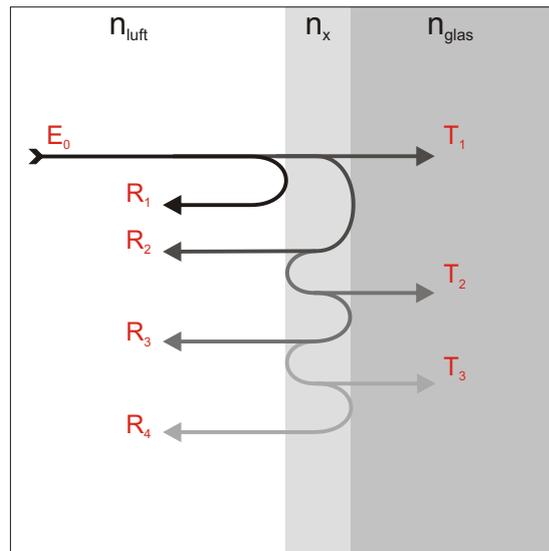


Abb. 3.4: Schematischer Verlauf senkrecht eintreffender Wellen innerhalb einer Entspiegelungsschicht ( $n_x$ ) zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ .

bestimmte Wellenlänge und deren Vielfache erfüllt werden. Die Matrizen für ein solches Schichtsystem lauten nach Gl. 3.26 und Gl. 3.28:

$$H_{LX} = \frac{1}{t_{LX}} \begin{bmatrix} 1 & r_{LX} \\ r_{L,X} & 1 \end{bmatrix}$$

$$L_X = \begin{bmatrix} e^{-i\beta x} & 0 \\ 0 & e^{+i\beta x} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

$$H_{XG} = \frac{1}{t_{XG}} \begin{bmatrix} 1 & r_{XG} \\ r_{XG} & 1 \end{bmatrix}$$

Aus der Multiplikation der Matrizen ergibt sich die für das System resultierende charakteristische Matrix:

$$\begin{aligned}
 M_{res} &= H_{LX} \cdot L_X \cdot H_{XG} \\
 &= \frac{1}{t_{LX}t_{x2}} \begin{bmatrix} e^{-i\beta} + r_{LX}r_{XG}e^{+i\beta x} & r_{XG}e^{-i\beta x} + r_{LX}e^{+i\beta} \\ r_{LX}e^{-i\beta x} + r_{XG}e^{+i\beta x} & r_{LX}r_{XG}e^{-i\beta x} + e^{+i\beta} \end{bmatrix} \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

Vergleicht man die Form der resultierenden Matrix mit der eines einfachen dielektrischen Übergangs, kann man den effektiven Reflexions- sowie Transmissionskoeffizienten bestimmen.

$$\begin{aligned}
 r_{res} &= \frac{M_{res12}}{M_{res22}} \\
 &= \frac{r_{XG}e^{-i\beta x} + r_{LX}e^{+i\beta x}}{r_{LX}r_{XG}e^{-i\beta x} + e^{+i\beta x}} \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

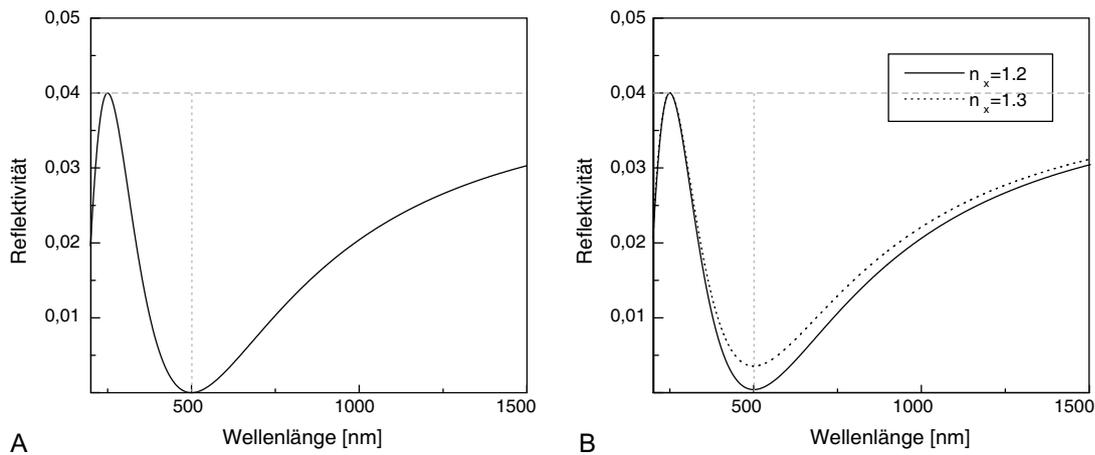


Abb. 3.5: Reflektierte Leistung beim Übergang von Luft ( $n=1$ ) in Glas ( $n=1,5$ ) mit einer einfachen Entspiegelungsschicht **A**: Theoretisch optimaler Brechungsindex ( $n=1,22$ ) **B**: Spektrale Reflektivität für bei Entspiegelungsschichten mit leicht vom theoretischen Optimum abweichenden Brechungsindizes

Die  $\lambda/4$  Bedingung für die optische Dicke der Entspiegelungsschicht führt zu einer destruktiven Interferenz der reflektierten Wellen bei der entsprechenden 'Entspiegelungswellenlänge'. Für eine komplette Unterdrückung der Reflexion muss jedoch zusätzlich noch gelten:

$$R_1 = \sum_{n=2}^{\infty} R_n \quad (3.32)$$

Der für die Entspiegelung nötige Brechungsindex lässt sich jedoch leicht aus Gl. 3.31 ableiten und man erhält:

$$\begin{aligned} r_{res} &= 0 \\ \Leftrightarrow r_{XG}e^{-i\beta x} + r_{LX}e^{+i\beta x} &= 0 \\ \Leftrightarrow r_{XG} &= -r_{LX}e^{-i\pi} = r_{LX} \\ \Leftrightarrow \frac{n_X - n_G}{n_X + n_G} &= \frac{n_X - n_L}{n_X + n_L} \\ \Leftrightarrow n_X &= \sqrt{n_L n_G} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Der spektrale Verlauf der Reflektivität einer einfachen Entspiegelungsschicht ist in Abb. 3.5 mit optimalem Brechungsindex einer Entspiegelungsschicht (A) sowie für einen leicht vom optimalen Wert abweichenden Brechungsindex dargestellt (B).

## 3.2 Photonische Kristalle und Bandstrukturen

### 3.2.1 Eindimensionale Photonische Kristalle

Eindimensionale Photonische Kristalle werden industriell schon seit vielen Jahren verwendet. Erste Konzepte zu Laserdioden auf Basis „periodischer Strukturen“ wurden bereits in den 1970er Jahren vorgestellt (KS71). In der Praxis spricht man allerdings nicht von Photonischen Kristallen, sondern von dielektrischen Filtern, Spiegeln oder auch Entspiegelungsschichten. Aufgrund ihrer Arbeitsweise haben sie in vielen Anwendungsgebieten deutliche Vorteile gegenüber z.B. klassischen Spiegeln. Dadurch, dass die spektral selektive Reflexion und Transmission und nicht etwa Absorptionsverluste die Übertragungsfunktion bestimmen, können so ebenso Bauteile für hohe Energiedichten, denen ein absorbierender Filter nicht standhalten würde, als auch Spiegel bzw. Filter zum Mischen und Trennen verschiedener spektraler Bereiche realisiert werden. Letzere finden vor allem in der Lasertechnik, etwa zur Einkopplung von Pumpstrahlung in den Resonator, große Anwendung. Im folgenden Abschnitt werden die Eigenschaften von Photonischen Kristallen aufbauend auf die einfache mathematische Modellierung eindimensionaler Strukturen veranschaulicht.

### 3.2.1.1 1D-Periodische Strukturen - Der Bragg-Stack

Als Bragg-Stack / -Reflektor / -Spiegel bezeichnet man ein System aus aufeinanderfolgenden Schichtpaaren mit einer optischen Dicke von der Hälfte der Wellenlänge<sup>5</sup> ( $\lambda/2$  Schichtpaare). Mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode lässt sich die Reflektivität eines Bragg-Reflektors für verschieden starke Schichtsysteme und verschiedene Materialsysteme berechnen. Aufgrund der Interferenz zwischen den Schichten, lassen sich so bereits mit relativ wenigen Schichten und geringen Brechungsindex-Kontrasten sehr hohe Reflektivitäten erreichen.

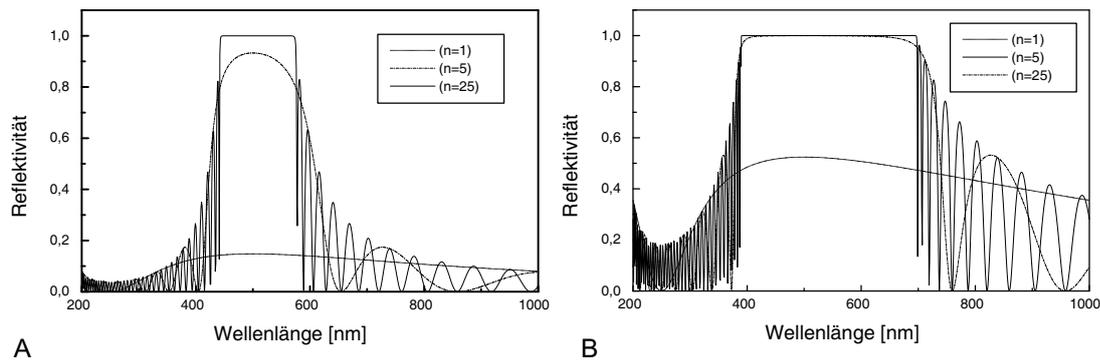


Abb. 3.6: Reflektivität von  $\lambda/4$  Schichtsystemen (Für eine Wellenlänge von 500nm) mit unterschiedlichen Brechungsindexkontrasten sowie Schichtzahlen ( $n$ ). **A:**  $n_1=1, n_2=1,5$  **B:**  $n_1=1, n_2=2,5$

Beim Übergang zu Systemen mit vielen Schichten ist unter Vernachlässigung eventueller Absorptions- oder Streuverluste zu beobachten, dass das Maximum der Reflektivität abflacht und die Form eines Plateaus annimmt, in dem die Reflektivität in etwa einen konstanten Wert (nahe 1) annimmt. Je höher der Brechungsindexkontrast der verwendeten Materialien ist, desto breiter ist auch dieser Bereich in dem keine Transmission<sup>6</sup> durch das Schichtsystem stattfinden kann. Nach (YP84) ergibt sich im Frequenzraum folgende Anhängigkeit für die Breite  $\omega_{\text{Gap}}$  der Bandlücke in Abhängigkeit vom Kontrast  $\Delta\epsilon$  der dielektrischen Medien.

$$\Delta\omega_{\text{Gap}} = \omega \frac{\Delta\epsilon}{2\epsilon_0} \quad (3.34)$$

In einem unendlich ausgedehntem periodischen dielektrischen Medium (Photonischer Kristall) gilt:

<sup>5</sup>Ein Bragg-Reflektor wird für **eine** bestimmte Wellenlänge gefertigt, findet jedoch in einem gewissen Bereich um diese Wellenlänge Anwendung.

<sup>6</sup>Für  $n \rightarrow \infty$  Schichten.

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.35)$$

Dabei stellt  $\vec{R}$  einen beliebigen Gittervektor des Kristalls dar. In Analogie zur Elektronenbewegung unter Einfluss von periodischen Kristallpotentialen in der Festkörperphysik, ist es nun möglich, für den ortsabhängigen Anteil des magnetischen Feldes einen Ansatz aus Blochwellen zu verwenden.

$$\vec{H}(\vec{r}, \omega) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}^H(\vec{r}) \quad (3.36)$$

Mit:

$$u_{n,\vec{k}}^H(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}^H(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.37)$$

Dabei bezeichnet  $n$  den Bandindex.

Damit lässt sich aus der Hauptgleichung für das magnetische Feld 3.10 nach (JMW95) folgendes Eigenwertproblem ableiten:

$$\left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \vec{u}_{n,\vec{k}}\right) = \omega_k^2 \vec{u}_{n,\vec{k}} \quad (3.38)$$

Durch die Definition eines geeigneten Operators

$$\Phi \vec{u}_{n,\vec{k}} = \left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \frac{1}{\epsilon} \left(\nabla + i\vec{k}\right) \times \vec{u}_{n,\vec{k}}$$

erhält man schließlich:

$$\Phi \vec{u}_{n,\vec{k}} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{u}_{n,\vec{k}} \quad (3.39)$$

Während die Dispersionsrelation bzw. die photonische Bandstruktur in einem homogenen dielektrischen Medium die Form einer Geraden hat ( $\omega(\vec{k}) = n|k|$ ), kommt es in 1D-periodischen dielektrischen Medien zu einer Bandverbiegung in der Nähe der Brillouin-Zone ( $|k| = \pi/a$ ).

Anschaulich kann die Entstehung der Bandlücke wie folgt verstanden werden. Am Rand der Brillouin-Zone ist die  $\lambda/2$ -Bedingung für ein Schichtpaar erfüllt, so dass sich im Kristall eine stehende Welle ausbildet. Die Kristallsymmetrie erlaubt zwei verschiedene Möglichkeiten für die Lage stehender Wellen. Entweder können

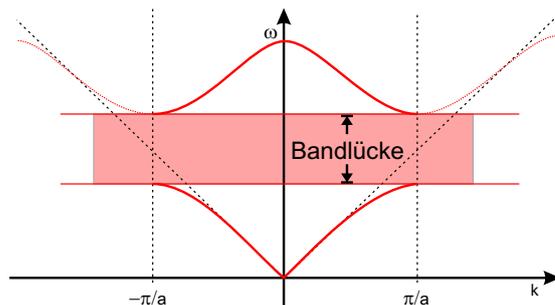


Abb. 3.7: Dispersionsrelation/Bandstruktur für einen 1D-Photonischen Kristall (Höhere Bandindizes werden in die 1. Brillouin-Zone transformiert)

die Wellenbäuche in dem Material mit niedrigeren Brechungsindex liegen oder in dem Material mit dem höherem Brechungsindex. Dies führt zu unterschiedlichen effektiven Brechungsindizes und somit zu einer Bandaufspaltung am Rand der Brillouin-Zone. Aus diesem Grund werden die Bänder oberhalb und unterhalb der fundamentalen Bandlücke auch als Luft- bzw. dielektrisches Band bezeichnet. Durch die Aufspaltung der Bänder gibt es nun Frequenzbereiche, denen kein Wellenvektor zugeordnet ist. Ebene Wellen aus diesem Frequenzbereich können nicht durch die Struktur propagieren, was auch zur vollständigen Reflexion dieses Frequenzbereiches an der Oberfläche des Bragg Stacks führt. Ähnlich wie in der Festkörperphysik werden diese Frequenzbereiche als **photonische** Bandlücken bezeichnet.

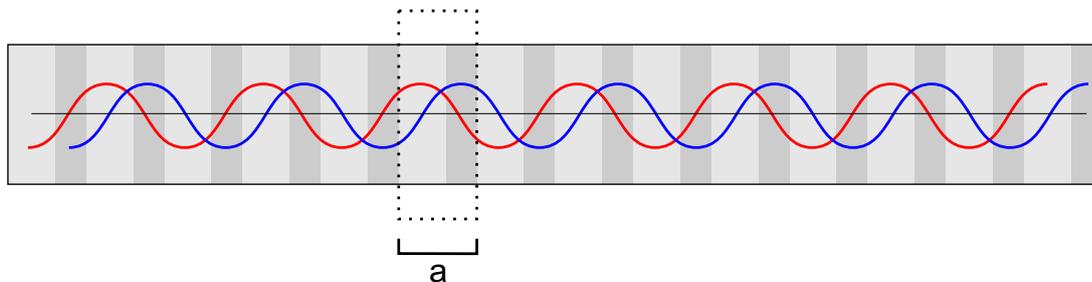


Abb. 3.8: 1D Photonischer Kristall (Bragg-Stack) mit der Gitterkonstanten  $a$ . Eingezeichnet sind zur Veranschaulichung die stehenden Wellen an den Bandkanten des Luft- sowie dielektrischen Bandes

Beschränkt man sich bei der Betrachtung nicht nur auf senkrecht zur Grenzfläche einfallende Wellen, muss nach Gl. 3.19 und Gl. 3.22 zusätzlich noch zwischen den Polarisationszuständen der eintreffenden Wellen unterschieden werden. Der schräge Einfall auf einen Bragg-Reflektor führt mit zunehmendem Einfallswinkel zu einer Verschiebung der Bandlücke zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung).

Dies liegt daran, dass die Weglängen innerhalb der Schichten bei steigendem Einfallswinkel zwar länger werden, dieser Effekt allerdings durch die ebenfalls größer werdende Verschiebung der interferierenden Phasenfronten überkompensiert wird (Vgl. Abb. 3.9A).

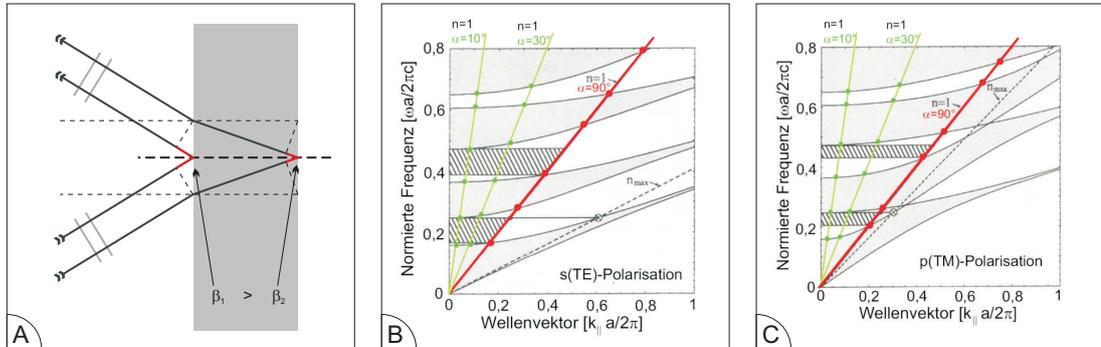


Abb. 3.9: **A:** Die effektive Phasenverschiebung ( $\beta_1 - \beta_2$ ) der interferierenden Wellen führt zur Blauverschiebung des Reflexionsspektrums bei schrägem Einfall der Wellen. **B,C:** Verschiebung der Lage der Bänder (grau), sowie Bandlücken (weiß) bei steigendem Einfallswinkel jeweils für s- sowie p-polarisierte Wellen. In den schraffierten Frequenzbereichen kommt es zu einer omnidirektionalen Reflexion an der Grenzfläche. (Nach (CLYG99))

### 3.2.2 Zweidimensionale Photonische Kristalle

Bisher wurden nur Schichtsysteme betrachtet, deren Dielektrizitätskonstante in einer Dimension variiert. Dies führt wie in Abschn. 3.2.1.1 beschrieben im Fall ausgedehnter 1D-Periodischer Kristalle zu einer Bandlücke, innerhalb derer der Kristall alle eintreffenden Wellen vollständig reflektiert. Das Prinzip des Photonischen Kristalls lässt sich jedoch ohne Einschränkung auch auf Materialien mit zwei- oder dreidimensionaler Periodizität erweitern.

Analog zur Festkörperphysik werden die (Raum-)Richtungen in mehrdimensionalen Photonischen Kristallen auch durch ausgezeichnete Punkte des Kristallgitters beschrieben. In Abb. 3.10 sind jeweils die beiden durch die Kristallsymmetrie ausgezeichneten Richtungen für ein zweidimensionales trigonales sowie kubisches Gitter angegeben. Die Bandstruktur zweidimensionaler Strukturen kann entsprechend um die verfügbaren Raumrichtungen erweitert werden. Bei mehrdimensionalen Strukturen muss auch in jedem Fall, wie beim schrägen Einfall auf eindimensionale Strukturen, zwischen der  $E_z$  und  $H_z$  Polarisation der elektromagnetischen Wellen unterschieden werden.

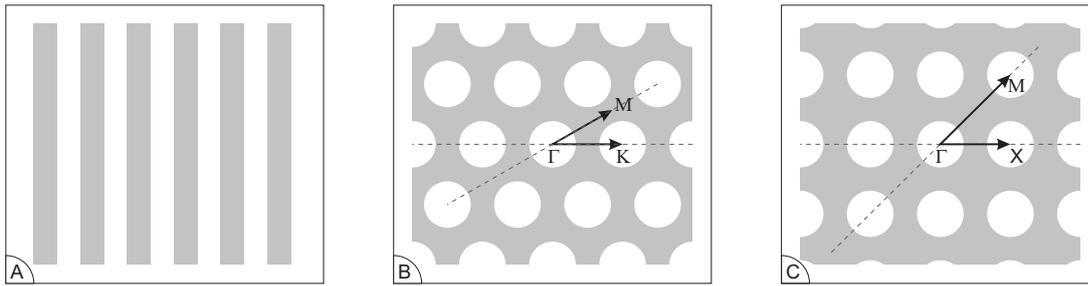


Abb. 3.10: Beispiele für 1D sowie 2D Photonische Kristalle. **A:** 1D-Schichtsystem **B:** 2D-Dielektrikum mit trigonal angeordneten Poren **C:** 2D-Dielektrikum mit quadratisch angeordneten Poren

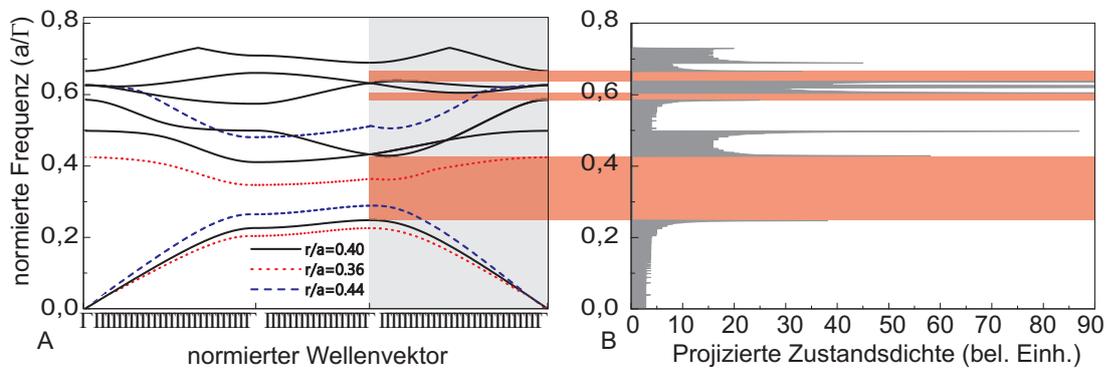


Abb. 3.11: **A:** Bandstruktur für die  $H_z$  Polarisation eines 2D-Photonischen Kristalls (Trigonale Luftporen in Si. ) Zur Veranschaulichung der Entwicklung der Bandstruktur bei unterschiedlichen  $r/a$  Verhältnissen wurden die unteren beiden Bänder zusätzlich für zwei umliegende  $r/a$  Verhältnisse dargestellt. **B:** Projizierte Zustandsdichte in  $\Gamma - K$  Richtung für  $r/a=0,4$

Im Falle von 2D- bzw. 3D- Photonischen Kristallen spricht man von einer vollständigen Bandlücke, wenn ein Frequenzbereich existiert, in dem für beide Polarisationen in keiner der Kristallrichtungen eine Transmission möglich ist (Vgl. Abb. 3.11). Die in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Photonischen Kristalle bestehen aus einem Siliziumsubstrat mit einer Dicke von etwa  $500\mu\text{m}$ . Die Periodizität in der Ebene des Substrats wird dadurch gegeben, dass trigonal angeordnete Poren durch das Substrat geätzt werden (Vgl. Abschnitt 4.2), so dass in der Ebene des Substrates ein Wechsel aus Luft- ( $n \approx 1$ ) sowie Siliziumbereichen ( $n \approx 3,4$ ) stattfindet. Neben dem Brechungsindex des Si-Substrates und der

Porengeometrie sind zwei weitere Größen wichtig für die Charakterisierung des Kristalls:

- Die Gitterkonstante  $a$  des Kristalls (der Porenabstand in der Ebene)
- Das Verhältnis zwischen der Gitterkonstanten und dem Porendurchmesser - das  $r/a$  - Verhältnis.

Im weiteren Verlauf werden in dieser Arbeit zur Beschreibung der verwendeten Strukturen jeweils nur die Gitterkonstante  $a$  sowie das  $r/a$  - Verhältnis angegeben, da ausschließlich trigonal angeordnete Poren in Silizium verwendet wurden. Da die Poren mit einem konstanten Porendurchmesser in die Tiefe des Substrats geätzt werden können und so ein hohes Aspektverhältnis (Porentiefe zu Porendurchmesser)  $>100$  erreicht wird, kann der Kristall in vielen Eigenschaften näherungsweise als unendlich ausgedehnte 2D-Struktur betrachtet werden. Aus der Bandstruktur bzw. Dispersionsrelation kann direkt die Dichte der photonischen Zustände innerhalb des Kristalls abgeleitet werden.

$$D(\omega) = \sum_n \int d\vec{k} \delta(\omega - \omega_n(\vec{k})) \quad (3.40)$$

mit:  $n$  : Bandindex

Die in  $\Gamma - K$ -Richtung projizierte Zustandsdichte wurde in Abb. 3.11 numerisch aus den Daten der Bandstruktur berechnet. In den Bereichen der Stoppbänder (rötlich gekennzeichnet) befinden sich folglich keine Zustände, während an den Bandkanten eine stark überhöhte Zustandsdichte als Resultat der langsamen Gruppengeschwindigkeit entsteht.

### 3.3 Gassensitive Eigenschaften von halbleitenden Metalloxiden

Einige Metalloxide weisen eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei Kontakt mit verschiedenen Gasmolekülen auf (Dey18). Diese gasinduzierte Leitfähigkeitsänderung ist das Resultat mehrerer temperaturabhängiger Teilprozesse (Gö89), wodurch die Sensitivität ein temperaturabhängiges Maximum besitzt. Daher müssen die Sensoren je nach Absorbermaterial und Analytgas auf Temperaturen von 200°C-500°C erwärmt werden.

Bei den gassensitiven Metalloxiden unterscheidet man zudem zwischen n- und p-leitenden Metalloxiden. Die meisten gängigen Oxide (wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ )

weisen Sauerstoffvakanz auf und sind somit ein n-typ Halbleiter. Ein P-leitendes Metalloxid mit Sauerstoffüberschuss ist z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Mos92).

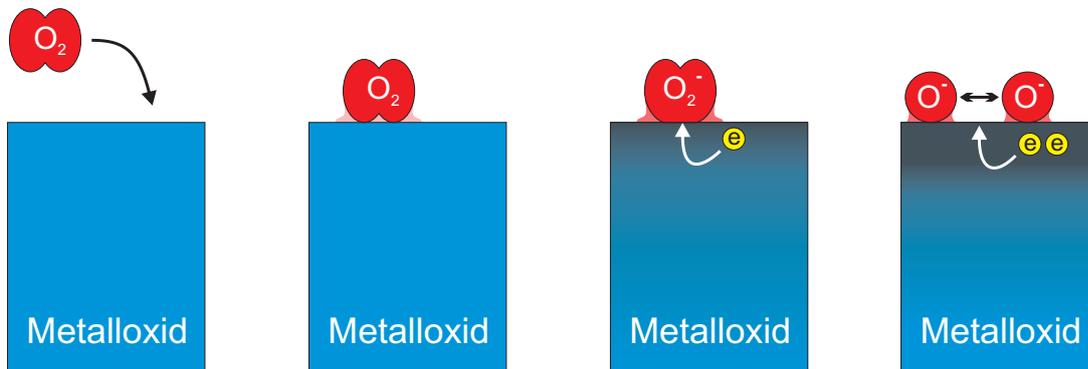


Abb. 3.12: Verschiedene Bindungstypen für die Adsorption von Sauerstoffmolekülen auf eine Metalloxid-Oberfläche. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Physisorption (zweites Bild). Bei höheren Temperaturen ( $>150^\circ\text{C}$ ) sind die Sauerstoffatome überwiegend in dissoziierte Form in Zusammenhang mit einem Ladungsaustausch gebunden.

Eine grundlegende Voraussetzung für den Betrieb von Metalloxid-Gassensoren ist das Vorhandensein von Sauerstoff in der Umgebung des Sensors, welcher nach Adsorption auf die Sensoroberfläche den primären Reaktionspartner für andere zu detektierende Gase in der Umgebung darstellt. Da die Sensoren in der Regel in atmosphärischer Luft betrieben werden, muss kein zusätzlicher Sauerstoff von außen zugegeben werden. Die Sauerstoffmoleküle aus der Umgebungsluft adsorbieren auf der Oberfläche des Metalloxides. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Physisorption, bei der Sauerstoff molekular überwiegend durch Van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden ist. Mit steigender Temperatur ( $>150^\circ\text{C}$ ) überwiegt die Chemisorption, bei der Sauerstoffmoleküle sowie dissoziierte Sauerstoffatome über einen Ladungsaustausch gebunden werden (vgl. Abbildung 3.12). Der Ladungsaustausch führt zur Ausbildung einer Raumladungszone und somit zur Bandverbiegung und einer Änderung der Leitfähigkeit an der Oxidoberfläche. So stellt sich eine Grundleitfähigkeit der Metalloxidschicht ein.

Befinden sich neben Sauerstoff noch andere Gase in der Umgebung der Sensorschicht, haben diese die Möglichkeit, entweder direkt, oder ebenfalls nach Adsorption auf die Oberfläche, mit den an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffmolekülen bzw. Atomen zu reagieren. Je nach Gas und Sensormaterial haben die Analytgas eine reduzierende oder oxidierende Wirkung. Dies führt vor der Desorption des Reaktionsproduktes wiederum zu einem Ladungsaustausch und somit zur Änderung der Leitfähigkeit. Wird ein n-leitender Gassensor (z.B.  $\text{ZnO}$ )

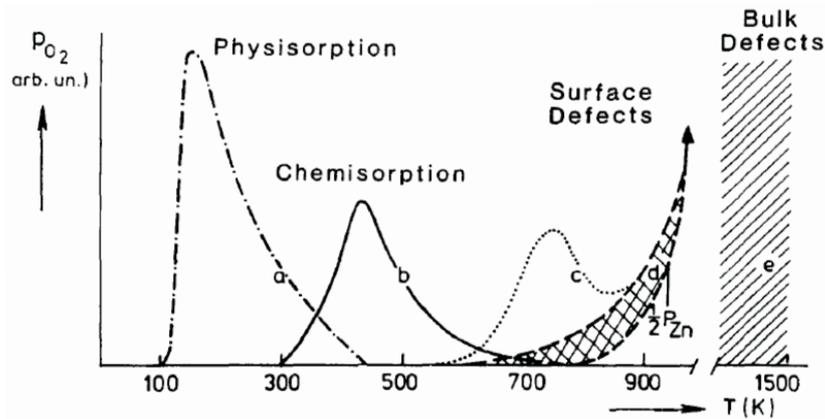


Abb. 3.13: Charakteristische temperaturabhängige Desorptionsrate von Sauerstoff von einer ZnO Oberfläche bei steigender Oberflächentemperatur (Gö89)

mit einem reduzierenden Gas (z.B. CO) beaufschlagt, führt dies unter Bildung von  $\text{CO}_2$  zur Abgabe von Elektronen in das Leitungsband der ZnO Schicht, wodurch der Widerstand abnimmt. Umgekehrt würde die Reaktion mit einem oxidierenden Gas die Leitfähigkeit eines n-leitenden Metalloxides verringern.

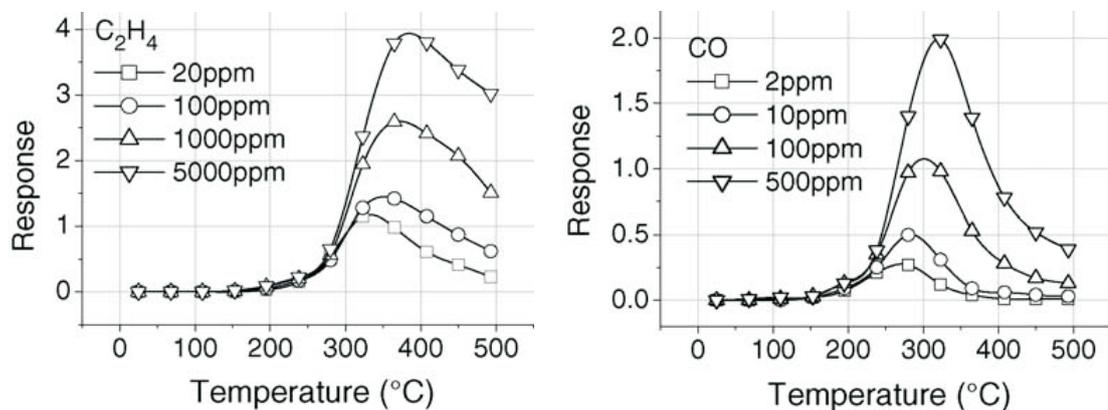


Abb. 3.14: Gassensitivität von ZnO Gassensoren in Abhängigkeit von verschiedenen Oberflächentemperaturen, sowie unterschiedlicher Analytgase und Konzentrationen. (Gö89)

Im direkten Vergleich mit experimentellen Messungen an Metalloxid Sensoren (vgl. Abbildung 3.14) wird in (AMD04) eine Ratengleichung zur Modellierung der Sensorselektivität abgeleitet. Wichtige Eingangsparameter sind dabei neben der Temperatur und den Materialien bzw. Gasen auch die Schichtdicke der Sen-

sorschicht, sowie die Konzentration des Analytgases. Über die Betrachtung der Adsorptions- sowie Reaktionsrate der Sauerstoffionen auf der Oberfläche des Metalloxides kann analytisch für die Dichte der Oberflächen-Sauerstoffionen folgender Term abgeleitet werden:

$$N_O = \frac{Lk_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) + \sqrt{\left[Lk_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right]^2 + 4\kappa_{r_0}\kappa_{f_0}p_{O_2}n_D^2}}{2\kappa_{r_0}} \quad (3.41)$$

Mit  $k_0$ : Oberflächen Phononenfrequenz;  $E_a$ : Bindungsenergie des Reaktionsproduktes;  $T$ : Substrattemperatur;  $\kappa_{f_0}, \kappa_{r_0}$ : Kinetische Adsorptions- und Desorptionsparameter;  $n_D$ : Donatordichte;  $p_{O_2}$ : Sauerstoff Partialdruck;  $L$ : Relative Oberflächenbedeckung mit Analytgasmolekülen bzw. Atomen. Für den Betrieb ohne Analytgas ( $N_O = N_{O_{Luft}}$ ) gilt:  $L = 0$ .

Aus der Konzentration der Oberflächen-Sauerstoffionen kann die Breite der Raumladungszone ermittelt werden:

$$W_{SCR} = \frac{N_O}{n_D} \quad (3.42)$$

Für die Selektivität des Metalloxid-Gassensors ergibt sich schließlich:

$$S(T, c_{gas}) = \frac{D_S - W_{SCR_{Gas}}}{D_S - W_{SCR_{Luft}}} - 1 \quad (3.43)$$

mit der Dicke der Metalloxid-Schicht  $D_S$ , der Breite der Raumladungszone mit reduzierendem Analytgas  $W_{SCR_{Gas}}$  sowie der Breite der Raumladungszone an Luft  $W_{SCR_{Luft}}$ . Die hier dargestellten Gleichungen 3.41-3.41 stellen lediglich die wesentlichen resultierenden Terme dar. Für eine vollständige Herleitung wird auf (AMD04) verwiesen.

### 3.4 Oberflächenionisation von Gasmolekülen

Die Oberflächenionisation von Gasmolekülen kann über verschiedene physikalische und chemische Prozesse erfolgen. Die Ionisationsmechanismen können je nach Umgebungsbedingungen und Messaufbau unabhängig voneinander oder auch unterstützend und in gemischter Form auftreten. Daher wird im Folgenden auf die wichtigsten zur späteren Diskussion benötigten Oberflächenprozesse eingegangen.

#### 3.4.1 Thermische Elektronenemission & Feldemission

Die Elektronenaustrittsarbeit herkömmlicher Materialien liegt in der Regel im Bereich einiger  $eV$  und somit weit oberhalb der mittleren thermischen Energie freier Elektronen bei Raumtemperatur (ca.  $0.04eV$ ). Eine thermische Anregung ist daher bei Raumtemperatur sehr unwahrscheinlich. Unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes an einer Leiteroberfläche, kann bei hinreichend starken Feldstärken die Breite des Potentialwalls jedoch so stark minimiert werden, so dass Elektronen aus dem Metall durch einen quantenmechanischen Tunnelprozess die Potentialbarriere durchqueren können.

In Abbildung 3.15 ist dazu schematisch der Potentialverlauf entlang einer Metall-Vakuum Grenzfläche mit äußerem elektrischen Feld dargestellt. Im Potentialtopf Modell ist die Breite der Potentialbarriere geometrisch anschaulich von der Austrittsarbeit  $\Phi$  sowie der Feldstärke des elektrischen Feldes im Bereich der Grenzfläche abhängig. Der Schottky-Effekt führt nahe der Grenzfläche zusätzlich zu einer Verringerung der Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi_S$  und gleichzeitig zu einer verringerten Potentialwallbreite  $\Delta x_{FN}$ .

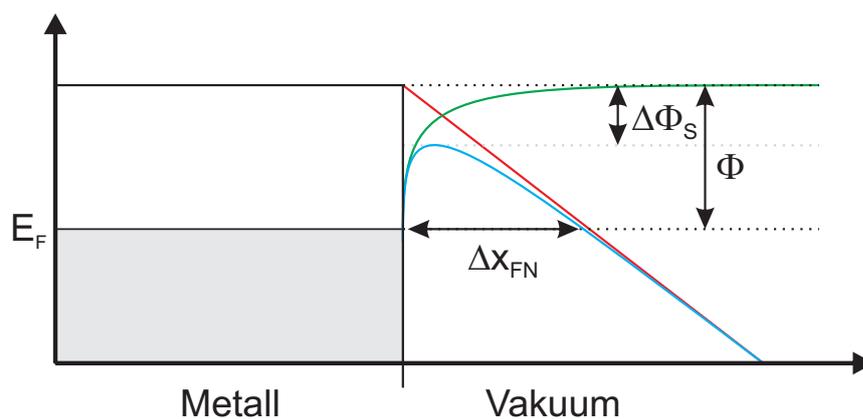


Abb. 3.15: Potentialverlauf an einer Metall-Vakuum Grenzfläche mit äußerem Elektrischen Feld (rot) und unter Berücksichtigung des Schottky-Effektes (blau).

Die de Broglie-Wellenlänge der Metallelektronen liegt in etwa im Bereich um 0.5nm. Bei hinreichend kleiner Potentialwallbreite steigt somit die Wahrscheinlichkeit für einen quantenmechanischen Tunnelprozess der Elektronen durch den Potentialwall in das Vakuum. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit die Stromdichte für eine „kalte“ Elektronenemission kann mit Hilfe der Fowler-Nordheim-Beziehung (FN28) angenähert werden, welche in vereinfachter Form folgende Gestalt annimmt:

$$j_s = A \frac{(\beta E)^2}{\Phi} \exp\left(-B \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E}\right) \quad (3.44)$$

Mit:  $A : 1,54 * 10^{-6} AeV/V^2$ ,  $B : 6,83 * 10^9 eV^{3/2}V/m$ ,  $E$ : makroskopische elektrische Feldstärke [V/m],  $\Phi$  : Elektronenaustrittsarbeit,  $\beta$  : Verstärkungsfaktor

Da die für eine signifikante Elektronenemission benötigten Feldstärken im Bereich um etwa  $10^{10}V/m$  liegen, werden als Kathoden häufig einzelne Spitzen mit möglichst geringen Krümmungsradien verwendet. Die dadurch entstehende Feldüberhöhung an der Emissionsspitze wird über den Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  mit dem äußeren (makroskopischen) angelegtem Feld  $E$  verknüpft.

### 3.4.2 Thermische Ionisation

Grundlage für die rein thermische Kontaktionisierung von Atomen an heißen Oberflächen bildet eine vereinfachte Form der Langmuir-Saha Gleichung. Sie beschreibt die Ionisierungswahrscheinlichkeit für im thermischen Gleichgewicht auf einer Oberfläche adsorbierter Teilchen.

$$P_{iTherm} = \frac{n_i}{n_i + n_0} = \left[1 + \frac{g_i}{g_0} e^{\left(\frac{\Phi - E_i}{kT}\right)}\right]^{-1} \quad (3.45)$$

Mit:  $n_i$  und  $n_0$  die Anzahl bzw.  $g_i/g_0$  die Rate der ionisierten und nicht ionisierten Teilchen,  $\Phi$  Elektronen Austrittsarbeit der Oberfläche,  $E_i$  Ionisierungsenergie der Teilchen,  $T$ : Oberflächentemperatur.

Im Bereich der Gassensorik und auch im Hinblick auf den experimentellen Teil dieser Arbeit sind hier vor allem die Wechselwirkungen von Gasmolekülen an halbleitenden Oberflächen von Interesse, so dass an Stelle der Austrittsarbeit und Ionisationsenergie der Vakuumabstand zum Fermi-Niveau der Oberfläche sowie die Energie des höchsten besetzten Energiezustandes (HOMO<sup>7</sup>) des Moleküls

---

<sup>7</sup>highest occupied molecular orbital

treten. Es können sowohl negative als auch positive Ionen erzeugt werden. Negative Ionen werden beim Elektronenübergang vom Fermi-niveau des Halbleiters in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO<sup>8</sup>) des Gasmoleküls generiert. Positive Ionen setzen einen Ladungsübergang vom HOMO Niveau des Gasmoleküls in das Fermi-niveau des Halbleiters voraus.

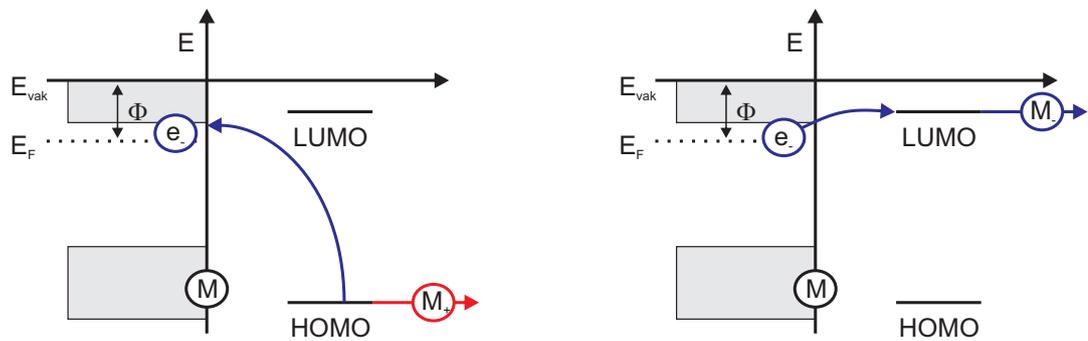


Abb. 3.16: Elektronenübergang bei der Oberflächenionisation adsorbierter Moleküle auf einer  $TiO_2$  Oberfläche.

<sup>8</sup>lowest unoccupied molecular orbital



# 4 Angewandte experimentelle und theoretische Methoden

## 4.1 Simulationsmethoden

### 4.1.1 Bandstrukturberechnung mit der Ebene Wellen Methode

Zur Berechnung der photonischen Bandstruktur (Dispersionsrelation) für 2D- und 3D photonische Kristalle wurde das frei erhältliche Softwarepaket MIT Photonic Bands (MPB)<sup>1</sup> benutzt. Die Photonische Bandstruktur liefert wichtige Informationen für das Transmissions- sowie Reflektionsverhalten der hergestellten Strukturen (vergl. Abschnitt 3.2) und ist ein wichtiger Bestandteil der Interpretation und Diskussion der experimentellen Messergebnisse. Die Bandstrukturberechnung mit MPB beruht auf der „Methode der Ebenen Wellen“ (**P**lane **W**ave **M**ethod (PWM) (JJ01)). Die Grundlage für die Ebene Wellen Methode bildet dabei die bereits in Abschnitt 3.1.1 hergeleitete Hauptgleichung für das magnetische Feld:

$$\begin{aligned}\nabla \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times H(\vec{r}, t) \right\} &= -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 H(\vec{r}, t)}{\partial^2 t} \\ &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 H(\vec{r}, t)}{\partial^2 t}\end{aligned}\tag{4.1}$$

sowie dem in Abschnitt 3.2.1.1 abgeleiteten Eigenwertproblems für das Elektrische Feld:

$$\Phi \vec{u}_{n,\vec{k}} = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{u}_{n,\vec{k}}\tag{4.2}$$

Zur Lösung des Eigenwertproblems und damit zur Lösung der Dispersionsrelation  $\omega(\vec{k})$  kann die gitterperiodische Funktion  $u_{n,\vec{k}}^H(\vec{r})$  in einer Fourier-Reihe entwickelt werden, so dass Gl. 4.2 in ein einfach zu lösendes Gleichungssystem zerfällt.

$$\vec{u}_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}\tag{4.3}$$

---

<sup>1</sup>URL: [http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT\\_Photonic\\_Bands](http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT_Photonic_Bands)

Wobei  $u_{\vec{G}}$  die Fourierkoeffizienten der Blochfunktion und  $\vec{G}$  einen Gittervektor darstellen. Obwohl sich eine ähnliche Eigenwertgleichung ebenso für das elektrische Feld aufstellen lassen würde, beschränkt man sich bei der Berechnung in der Praxis auf die Eigenwertgleichung des magnetischen Feldes, da der Operator  $\Phi$  in diesem Fall hermitisch ist. Das elektrische Feld kann anschließend einfach über die Beziehungen zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld aus dem magnetischen Feld bestimmt werden. Ein besonderer Vorteil der Eigenwertgleichungen für elektromagnetische Wellen in dielektrischen Medien ist dabei ihre Skalenfreiheit. Da im Gegensatz zu entsprechend analogen Eigenwertgleichungen für festkörperphysikalische bzw. quantenmechanische Potentiale keine der vorkommenden Naturkonstanten eine absolute Längenabhängigkeit besitzt, sind alle Lösungen für die elektromagnetischen Eigenwertgleichungen in beliebiger Größenordnung proportional zur Struktur skalierbar. Aus praktischen Gründen werden im Folgenden (wie auch üblich) alle Frequenzangaben bezüglich photonischer Kristall-Strukturen in zur Gitterkonstante normierten einheitslosen Größen angegeben.

### 4.1.2 Physikalische Simulationen mit der Finiten Elemente Methode (FEM)

Neben den über die Ebene Welle Methode berechneten Bandstrukturen wurde die kommerzielle Software „Comsol Multiphysics“<sup>2</sup> sowohl für die Simulation von optischen Eigenschaften größerer Modelle, als auch für Berechnungen für Abschätzungen und zur Diskussion von elektrischen und thermischen Eigenschaften der hergestellten Strukturen verwendet. Comsol Multiphysics basiert auf der Finiten Elemente Methode (FEM) bei der das zu berechnende Modell in einem Netz diskretisiert wird, so dass anhand der vorgegebenen physikalischen Randbedingungen ein System gekoppelter Differenzialgleichungen entsteht, das es zu lösen gilt (Bat02). Durch die Flexibilität der Gestaltung und Kopplung der unterschiedlichen Randbedingungen ist es möglich, verschiedene physikalische Prozesse gekoppelt zu berechnen.

Die Methode der Finiten Elemente (FEM) ist ein allgemeines Lösungs-/ Simulationsverfahren für physikalische Modelle aus verschiedenen Bereichen (Kno91). Die Vorgehensweise ist bei den verschiedenen zu lösenden physikalischen Problemen ähnlich. Zunächst wird das zu berechnende Modell bzw. der Körper in geeigneter Form diskretisiert. Für die einzelnen diskreten Punkte (Nodes) des Modells können separate Gleichungen nach den physikalischen Gesetzmäßigkeiten des betrachteten Anwendungsbereiches aufgestellt werden. Die Gleichungen der einzel-

---

<sup>2</sup>URL: <http://www.comsol.com>

nen Nodes können anschließend zu einem gesamten gekoppeltem Gleichungssystem für das komplette Modell zusammengefasst werden und computergestützt mit mathematischen Mitteln unter Berücksichtigung zusätzlicher eventueller Randbedingungen gelöst werden. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes bei entsprechend komplexen Modellen, begann die Forschung zur Finiten-Elemente-Methode vor allem ab den frühen 60er Jahren mit der Entwicklung der Computer. In den Anfängen wurde die FE-Methode hauptsächlich im ingenieurwissenschaftlichen Bereich für strukturmechanische Berechnungen verwendet, welche auch heute noch in der Industrie eines der Haupteinsatzfelder darstellen. Da das Prinzip aber auf beliebige, auf Basis von Differentialgleichungen beschreibbare, physikalische Bereiche anwendbar ist, werden FE-Berechnungen heutzutage mit dem Aufkommen leistungsfähigerer Computer in vielen anderen Bereichen wie z.B. der Fluidik, Akustik, Festkörperphysik, Wärmeübertragung und dem Elektromagnetismus genutzt.

## 4.2 Herstellung von makroporösem Silizium

*Silizium ist das Material der modernen Elektronik, welches aus der Halbleiterindustrie nicht mehr wegzudenken ist. Aufgrund der starken Verwendung in den letzten Jahren und der immer weiter steigenden Materialanforderungen bei der Entwicklung von leistungsfähigen elektronischen Bauteilen auf Siliziumbasis gehört Silizium auch zu den Materialien, deren Eigenschaften am weitesten erforscht sind und welches in reinster Form herzustellen ist. Für die verschiedenen Verwendungszwecke sind auch seit langem viele verschiedene Bearbeitungs- und Strukturierungsmöglichkeiten für Silizium bekannt. Neben klassischen nasschemischen Ätzverfahren mit isotrop oder anisotrop wirkenden Ätzlösungen sind auch mehrere trockenchemische Ätzverfahren wie z.B. das Reaktive Ionenätzen (RIE) oder das Ionenstrahlätzen (IBE) weit verbreitete und industriell genutzte Bearbeitungsmöglichkeiten.*

### 4.2.1 Nasschemisches Ätzen von Silizium

#### 4.2.1.1 Lösen von Silizium in alkalischen Laugen

Silizium lässt sich mit Alkalilaugen wie z.B. KOH, LiOH oder NaOH direkt im nasschemischen Verfahren ätzen, wobei die Ätzreaktion von den Hydroxylionen der Lösungen ausgelöst wird (Hil99).



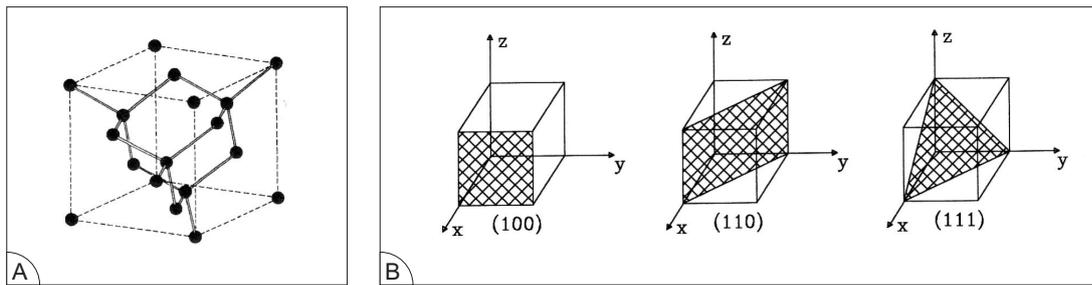


Abb. 4.1: **A:** Kristallstruktur des Siliziums (Diamantstruktur). **B:** Die verschiedenen Kristallebenen und ihre Bezeichnungen (Millersche Indizes) (Hil99)

Aufgrund der höheren Bindungszahl der Siliziumatome in den (111) Ebenen lassen sich die Atome in den (100) sowie (110) Ebenen deutlich einfacher lösen, so dass diese Ätzlösungen anisotrop wirken. Die Ätzraten steigen mit der Temperatur der Lösungen und liegen in etwa bei  $0,1-1\mu\text{m}/\text{h}$  in der (111)-Ebene,  $8-50\mu\text{m}/\text{h}$  in der (100)-Ebene sowie  $15-60\mu\text{m}/\text{h}$  in der (110)-Ebene (Sei90). So lassen sich mit Alkalilaugen mit entsprechenden Masken z.B. V-förmige Gräben und invertierte Pyramiden in (100)-Siliziumwafer, sowie bei einem nicht zu hohen Seitenverhältnis<sup>3</sup> näherungsweise senkrechte Gräben und Löcher in (110)-Silizium ätzen (Vergl. Abbildung 4.2. Der Unterschied von zwei Größenordnungen zwischen den Ätzraten reicht jedoch nicht aus, um z.B. bei hohen gewünschten Aspektverhältnissen Gräben mit näherungsweise konstanter Breite zu ätzen.

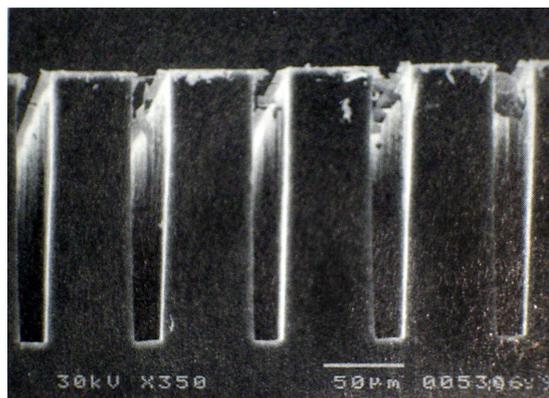


Abb. 4.2: Anisotrop geätzte Gräben in (110) Silizium (Hil99)

<sup>3</sup>Als Seitenverhältnis wird hier das Verhältnis zwischen der Ätztiefe und der Breite/dem Durchmesser der zu ätzenden Gräben/Poren bezeichnet

### 4.2.1.2 Photoelektrochemisches Ätzen von Silizium in Flusssäure

Bei dem Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt kommt es zu einem Angleich der elektrochemischen Potentiale an der Grenzfläche und somit zur Bildung einer elektrolytischen Doppelschicht auf der Elektrolyt-Seite, sowie der Entstehung einer Raumladungszone durch ionisierte Donator-/Akzeptoratome im Halbleiter. Abb. 4.3(B,C) zeigt die Bandverbiegung an den Grenzschichten für n- sowie p-dotiertes Silizium. Bei verhältnismäßig niedrigen Dotierungen<sup>4</sup> ist die Ladungsträgerdichte im Halbleiter wesentlich geringer als im Elektrolyten, so dass sich die Raumladungszone im Halbleiter über wenige  $\mu\text{m}$  erstreckt, während die elektrolytische Doppelschicht sich nur über wenige nm erstreckt.

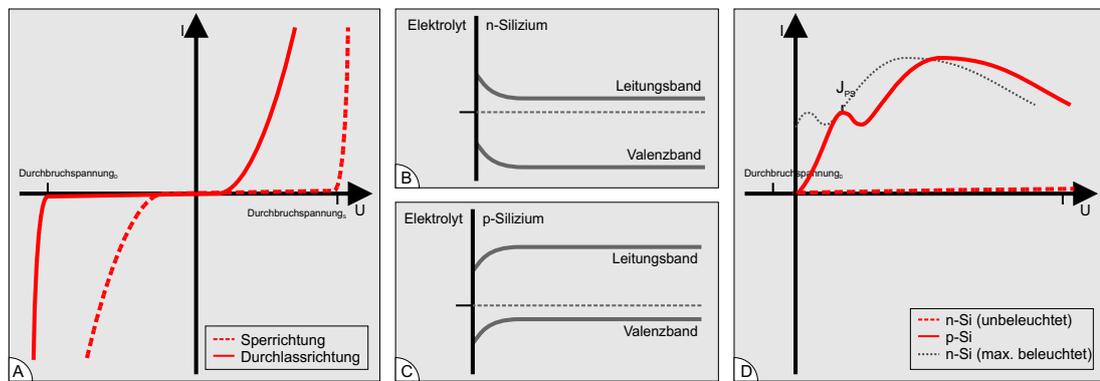


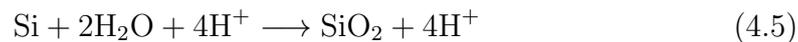
Abb. 4.3: **A:** Typische Diodenkennlinien für in Durchlass- sowie Sperrichtung gepolte Dioden. **B,C:** Bandverbiegung in n- und p-dotiertem Silizium durch den Potentialangleich an der Elektrolyt-Halbleiter Grenzfläche. **D:** Kennlinien von anodischem p- sowie n-Si in HF-Elektrolyten (Nach (Leh02))

Unter Vernachlässigung der Reaktionen an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzschicht, lässt sich die Strom-Spannungskennlinie näherungsweise mit der charakteristischen Kennlinie einer Schottky-Diode vergleichen (Abb. 4.3A). Bei anodischer Polung verhält sich p-Si dabei wie eine in Durchlassrichtung gepolte Diode, während n-Si einer in Sperrichtung gepolten Diode gleicht. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silizium-Membranen wurden aus n-dotiertem Silizium hergestellt. Elektronen sind demnach Majoritätsladungsträger und Löcher Minoritätsladungsträger. Für das Lösen von anodisch gepoltem Silizium an der Halbleiter-Elektrolyt Grenzschicht ist jedoch die Existenz von Löchern erforderlich (Leh02). Beim photoelektrochemischen Ätzen wird das Silizium daher von der Rückseite (also der dem Elektrolyten abgewandten Seite) zusätzlich beleuchtet,

<sup>4</sup> $10^{15} - 10^{16} \text{cm}^{-3}$

um durch Absorption der Photonen Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Die erzeugten Elektronen werden durch die anodische Polung direkt 'abgesaugt', während die Löcher durch den Halbleiter diffundieren und somit zur Grenzschicht gelangen können. Durch die Erzeugung von Löchern im beleuchteten n-Silizium wird zudem die Strom-Spannungskennlinie verschoben, so dass sie im Fall maximaler Beleuchtung die Form der Kennlinie für p-dotiertes Silizium annimmt, welche allerdings um die Differenz der Quasiferminiveaus verschoben ist (Abb. 4.3D). Durch die Beleuchtung von n-dotiertem Silizium gewinnt man zusätzlich einen frei regelbaren Freiheitsgrad für den Ätzprozess, da die Stromdichte am Halbleiter-Elektrolyt-Übergang somit unabhängig von der angelegten Spannung über die Beleuchtungsintensität geregelt werden kann. Abb 4.4 zeigt den Aufbau zum photoelektrochemischen Ätzen nach (Leh02), wie er in dieser Arbeit zur Herstellung der verwendeten Proben genutzt wurde.

In fluorfreien sauren Elektrolyten führt der anodische Betrieb von n-Silizium zu einer Oxidation der Siliziumoberfläche am Elektrolytkontakt. Für die Oxidation eines Siliziumatoms werden dabei vier Löcher ( $H^+$ ) aus dem Halbleiter benötigt.



Da die Oxidschicht eine passivierende Wirkung hat, endet die anodische Oxidation jedoch nach der Ausbildung einer dünnen Oxidschicht an der Oberfläche. In fluorhaltigen sauren Elektrolyten kann das Silizium jedoch vollständig gelöst werden. Man unterscheidet dabei zwischen der divalenten und der tetravalenten Auflösung des Siliziums. Im Bereich niedriger anodischer Ströme kann das Silizium direkt divalent gelöst werden, wobei pro gelöstem Siliziumatom zwei Elementarladungen fließen. Die netto-Reaktion für die divalente Lösung von Silizium lautet nach (Sch04):



Im Bereich hoher anodischer Ströme wird das Silizium indirekt gelöst und es kommt bei der tetravalenten Lösung zum Austausch von vier Ladungen pro Si-Atom. Dabei findet ebenso wie in fluorfreien Elektrolyten zuerst eine anodische Oxidation statt (4.5). Das gebildete Siliziumdioxid wird in fluorhaltigen Säuren jedoch direkt stromlos aufgelöst:

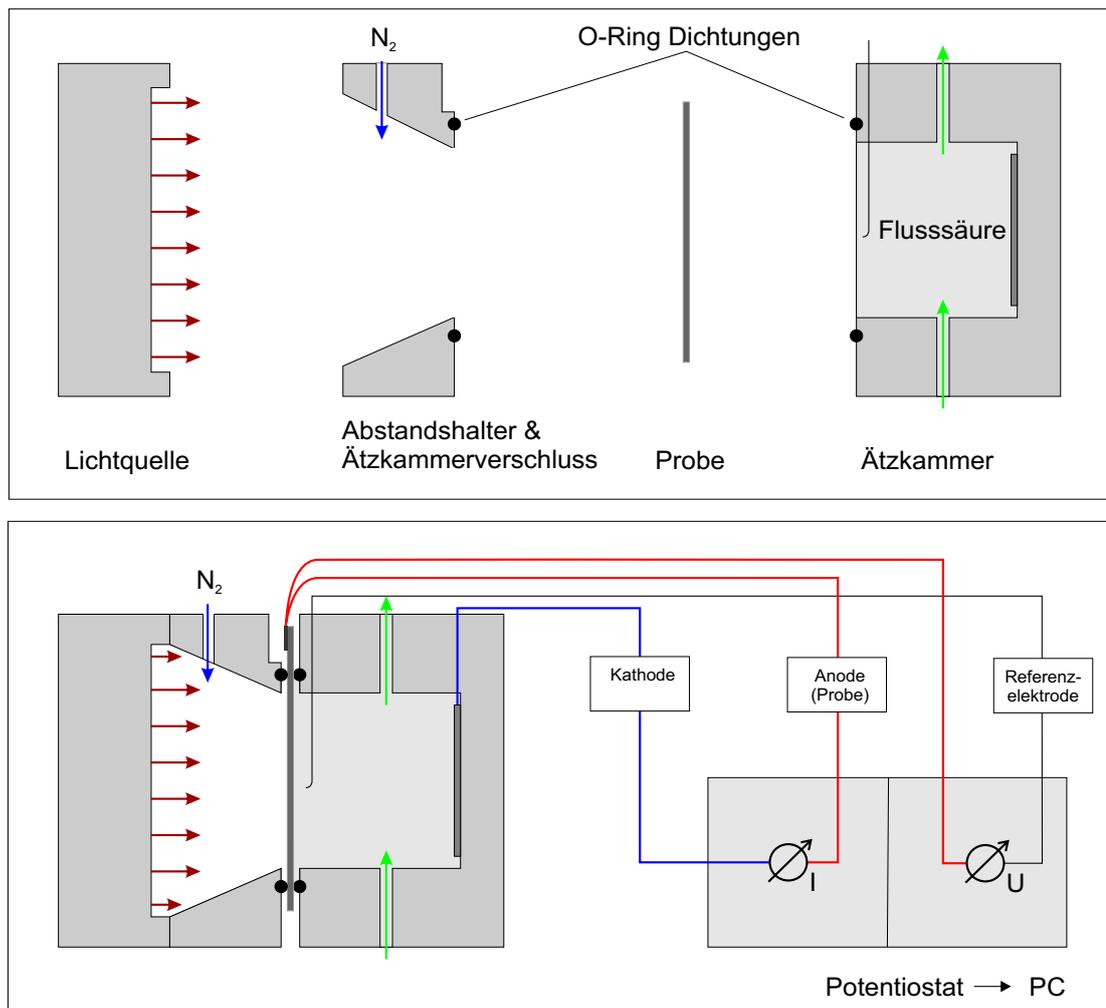
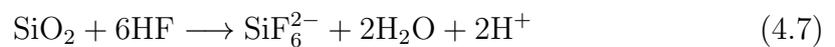
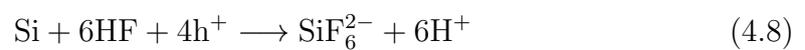


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau der Ätzzelle zur Herstellung 2D-Photonischer Kristalle aus makroporösem Silizium



4.5 und 4.7 lassen sich zusammenfassen, sodass sich für die Reaktionsgleichung der tetravalenten Auflösung folgendes ergibt:



Der Übergang von der divalenten zur tetravalenten Lösung ist in der Strom-/

Spannungs-Kennlinie als lokales Maximum  $J_{PS}$  der Stromdichte zu sehen. Unterhalb dieser kritischen Stromdichte wird das anodische Silizium in Flusssäure divalent und oberhalb tetravalent gelöst.

## 4.2.2 Entstehung von Makroporen in n-Silizium

Im Bereich der tetravalenten Lösung, bei dem sich zunächst eine Oxidschicht auf dem Silizium entwickelt, die dann zeitgleich vom HF-Elektrolyten gelöst wird, ist eine Elektropolitur der Siliziumoberfläche zu beobachten. Das liegt daran, dass der Stromfluss oberhalb von  $J_{PS}$  nicht durch die Zufuhr von Löchern im Halbleiter, sondern durch den chemischen Auflösungsprozess und somit elektrolytseitig beschränkt wird. Dies führt ab einer gewissen Oxidstärke zu einem Gleichgewicht der **Oxidbildung** und **-auflösung**. Von der Oberfläche hervorstehende Oxidbereiche werden dabei schneller geätzt, als innenliegende Bereiche, so dass es zu einer Glättung der Oxidoberfläche kommt. Beim photoelektrochemischen Ätzen von n-Si ist es möglich, den Ätzprozess über die Beleuchtungsstärke bei jedem beliebigen Punkt unterhalb der Kennlinie aus 4.3D zu betreiben. So kann auch im Spannungsbereich von

$$U_{\text{Durch}} > U > U_{PS} \quad (4.9)$$

ein Stromfluss unterhalb von  $J_{PS}$  eingehalten werden. In diesem Strom-/ Spannungsbereich ist auch eine stabile Ausbildung von Makroporen<sup>5</sup> im beleuchteten n-Si zu beobachten (Leh02). Der Grund dafür ist die in Abb. 4.2.1.2 beschriebene Raumladungszone an der Si-Elektrolyt Grenzfläche. Die Raumladungszone hat eine definierte Breite  $\lambda_{RZ}$  und folgt somit der Siliziumoberfläche. Die Breite der Raumladungszone ist abhängig von der Dotierung und von der Geometrie der Oberfläche und kann durch das Lösen der Poisson-Gleichung für verschiedene Geometrien bestimmt werden. An einer planen Siliziumoberfläche erhält man nach (Weh03):

$$\lambda_{RZ} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{Si}\epsilon_0(U + \Phi_{SC})}{qN_D}} \quad (4.10)$$

Die Breite der Raumladungszone begrenzt den minimalen Porenabstand  $W$  bei

---

<sup>5</sup>Porendurchmesser  $D_P > 50nm$ .

dem ein stabiles Makroporenwachstum zu beobachten ist ( $W \geq 2\lambda_{RZ}$ ). Es kommt durch den Ätzprozess zunächst zur Entstehung zufälliger Unebenheiten an der Oberfläche, welche in ein stabiles Porenwachstum übergehen können.

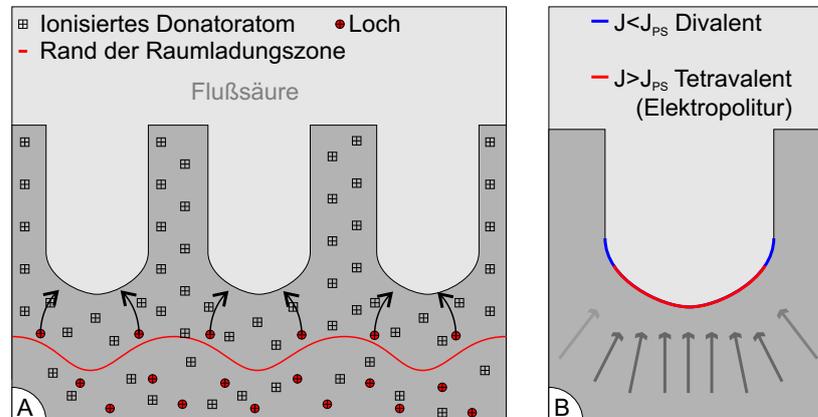


Abb. 4.5: Mechanismen zu der Bildung von Makroporen in n-Silizium. **A:** Durch die Form der Raumladungszone werden die rückseitig erzeugten Löcher auf die Porenböden 'fokussiert' und gelangen nicht in die Porenzwischenräume. **B:** Am untersten Bereich des Porenbodens findet aufgrund der hohen Löcherdichte Elektropolitur statt, während der äußere Rand der Porenböden divalent aufgelöst wird.

In Abb. 4.5 ist der Verlauf der Raumladungszone (RLZ), sowie die Verteilung der Löcher und ionisierter Donatoratome an der Oberfläche einer n-Si Anode, an welcher sich bereits Poren gebildet haben, skizziert. Durch die Krümmung der Oberfläche der zylindrischen Porenninnenwände ist die Breite der Raumladungszone dort geringer als an planen Oberflächen. Am Porenboden nimmt die Breite der Raumladungszone durch die stark gekrümmte Oberfläche nochmals weiter ab, so dass durch die entstehende Feldverteilung die Löcher, die von der beleuchteten Seite (unterer Bildrand) zur Grenzschicht diffundieren, stets auf die Porenböden geleitet werden, wo sie zur Oxidation des Siliziums am Porenboden dienen. Die Stromdichte ist auf der Bodenrundung der Poren inhomogen, so dass es durch  $J > J_{PS}$  zur Elektropolitur des Porenbodens kommt, während der äußere Bereich des Porenbodens divalent gelöst wird ( $J < J_{PS}$ ). Die weiter oben liegenden Porenninnenwände werden durch den Feldverlauf innerhalb der Raumladungszone von den Löchern isoliert und können nicht weiter gelöst werden.

Der Löcherfluss zu den Porenböden ist direkt proportional zur Beleuchtungsstärke. Da das Tiefenwachstum am Porenboden nicht durch den Löcherfluss, sondern durch die Oxid-Auflösegeschwindigkeit der Flussäure beschränkt wird, kann über die Beleuchtungsstärke so der Durchmesser der zu ätzenden Poren reguliert wer-

den. Eine Erhöhung der Löcherkonzentration/Beleuchtungsstärke führt zur Ausweitung der Zone der Elektropolitur am Porenboden und somit zur Aufweitung des Porendurchmessers.

#### 4.2.2.1 Erzeugung von geordneten Makroporenarrays

Das Wachstum von Makroporen in Silizium folgt aufgrund des Verlaufes der Raumladungszone zwischen benachbarten Poren zwar einer gewissen Nahordnung, eine Fernordnung, welche für die geforderte strenge Periodizität eines Photonischen Kristalles nötig ist, existiert jedoch nicht. Durch eine künstliche Erzeugung geeigneter geordneter Nukleationskeime an der Siliziumoberfläche, ist es jedoch möglich, dass Porenwachstum gezielt an definierten Positionen einzuleiten. Dazu werden mit einer anisotropen Ätzlösung (Vgl. Abschnitt 4.2.1.1) Keime (Pits) in Form von invertierten Pyramiden in die (100)-Siliziumoberfläche geätzt.

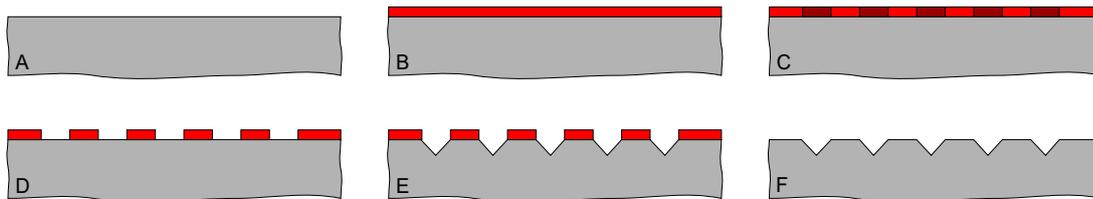


Abb. 4.6: Teilschritte zur Vorstrukturierung der Siliziumoberfläche mit anisotrop geätzten Keimen für die Makroporenbildung

Die Struktur der benötigten Pits muss durch eine entsprechende Oberflächenmaske vorgegeben werden. Dazu wird der Siliziumwafer zunächst mit Fotolack beschichtet (Abb. 4.6 A,B). Per Photolithographie wird anschließend eine am Computer erzeugte Maske belichtet, entwickelt (Abb. 4.6C) und in Kalilauge auf die Siliziumoberfläche übertragen (Abb. 4.6 E). Neben periodisch geordneten trigonalen oder kubischen Porenanordnungen können durch gezieltes Auslassen bestimmter Keime zusätzlich Punkt- oder Liniendefekte für die Erzeugung resonanter Strukturen oder photonischer Wellenleiter hergestellt werden (Kra02; Bir00). Ebenso ist es möglich, schmale durchgehende Gräben (trenches) zu ätzen, um z.B. komplette Bereiche herauszulösen (Abb. 4.7 ). Durch die lithografische Vorstrukturierung, können Makroporen mit einer Wanddicke von etwa bis zur zehnfachen Breite der Raumladungszone hergestellt werden. Eine zu große Wanddicke der Poren führt jedoch zur Diffusion von Löchern in den Bereich der Porenwände, was zu einem Wachstum wilder Poren führt. Die Dotierung muss also entsprechend der gewünschten Gitterkonstante und Porösität angepasst werden (Vgl.

Gl. 4.10). Hohe Dotierkonzentrationen, welche für die Herstellung von möglichst kleinen Porenabständen nötig wären, limitieren allerdings gleichzeitig die Diffusionslänge der rückseitig erzeugten Löcher. Bei maximalen Dotierkonzentrationen gelangt man zu einer praktischen Grenze der Strukturgrößen für geordnete Makroporen in Silizium bei Gitterkonstanten von etwa 500nm.

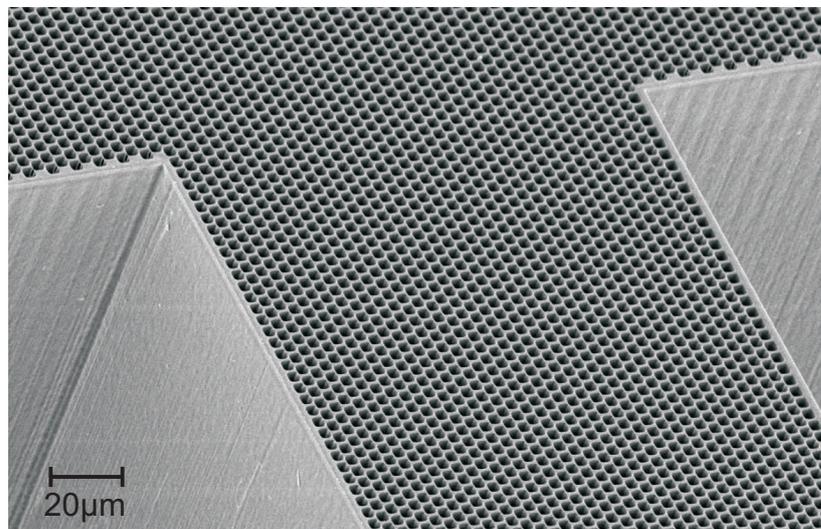
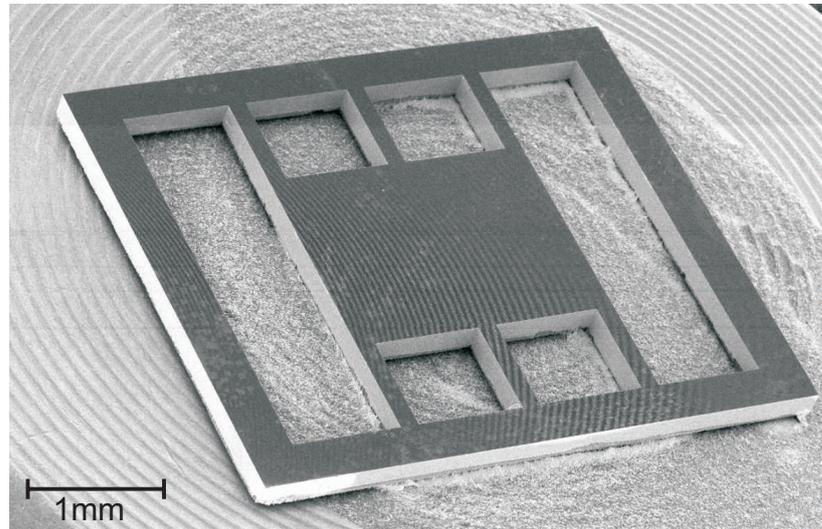


Abb. 4.7: REM Aufnahme einer fertig geätzten Membran aus makroporösem n-Typ Silizium. Zusätzlich zu den KOH Pits für einzelne Poren wurden Trenches durch eine entsprechende Lithographie definiert. Dadurch konnte die Membran schon während des Ätzprozesses vereinzelt werden.

### 4.3 Optische Charakterisierung der hergestellten Proben im mittleren Infrarotbereich

Die optischen Messungen im mittleren Infrarotbereich wurden an einem Bruker IFS66 Fourier Transform Infrarot (FTIR) Spektrometer durchgeführt. Mit Hilfe eines direkt an das FTIR Spektrometer gekoppelten Infrarot Mikroskops (Bruker Hyperion 2000) ist es möglich, Transmissions- und Reflektionsspektren an Proben mit hoher Ortsauflösung im Bereich  $<0.1\text{mm}$  aufzunehmen.

Für die Aufnahme von Reflektions und Transmissionspektren ist im Spektrometer ein Global IR Emitter installiert. Um das Emissionsspektrum von emittierenden Proben messen zu können, wurde das Spektrometer mit einem zusätzlichen fokussierendem externen Eingangsport (Ext. 2) ausgerüstet. Da sich sowohl die Ortsauflösung also auch die Kontrollmöglichkeiten des genauen Messfeldes für die zu untersuchenden Proben als unzureichend herausgestellt haben, wurde der Strahlengang entsprechend umkonfiguriert, so dass die Strahlung emittierender Proben über das Infrarot Mikroskop in das Interferometer eingekoppelt werden kann. Der Strahlengang für die Messung von Emittieren über das Hyperion 2000 mit externem Detektor am externen „Eingangsport“ 2 ist in Abbildung 4.8 dargestellt (Eine Messung an den Detektorpositionen D1 sowie D2 ist für Emissionsmessungen über das Mikroskop nicht konfigurierbar).

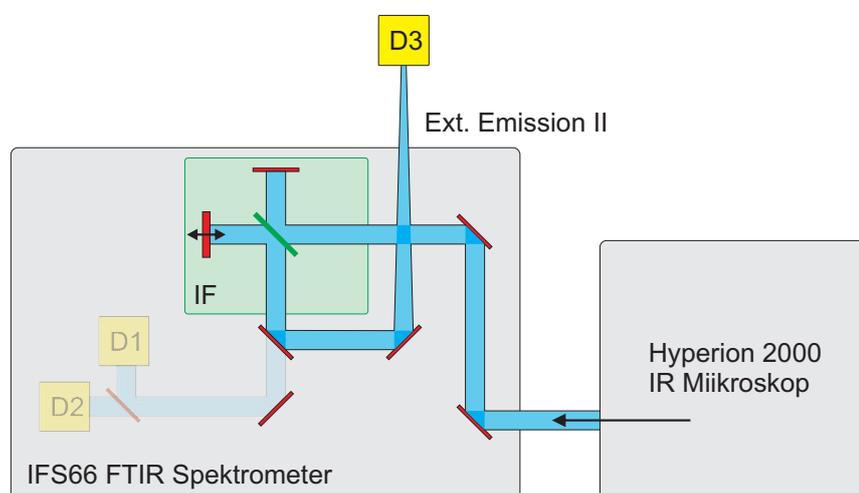


Abb. 4.8: Schematische Skizze der Strahlenführung des für die optischen IR-Messungen verwendeten Bruker IFS66 FTIR Spektrometers. Um das Emitterspektrum von emittierenden Proben über das Hyperion IR Mikroskop einkoppeln zu können, wurde der Strahlengang wie dargestellt mit einem externen MCT Detektor (D2) modifiziert (D1,D2): Standardmäßig verbauter MCT sowie DTGS Detektor).

# 5 Ergebnisse & Diskussion

## 5.1 Thermische Emissionseigenschaften von 2D & 3D makroporösem Silizium im mittleren Infrarotbereich

*Die grundlegende Motivation zur Untersuchung der thermischen Emissionseigenschaften von 2D und 3D periodisch strukturiertem Silizium im mittleren Infrarotbereich liegt bei den in Abschnitt 3.2 dargestellten, in einem hohem Maß modellierbaren, Dispersionseigenschaften dieser Strukturen. So eröffnen resonante Frequenzbereiche mit zum Beispiel extrem hohen Zustandsdichten, bei gegebenenfalls gleichzeitiger starker Richtungsabhängigkeit, entsprechende Möglichkeiten für eine einstellbare selektive Emission der Proben in diesen Frequenzbereichen. Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse von Emissionsmessungen im mittleren Infrarotbereich an den hergestellten Proben dargestellt und diskutiert.*

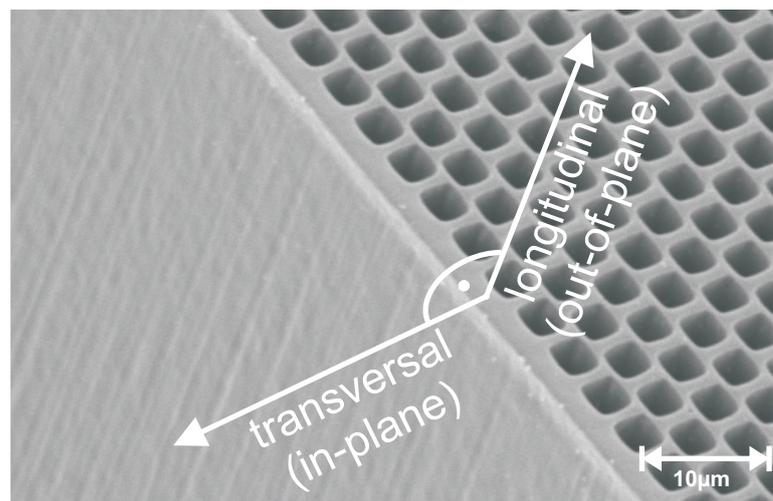


Abb. 5.1: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme der Oberfläche und Seitenkannte eines 2D Photonischen Si-Kristalls. Zur Veranschaulichung sind die gemessenen Emissionsrichtungen longitudinal und transversal zu den Poren skizziert.

### 5.1.1 Thermische Emission von 2D photonischen Kristallen aus Silizium

Die Thermische Emission elektromagnetischer Strahlung im mittleren Infrarotbereich (ca. 2-10 $\mu\text{m}$ ) wird sowohl von der Oberfläche der hergestellten Siliziumstrukturen parallel zu den geätzten Poren, als auch von den Seitenflächen senkrecht zu den Poren untersucht.

#### 5.1.1.1 Emission senkrecht zu den Kristallporen (in-plane)

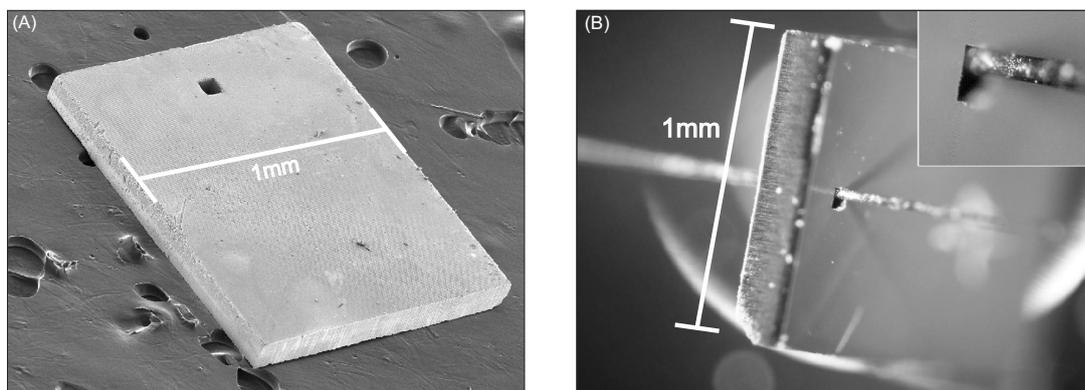


Abb. 5.2: **A:** Rasterelektronenmikroskop Aufnahme von einer 1,3x1,0mm<sup>2</sup> großen 2D Photonischer Kristall Silizium-Membran mit einem 100x100 $\mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt zur Durchführung eines Wolfram Heizdrahtes. **B:** Aufnahme mit dem Optischen Mikroskop: Ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 50 $\mu\text{m}$  wurde als lokaler Heizer in die 2D Photonische-Kristall-Membran eingeführt.

Um die Auswirkungen der photonischen Bandstruktur auf einen breitbandigen Emitter innerhalb eines Photonischen Kristalls zu untersuchen, wurde zunächst eine Probe mit einem „eingeführten“ Emitter präpariert. Als Emitter dient ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von  $d=50\mu\text{m}$ , der direkt elektrisch durch Ohmsche Verluste geheizt wird. Zur Durchführung des Heizers parallel zu den Poren durch den Kristall wurden lithografisch Trenngräben zusammen mit den Porenpositionen definiert (Siehe auch Abschnitt 4.2.2.1). Zusätzlich zur direkten Vereinzelung der Proben in 1,3x1,0mm<sup>2</sup> große Stücke wurde mit dieser Technik ein 100 $\mu\text{m}$  x 100 $\mu\text{m}$  großer Ausschnitt in Nähe des Probenrandes geätzt, durch den der Heizdraht hindurchgeführt werden kann. Abbildung 5.2 zeigt Mikroskopaufnahmen der hergestellten Proben mit und ohne durchgeführten Heizer.

Das Emissionsspektrum wurde mit dem Bruker IFS66 FTIR von der Seitenfläche des Kristalls senkrecht zu den Poren gemessen. Als Referenz wurde analog zur

Photonischen Kristall-Probe eine unstrukturierte Bulk-Silizium Probe mit durchgeführtem Heizer vermessen. Die Messungen wurden jeweils bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, wobei das Spektrum der strukturierten Probe auf das der unstrukturierten Probe normiert wurde. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse der 2D-In-Plane Emissionsmessungen. Im Bereich von von  $1250\text{cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist eine um etwa 20% reduzierte Emissivität für die strukturierte Probe zu beobachten. Der Vergleich mit der berechneten photonischen Bandstruktur zeigt, dass der spektrale Bereich der reduzierten Emission mit einer Bandlücke für H-polarisierte Wellen zwischen  $0,24$  und  $0,4$   $a\text{ cm}^{-1}$  übereinstimmt.

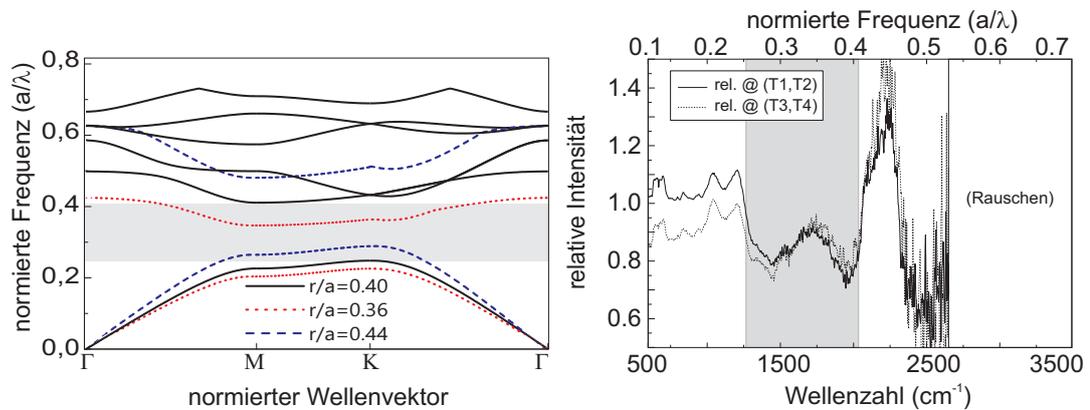


Abb. 5.3: Thermische Emissionsmessung an einem lokal erhitzten 2D Photonischen Kristall in der Kristallebene senkrecht zu den Poren. **A**: Berechnete Bandstruktur für einen trigonalen 2D photonischen Kristall mit  $r/a = 0,4$ . **B**: Gemessene normalisierte Emissionsspektren in Richtung der Kristallebene für zwei unterschiedliche Emittertemperaturen

Die hohe Ortsauflösung des Hyperion 2000 IR Mikroskops ermöglicht Reflektions- sowie Transmissionsmessungen an den Seitenflächen der nur etwa  $400\mu\text{m}$  dicken Proben. Dadurch kann die spektrale Lage und ebenso die Güte der photonischen Bandlücken im Vergleich zur Theorie (Simulation) überprüft werden. Durch die Modifikation der Strahlumkehrung im FTIR-Spektrometer (vgl. Abbildung 4.8) war es möglich, die thermische Emission von unter dem Mikroskop beheizten Proben mit der gleichen Ortsauflösung zu messen.

In Abbildung 5.4 ist die gemessene relative Emissivität von den Seitenflächen zweier 2D photonischer Kristalle mit unterschiedlichen Gitterkonstanten dargestellt. Zur Emissionsmessung werden die Proben dabei über eine beheizte Probenauflage erwärmt. Als Referenz für die relative Emissivität wurde unstrukturiertes Bulk Silizium unter gleichen Bedingungen gemessen.

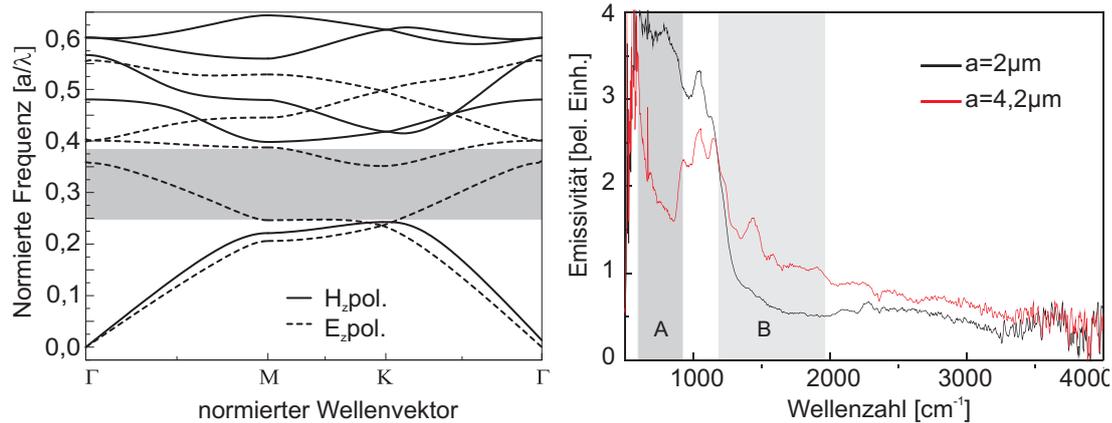


Abb. 5.4: **Links:** Berechnete 2D-Photonische Bandstruktur. Der graue Bereich markiert die erste Bandlücke für  $H_z$  polarisierte Wellen. **Rechts:** In-Plane (senkrecht zu den Kristallporen) Emissivitätsmessung von den Seitenfläche von 2D photonischen Si Kristallen mit Gitterkonstanten von  $a_1 = 2\mu m$  (schwarze Kurve) sowie  $a_2 = 4,2\mu m$  (rote Kurve).

Im Vergleich ist ein deutlicher Einbruch in der spektralen Emissivität im Bereich von  $600\text{cm}^{-1}$  -  $950\text{cm}^{-1}$  für die Probe mit einer Gitterkonstanten von  $a=4,2\mu m$  bzw. von  $1250\text{cm}^{-1}$  -  $2000\text{cm}^{-1}$  für die Probe mit  $a=2\mu m$  zu beobachten. Die spektrale Lage und Breite der Emissionseinbrüche sind in Übereinstimmung mit der ersten Bandlücke der berechneten photonischen Bandstruktur. Es fällt jedoch auf, dass die Emission innerhalb der Bandlücke nicht vollständig unterdrückt wird, sondern nur auf etwa 50% der Intensität abfällt. Mögliche Gründe dafür werden in Abschnitt 5.1.3.1 ausführlicher diskutiert.

### 5.1.1.2 Emission parallel zu den Kristallporen (out-of-plane)

Die thermische Emission longitudinal zu den Kristallporen (out-of-plane) wurde zunächst bei resistiver Heizung direkt über den externen Emissionsport des Bruker IFS/66 gemessen. Als Referenz für die Emission der strukturierten Siliziummembranen wurden ungeätzte Bulk-Siliziumstücke vom jeweils identischen Wafermaterial gemessen.

Abbildung 5.5 zeigt die Emissionsspektren von einer 2D Membran mit einer Gitterkonstante von  $a=2\mu m$  bei trigonaler Porenanordnung im Vergleich zur entsprechenden Referenz bei verschiedenen Emissionstemperaturen. Zunächst wurde die Referenzprobe bei verschiedenen Emissionstemperaturen bis zu ca. 921K gemessen. Bei der anschließenden Messung der strukturierten Proben wurde die Temperatur über den elektrischen Heizstrom jeweils so eingestellt, dass im Bereich um  $1000\text{cm}^{-1}$  die gleiche spektrale Leistungsdichte wie beim entsprechenden Referenz

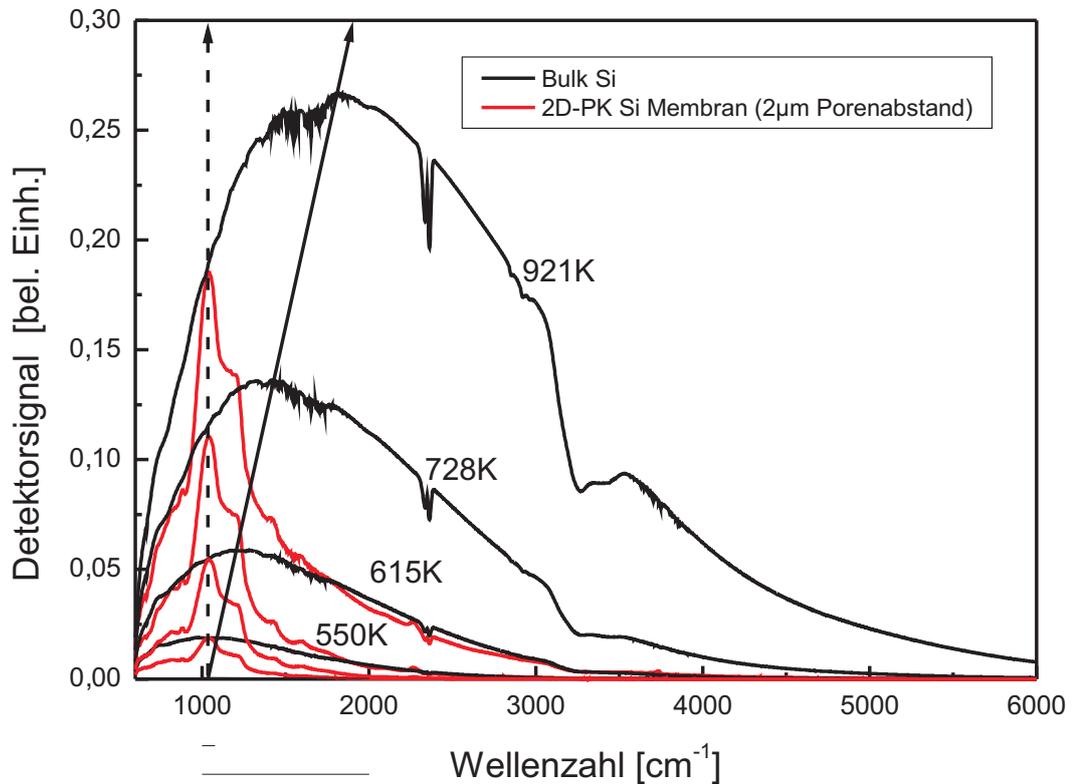


Abb. 5.5: Thermisches Emissionsspektrum von 2D photonischen Kristall-Membranen im Vergleich zu unstrukturiertem Bulk-Silizium. Die Emissionsmessung erfolgte longitudinal zu den Porenachsen (out-of-plane) bei verschiedenen Probertemperaturen. (Die angegebenen Temperaturen der Referenzprobe wurden unter der Annahme eines linearen Detektorverhaltens und idealer Planckverteilung des Emissionsspektrums näherungsweise über das Wiensche Verschiebungsgesetz (Wie93) ermittelt).

renzspektrum erreicht wird. Diese Vorgehensweise war nötig, da es beim verwendeten Aufbau und Heizmechanismus nicht möglich war, die absolute Temperatur der Proben exakt zu ermitteln. Während die Referenzprobe ein sehr breitbandiges Spektrum aufweist, welches im untersuchten Spektralbereich dem eines Schwarzen Strahlers nahe kommt, zeigt die strukturierte Probe im Frequenzbereich um  $1000\text{cm}^{-1}$  ein stark selektives Emissionsmaximum. Die schmalbandige Form des Emissionsmaximums der strukturierten Probe führt zudem dazu, dass sich dessen spektrale Lage bei steigenden Emittertemperaturen nicht signifikant verschiebt. Bei der Referenzprobe ist dagegen analog zum Maximum der Planck-Verteilung

eines schwarzen- bzw. breitbandigen Emitters eine stetige spektrale Verschiebung zu höheren Frequenzen bei steigender Proben­temperatur zu beobachten, so dass die Substrattemperatur unter Annahme einer homogenen Emissivität des unstrukturierten Substrates (RRM<sup>+</sup>03) näherungsweise über das Wiensche Verschiebungsgesetz (Wie93) ermittelt werden konnte.

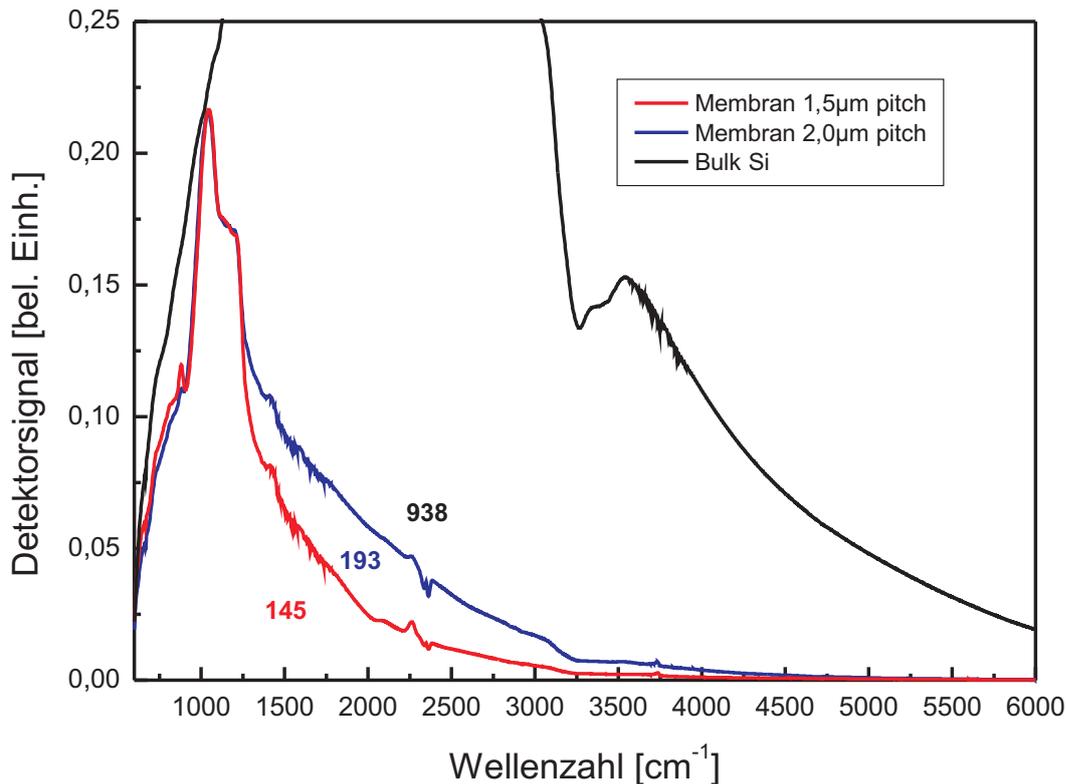


Abb. 5.6: Emissionsspektren (longitudinal) für 2D Photonische Kristalle mit verschiedenen Gitterkonstanten im Vergleich zu unstrukturiertem Bulk-Silizium. Gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen für eine jeweils gleiche spektrale Leistungsdichten um  $1000\text{cm}^{-1}$ . Die Zahlen innerhalb der Emissionsspektren zeigen die jeweils über den angezeigten Frequenzbereich integrierte spektrale Leistungsdichte der jeweiligen Spektren.

Um den Ursprung des selektiven Emissionsmaximums genauer zu untersuchen, wurden anschließend strukturierte Proben mit unterschiedlichen Gitterkonstanten vermessen. Gemäß der Skalierbarkeit der Maxwell-Gleichungen, ist bei einer Änderung der Gitterkonstante des photonischen Kristalls eine proportionale Skalierung der Bandstruktur und somit der durch die Bandstruktur hervorgerufenen

Effekte zu erwarten. Wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist, sind in den Spektren der strukturierten Proben mit Gitterkonstanten von  $a = 1,5\mu\text{m}$  und  $a = 2,0\mu\text{m}$  keine ausgeprägten Merkmale zu erkennen, welche in der Frequenz eine Verschiebung analog zur Gitterkonstante aufzeigen. Daher kann man eindeutig sagen, dass das stark selektive Emissionsmaximum um  $1000\text{cm}^{-1}$  nicht auf einen Effekt der Bandstruktur innerhalb der Kristallebene zurückzuführen ist. Durch die Form und Lage des ausgeprägten Emissionsmaximums lässt sich schlussfolgern, dass die selektive Emission Folge eines Si-O Schwingungsbandes(SP61)(BDE03) in diesem Frequenzbereich ist.

### 5.1.2 Thermische Emission von 3D photonischen Kristallen aus Silizium

Wie in Abschnitt 5.1.1.2 gezeigt, hat eine reine 2D Strukturierung keinen signifikanten spektral durchstimmbaren Einfluss auf die Emissivität von der Oberfläche parallel zu den Kristallporen (out-of-plane). In der Kristallebene ist der Einfluss der photonischen Bandlücke in Form einer verringerten Emission sichtbar, jedoch wäre der Betrieb als selektiver Strahler für die Gasanalytik durch die geringe Fläche der Seitenkanten nicht effizient. Durch entsprechende Kontrolle der Ätzparameter ist es möglich, den Porenradius während des photoelektrochemischen Ätzprozesses zu variieren. Über eine periodische Modulation des Porenradius entlang der Porenachse ergibt sich zusammen mit der 2D periodischen Porenanordnung ein 3D periodisch strukturiertes Material mit entsprechendem Stopband in  $\Gamma - A$  Richtung.

In Analogie zur HCP-Kristallstruktur wird die  $\Gamma - A$  Richtung parallel zu den Kristallporen definiert (vgl. Abbildung 5.7). Abbildung 5.8A zeigt die gemessenen Emissionsspektren der so hergestellten einfach trigonalen 3D photonischen Kristalle entlang der  $\Gamma - A$  Richtung. Zur Kontrolle und sicheren Interpretation des Spektrums wurden zwei Kristalle mit unterschiedlichen Modulationslängen bzw. Gitterkonstanten in  $\Gamma - A$  Richtung hergestellt. Die gemessenen Spektren zeigen einen schmalbandigen Einbruch der Emission, der in der spektralen Position und Breite je mit einem Stopband in der errechneten 3D photonischen Bandstruktur (Abbildung 5.8A) übereinstimmt. Eine besondere Eigenart dieses Herstellungsprozesses ist, dass die Lage des Stopbandes durch die unabhängige Kontrolle über die Porenmodulation linear verschoben werden kann, ohne die Bandstruktur in der  $\Gamma - M - K$  Ebene signifikant zu beeinflussen. Die Periodenlänge entlang der Poren kann also unabhängig von der Gitterkonstanten in der Substratebene variiert werden. In Abb. 5.8 sind beispielhaft berechnete Bandstrukturen und experimentelle

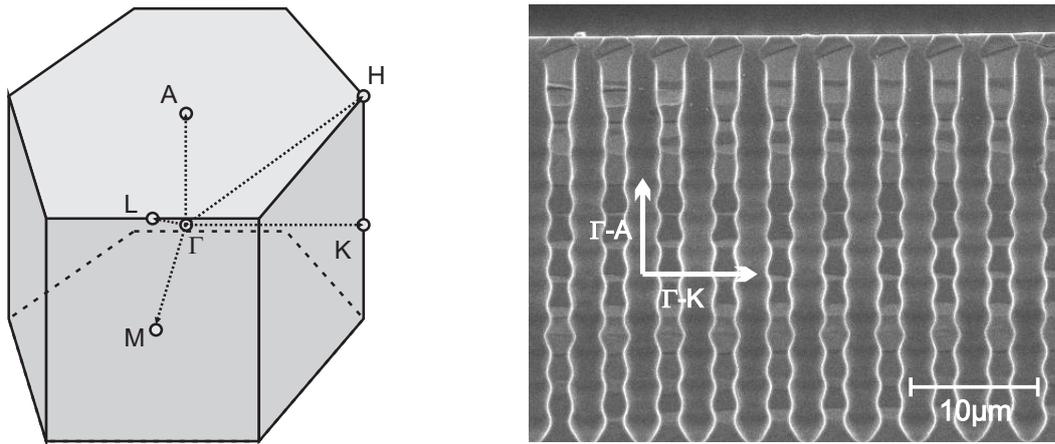


Abb. 5.7: **Links:** Skizze der Kristallrichtungen im Hexagonalen Gitter (hcp Struktur) **Rechts:** REM-Aufnahme eines 3D periodischen photonischen Kristalls aus Silizium mit moduliertem Porendurchmesser entlang  $\Gamma - A$  (Bruch entlang der Porenachsen).

Emissionsmessungen von Strukturen mit zwei unterschiedlichen Periodenlängen entlang der Poren bei jeweils identischem Porenabstand dargestellt.

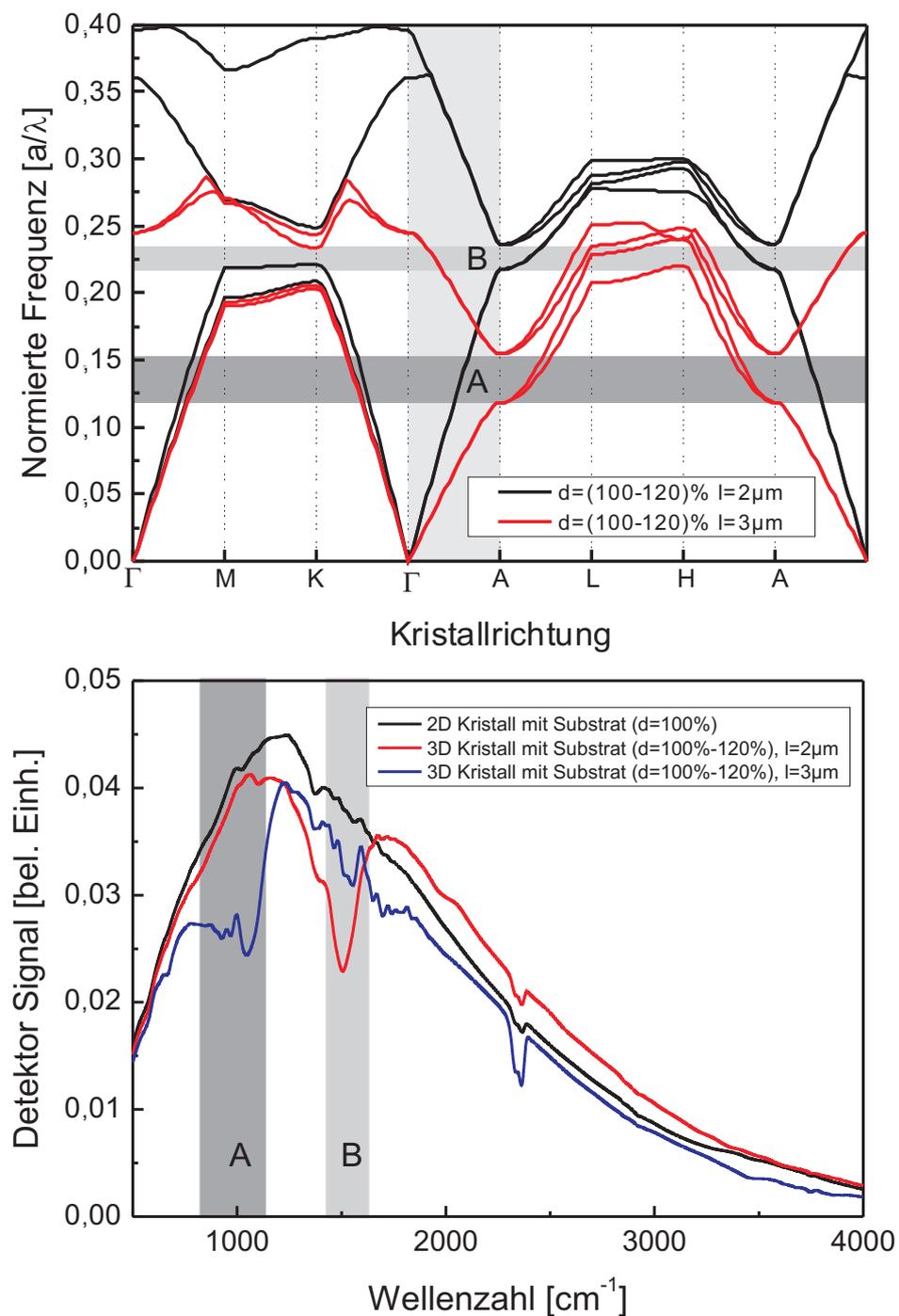


Abb. 5.8: **Oben:** Berechnete 3D Bandstruktur für Kristalle mit zwei unterschiedlichen Modulationslängen  $l$  in  $\Gamma - A$  Richtung, jedoch identischer Gitterkonstante in der  $\Gamma - L - K$  Ebene. **Unten:** Emissionsspektrum von 3D Kristallen mit unterschiedlicher Modulationslänge in  $\Gamma - A$  Richtung im Vergleich zu einem 2D Kristall (jeweils mit Bulk-Si Substrat) Die grau hinterlegten Bereiche (A,B) markieren den Frequenzbereich der jeweiligen Bandlücken in  $\Gamma - A$  Richtung

## 5.1.3 Weiterführende Diskussion der optischen Eigenschaften

### 5.1.3.1 Messungen in der Kristallebene

Im Abschnitt 5.1.1.1 konnte gezeigt werden, dass innerhalb der Kristallebene eines 2D-Photonischen Kristalls eine verminderte Emissivität im Bereich der theoretisch berechneten photonischen Bandlücken zu beobachten ist. Die spektrale Lage und Breite der entsprechenden Einbrüche sind dabei im Einklang mit den berechneten Bandstrukturen für die entsprechende Geometrie (Vgl. Abbildung 5.4).

Ausgehend von der photonischen Bandstruktur eines unendlich ausgedehnten Kristalls betrachtet, ist die Existenz propagierender elektromagnetischer Wellen innerhalb einer Bandlücke nicht möglich. Von außen einfallende Wellen werden reflektiert, eine Transmission durch den Kristall ist nicht möglich. Demnach wäre also zu erwarten, dass die Emissivität eines rein dielektrischen photonischen Kristalls in den entsprechenden Frequenzbereichen und Kristallrichtungen vollständig unterdrückt wird.

In der Praxis konnte jedoch nur eine Verringerung der Emissivität um etwa 20% bzw. 50% in den entsprechenden Bereichen der Bandlücken gemessen werden.

Um diesen Unterschied zu erklären, müssen die Unterschiede zwischen dem in der Theorie als ideal betrachteten photonischen Kristall und der entsprechenden Probe in der Praxis genauer betrachtet werden. Die berechnete Bandstruktur repräsentiert das Modenspektrum für einen unendlich ausgedehnten Kristall. Die thermische Emission findet entgegen dazu allerdings von der Grenzfläche des Kristalls zum umgebenen Medium statt, kann also höchstens halbseitig als unendlich ausgedehnt angenähert werden. Der entscheidende Unterschied liegt im Emissionsprozess selbst. Wenn man die thermische Emission eines dielektrischen photonischen Kristalls diskutieren möchte, darf man neben der Grenzfläche des Kristalls vor allem die Absorption im Material nicht vernachlässigen. Man muss also genau unterscheiden zwischen der Emission der Kristallstruktur selbst, und der reinen Transmission von elektromagnetischen Wellen ausgehend von einem lokalen Emitter.

Im Fall eines zentralen eingebetteten Emitters, hat der photonische Kristall nur eine passive Filterfunktion. Im Einklang mit der berechneten Bandstruktur und Transmissionsmessungen durch eine Kristallschicht (vgl. Abbildung 5.4) wird das Emissionsspektrum eines internen thermischen Emitters ebenso gefiltert.

Spätestens bei der Betrachtung der Eigenemission eines homogen geheizten dielektrischen Photonischen Kristalls kann die Absorption des Kristallmaterials

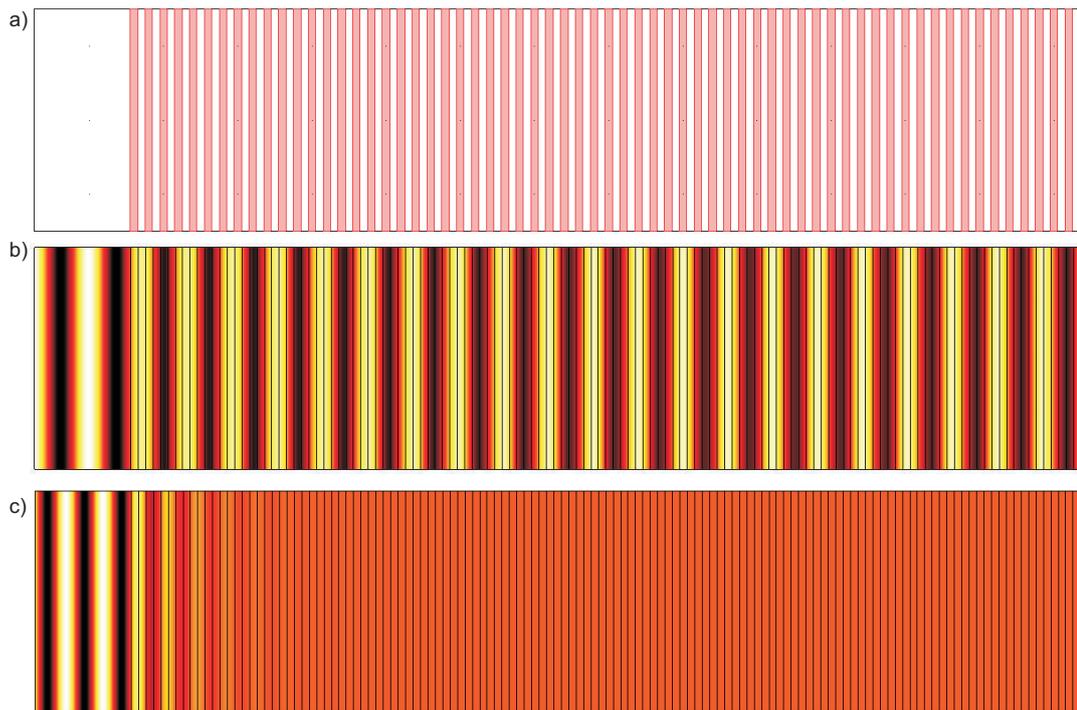


Abb. 5.9: FEM Simulation: Transmissions- und Reflexionsspektrum senkrecht einfallender elektromagnetischer Wellen auf einen 1D-Photonischen Kristall,  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  Schichtdicken  $D_1 = D_2$ .

nicht mehr vernachlässigt werden. Mit steigender Temperatur steigt auch die Absorption und somit die gewünschte Emissivität des Siliziums im mittleren Infrarotbereich. Die mittlere freie Weglänge der Photonen innerhalb des Kristalls sinkt gleichzeitig. Dadurch tragen nur die äußeren Bereiche nahe der Oberfläche zur Emission aus dem Kristall bei, während im Kristallinneren ein Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption herrscht. Um den Einfluss der mittleren freien Weglänge der Photonen auf das Emissionsspektrum zu verdeutlichen, wurde als Beispiel-Modell die Transmission sowie Reflexion von elektromagnetischen Wellen von Luft (Brechungsindex  $n_1 = 1$ ) auf einen 1D-Photonischen Kristall mit den Brechungsindizes  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  und den Schichtdicken  $D_1 = D_2$  für unterschiedliche Absorptionskoeffizienten innerhalb der hochbrechenden Schichten simuliert. Abbildung 5.9a zeigt den Aufbau des Modells, 5.9b die elektrische Feldverteilung im Bereich des effektiven Medium-Regimes bei einer normierten Wellenlänge von  $\lambda = 0,5$  und 5.9c die elektrische Feldverteilung im Bereich der Bandlücke bei  $\lambda = 1,5$  im Falle eines Kristalls ohne Absorption ( $Im(\epsilon_2) = 0$ ) bei einer einfallenden ebenen Welle von der linken Seite. Die Transmissionskonstante (bestimmt über die transmittierte Leistung nach 64 Kristallebenen auf der rechten Seite des

Modells) sowie die Reflexionskonstante des Übergangs im Modell ist in Abbildung 5.10 spektral aufgetragen. Bei steigender spezifischer Absorption des Kristallmaterials ist dabei deutlich zu erkennen, dass das für das Stopband charakteristische Reflektionsband mehr und mehr verschwindet, bis sich im Grenzfall eine spektral homogene Reflektion basierend auf dem einfachen Indexkontrast einstellt.

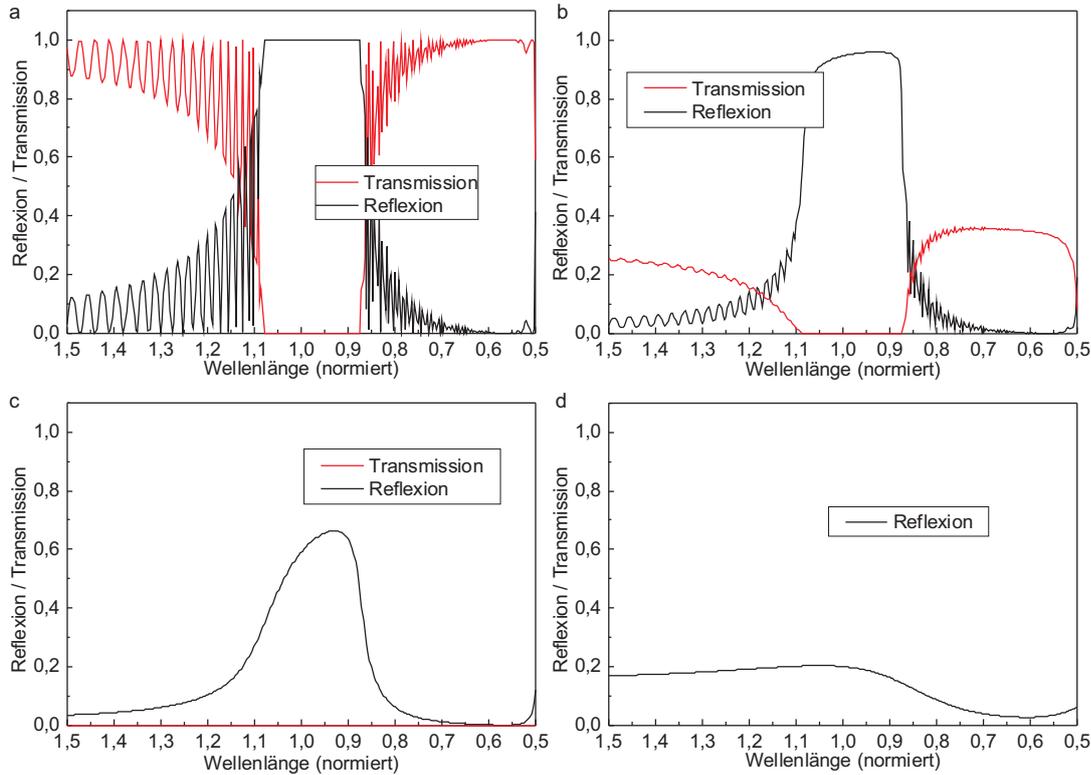


Abb. 5.10: FEM Simulation: Transmissions- und Reflexionsspektrum senkrecht einfallender elektromagnetischer Wellen auf einen 1D-Photonischen Kristall,  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  Schichtdicken  $D_1 = D_2$ . **a**: Ohne Absorption im hochbrechenden Medium, **b-d**:  $Im(\epsilon_{2d}) > Im(\epsilon_{2c}) > Im(\epsilon_{2b})$ .

Bedingt durch Wärmeleitung und Absorption innerhalb des Kristalls spielt dies auch im Experiment mit internen thermischen Emittlern eine Rolle, so dass das resultierende Emissionsspektrum ein Mix aus dem gefilterten Emitterspektrum sowie der Eigenemission des erwärmten Photonischen Kristalls ist. Daher konnte in Abschnitt 5.1.1.1 auch innerhalb der Stopband-Frequenzen stets eine Emissivität  $>0$  gemessen werden.

### 5.1.3.2 Messungen aus der Kristallebene heraus

Während bei den Emissionsmessungen der 2D-periodischen Siliziummembranen eine deutliche charakteristische Oxidemission um  $1000\text{cm}^{-1}$  sowie eine verminderte Emission im Bereich kürzerer Wellenlängen gemessen werden konnte (vergl. Abbildung 5.5), kann ein entsprechend ausgeprägtes Verhalten bei den gemessenen 3D-periodischen Strukturen nicht in gleicher Form beobachtet werden. Um dies zu erklären, ist eine genauere Diskussion der thermischen Emissionsmechanismen in Zusammenhang zum genauen Aufbau der Proben notwendig. Die gemessenen 2D periodischen Strukturen sind im Gegensatz zu den 3D periodischen Strukturen **Membranen**, bei denen im Anschluss an das photoelektrochemische Ätzen die Waferrückseite nasschemisch in einer Kaliumhydroxidlauge entfernt wird. Das photoelektrochemische Ätzen von n-Silizium setzt einen hochdotierten n++ Rückseitenkontakt voraus. Auch wenn der durch Ionenimplantation hergestellte Kontakt nur eine Schichtdicke von etwa  $1\text{-}2\mu\text{m}$  besitzt, liefert er einen hohen Anteil an der Emissivität der Probe. Werden, vereinfacht angenommen, der Temperaturgradient von der Probenunterseite zur Oberseite sowie interne Reflexion vernachlässigt, bedeutet das für die resultierende Gesamtemissivität der Probe:

$$E_{Probe+Substrat}(\nu) = \text{Max}(E_{Substrat}(\nu), E_{Probe}(\nu)) \quad (5.1)$$

Aufgrund vom Gleichgewicht aus Absorptions- und Re-Emissionsprozessen innerhalb der gesamten Probe wird eine selektive Emissivität der strukturierten oberen Schicht in der Praxis vom stark breitbandig strahlenden Rückseitenkontakt überstrahlt.

Zur Überprüfung des Einflusses vom Rückseitenkontakt auf die spektrale Emissivität, wurde der Rückseitenkontakt sowie restliches Bulk-Substrat von Proben mit  $400\mu\text{m}$  langen Poren ( $4,2\mu\text{m}$  sowie  $2,0\mu\text{m}$  Porenabstand) schrittweise mechanisch abgeschliffen. Im Vergleich der Emissivität vor und nach der Entfernung des Rückseitenkontaktes, zeigt sich deutlich die über den gesamten gemessenen Spektralbereich breitbandige Emission des Rückseitenkontaktes, der die selektive Oxid-Emission im Bereich um  $1000\text{cm}^{-1}$  vollständig überdeckt (Abbildungen 5.11,5.12). Der Einbruch zwischen  $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  ist auf eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorption zurückzuführen. Im Bereich um  $2200\text{cm}^{-1}$  bildet sich nach dem Abschleifen ein zusätzlicher Doppelpeak mit Maxima bei  $2100\text{cm}^{-1}$  sowie  $2260\text{cm}^{-1}$  heraus. Da die Form und Lage der Maxima für beide Unterschiedliche Proben mit Gitterkonstanten von  $a = 2\mu\text{m}$  sowie  $a = 4,2\mu\text{m}$  identisch ist, kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um einen Einfluss der photonischen Bandstruktur handelt. Es ist daher anzunehmen, dass Materialverunreinigungen wie z.B. durch die Waferdotierung oder die Aluminiumheizplatte für diese selektive Emission verantwortlich sind. Neben unterschiedlichen Probenstrukturen wurde zudem untersucht, ob

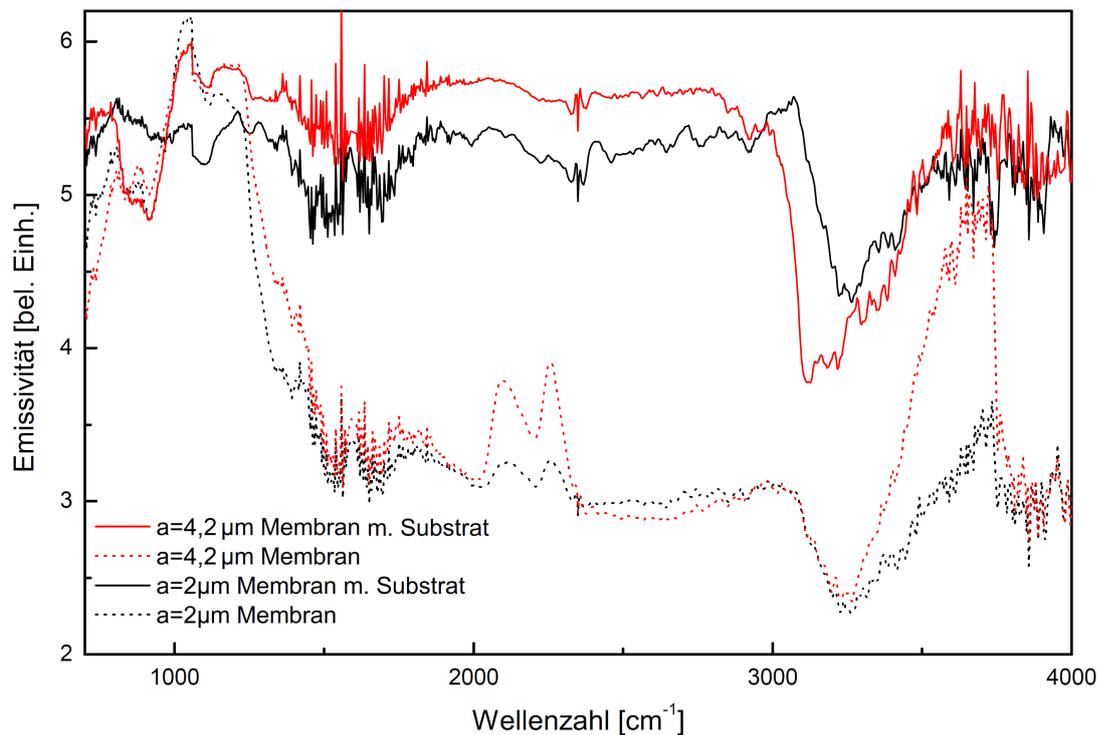


Abb. 5.11: Normierte spektrale Emissivität von 2D-Makroporösem Silizium mit und ohne Bulk-Substrat für Strukturen mit Gitterkonstanten von  $a = 2\mu\text{m}$  sowie  $a = 4,2\mu\text{m}$ .

und welchen Einfluss unterschiedliche Heizmechanismen auf das Emissionsspektrum der Proben haben. Dazu wurden drei Proben mit jeweils unterschiedlichen Heizmechanismen vorbereitet:

- Eine 2D-periodische Membranstruktur jeweils direkt an den Seiten elektrisch kontaktiert. Der Wärmeeintrag findet lokal durch ohmsche Verluste im Silizium statt.
- Eine 2D-periodische Membranstruktur mit abgeschiedener Platinschicht auf der Rückseite. Der Wärmeeintrag findet indirekt über Wärmeleitung statt.
- Eine 3D-periodische Struktur mit Bulksubstrat, Rückseitenkontakt und Platinschicht auf der Rückseite. Der Wärmeeintrag findet indirekt über Wärmeleitung durch den hochdotierten Kontakt sowie das restliche Bulksubstrat statt.

Abbildung 5.14 zeigt im Vergleich die gemessenen Emissionsspektren der unterschiedlichen Heizmethoden. Um die Leistungseffizienz der selektiven Emission im

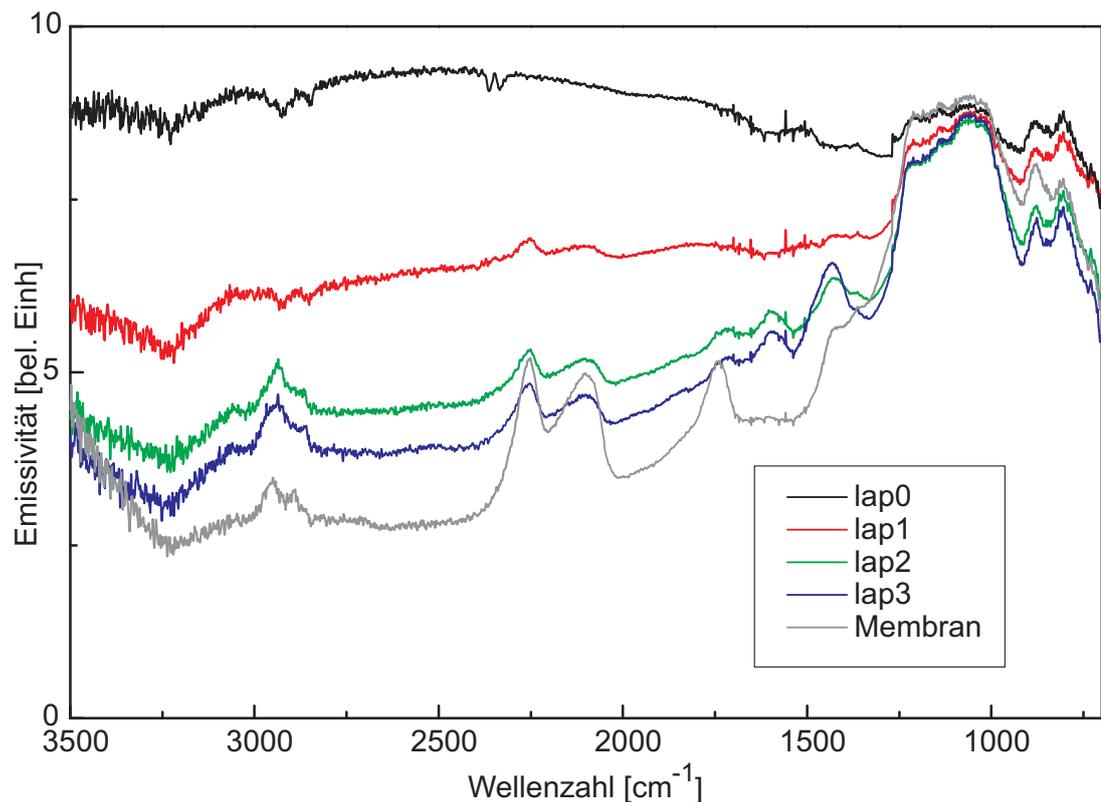


Abb. 5.12: Normierte spektrale Emissivität von 2D-Makroporösen Silizium. Das Emissionsspektrum einer Probe mit Rückseitenkontakt (lap0) gleicht sich nach wenigen Schleifvorgängen (lap1-3) bereits fast vollständig dem Emissionsspektrum einer Membran ohne Siliziumsubstrat an

langwelligen Bereich in den Vordergrund zu stellen, wurden die Heizertemperaturen jeweils so eingestellt, dass die Proben im kurzwelligen Bereich von 2500-4000 $\text{cm}^{-1}$  eine identische Leistungsdichte aufweisen. Wie schon zuvor gezeigt, ist deutlich zu erkennen, dass die selektive Emission für die Probe mit Siliziumsubstrat deutlich schwächer ausfällt als bei den Membranstrukturen. Zusätzlich lässt sich jedoch auch eine deutlich schwächere selektive Emission bei der indirekt geheizten Probe beobachten. Zum besseren Verständnis der Unterschiede beider Heizmechanismen, wurde die lokale Leistungsabgabe durch ohmsche Verluste innerhalb der Siliziummembran mit Hilfe der FEM Methode simuliert. Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, findet die Leistungsabgabe vor allem nahe der Poreninnenwände statt, so dass eine Emission vom Siliziumoxid an der Oberfläche effizient angeregt werden kann.

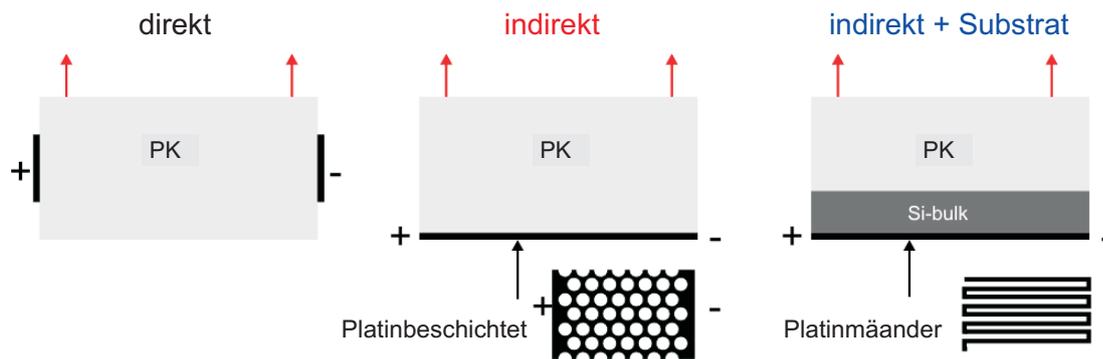


Abb. 5.13: Schematische Darstellung unterschiedlicher verwendeter Methoden zum Heizen der porösen Substrate. **Links:** Direktes Heizen durch ohmsche Verluste in der Siliziummembran. **Mitte:** Indirektes Heizen einer Membranstruktur durch einen rückseitig aufgebracht Widerstandsheizer. **Rechts:** Indirektes Heizen einer Sackporenstruktur mit Siliziumsubstrat durch einen aufgebracht Widerstandsheizer

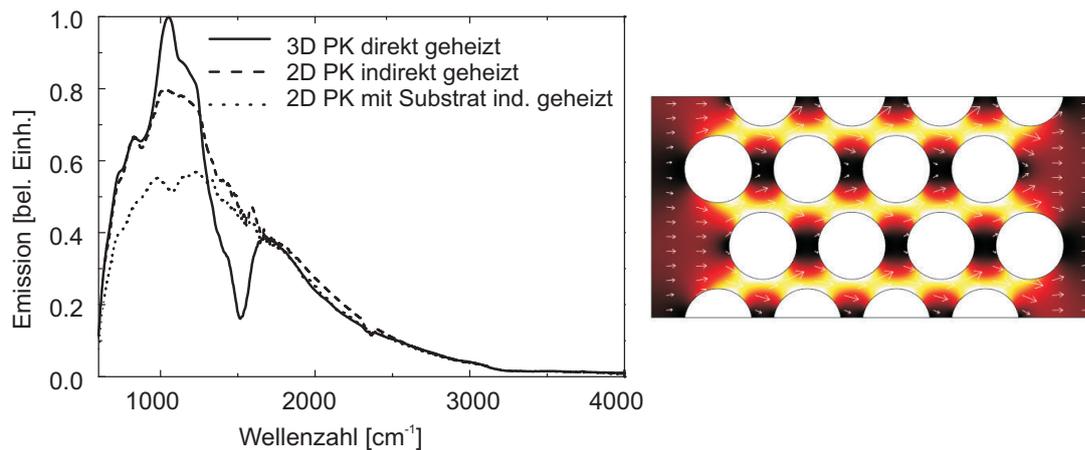


Abb. 5.14: **Links:** Emissionsspektren von 2D/3D periodischen photonischen Kristallen bei unterschiedlichen Heizmethoden. Von oben nach unten: 3D periodische Kristallmembran direkt geheizt durch ohmsche Verluste, 2D photonische Kristallmembran indirekt geheizt, 2D photonischer Kristall mit Si-Substrat und passiver Rückseitenheizung. Die Heizleistung wurde jeweils so eingestellt, dass die spektrale Leistungsdichten der unterschiedlichen Strukturen im Bereich von 2500-4000cm<sup>-1</sup> identisch sind. **Rechts:** FEM Simulation der lokalen Leistungsabgabe durch ohmsche Verluste bei einer direkt geheizten 2D periodischen Membran.

## 5.2 Makroporöses Silizium als Substrat für resistive (Metalloxid-) Gassensoren

*Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Konzept für einen resistiven Metalloxid Gassensor aufbauend auf einem Substrat aus einer Makroporösen Siliziummembran entwickelt. Ein resistiver Halbleiter- bzw. Metalloxid- (MOX) Gassensor setzt sich im wesentlichen aus vier verschiedenen Bausteinen zusammen: Einem geeigneten Substrat, elektrischen Kontakten, der gassensitiven MOX-Schicht sowie einem Heizelement, um den Sensor auf eine Betriebstemperatur von 300-500° C zu erhitzen.*

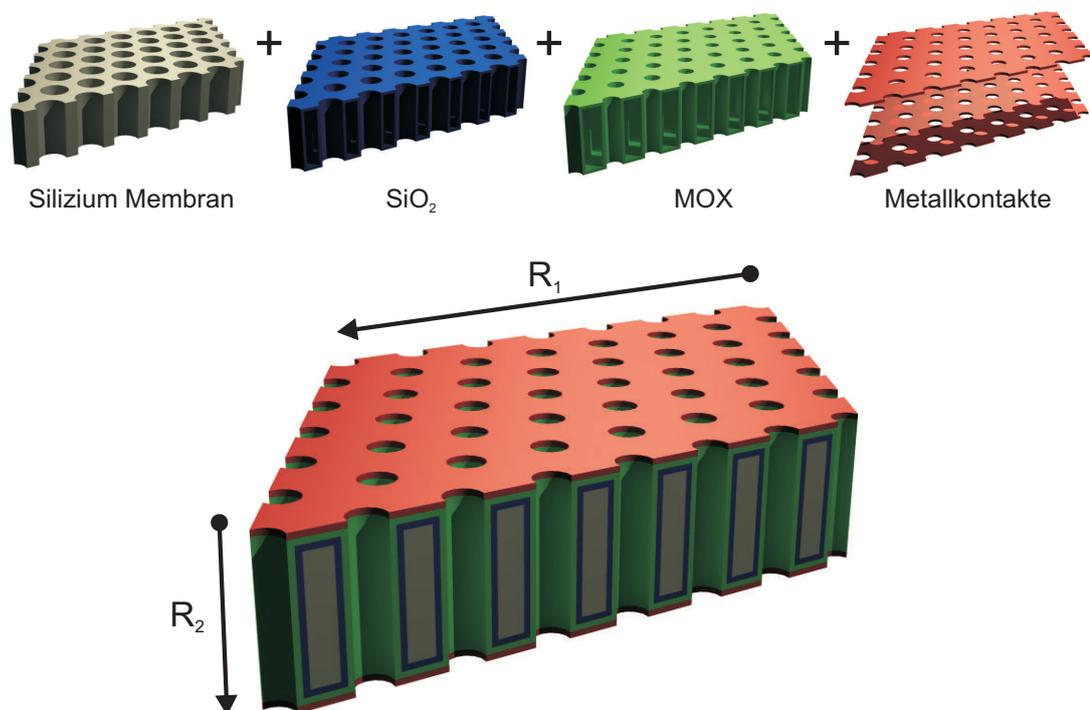


Abb. 5.15: Schematische Darstellung eines Metalloxid-Gassensors basierend auf einem makroporösem Siliziumsubstrat. Die für die Charakterisierung und die korrekte Funktionsweise des Sensors wichtigen elektrischen Widerstände lateral zu den Poren ( $R_1$ ) sowie transversal zu den Poren ( $R_2$ ) sind entsprechend gekennzeichnet.

In Abbildung 5.15 ist schematisch das entwickelte Design des resistiven Metalloxid-Gassensors auf Basis von makroporösem Silizium dargestellt. Das Ausgangsmaterial besteht aus einer photoelektrochemisch geätzten Membran aus Silizium (vgl. Abschn. 4.2.2). Zur elektrischen Isolation zwischen dem Substrat und der gassensitiven Schicht wird die Membran thermisch oxidiert, so dass sich ein homogener

$\text{SiO}_2$  Film auf den Poreinnenwänden bildet. Anschließend folgt die Beschichtung mit einem gassensitiven Metalloxid, sowie die elektrische Kontaktierung durch metallische Elektroden auf der Membranober- sowie Unterseite. Die für den Prozess notwendige Oberflächentemperatur (vgl. 3.3) kann dabei entweder durch resistive Verluste über zusätzliche Kontakte an einer der beiden Elektroden oder aber z.B. auch durch einen indirekten Strahlungsheizer unterhalb der Membran erfolgen. Für eine direkte elektrische Heizung durch eine der Messelektroden ist es notwendig, dass der Schichtwiderstand der Mess-/Heizelektrode ( $R_1$ ) signifikant niedriger ist, als der zu erwartende Messwiderstand ( $R_2$ ), damit der Potentialverlust innerhalb der Heizelektrode gegenüber dem Messpotential zwischen den Elektroden vernachlässigbar bleibt.

Da die Widerstandsmessung durch die Poren von der Ober- zur Unterseite der Membran erfolgt, ist eine geschlossene Beschichtung ohne Risse oder Spalten über die gesamte Porenlänge mit Aspektverhältnissen von typischerweise 1:100 bis 1:400 notwendig.

### 5.2.1 Evaluierung unterschiedlicher Abscheidungsverfahren für gassensitive Metalloxid-Schichten

#### Beschichtung per Atomlagenabscheidung

Nach aktuellem Wissensstand liefert die Beschichtung per **A**tomic **L**ayer **D**eposition (ALD) auch bei komplexeren Oberflächentopographien die homogensten Schichtdicken (CPD19). Zur Evaluierung dieses Abscheidungsverfahrens wurde zunächst eine Schicht aus Titandioxid per ALD auf die Oberfläche einer Siliziummembran mit einer Gitterkonstanten von  $a = 2\mu\text{m}$  sowie einer Porenlänge von  $400\mu\text{m}$  abgeschieden.

Nach der Beschichtung wurde die Probe mit einer diagonal zu den Porenlängsachsen verlaufenen Bruchkante zerteilt, so dass die Schichtdicke auf den Poreinnenwänden in verschiedenen Tiefen innerhalb der Membran per Rasterelektronenmikroskopie vermessen werden konnte (vgl. Abbildung 5.16). Es konnte eine homogene Schichtdicke von etwa 50nm über den gesamten Porenverlauf bei einem Poren-Aspektverhältnis von etwa 1:300 für die gemessene Probe erreicht werden. Neben Titandioxid wurden ebenfalls per ALD Schichten aus Zinkoxid auf die makroporösen Membranen abgeschieden. Als Vorläuferverbindung wurde dabei Diethylzink (DEZ) im Wechsel mit Wasser (mit Wasserdampf angereicherter Stickstoff) mit Zykluszeiten von jeweils 10 Sekunden verwendet. Im Vergleich zu planaren Substraten sind diese vergleichsweise hohen Zykluszeiten genauso wie eine Umströmung an beiden offenen Membranseiten notwendig, damit eine voll-

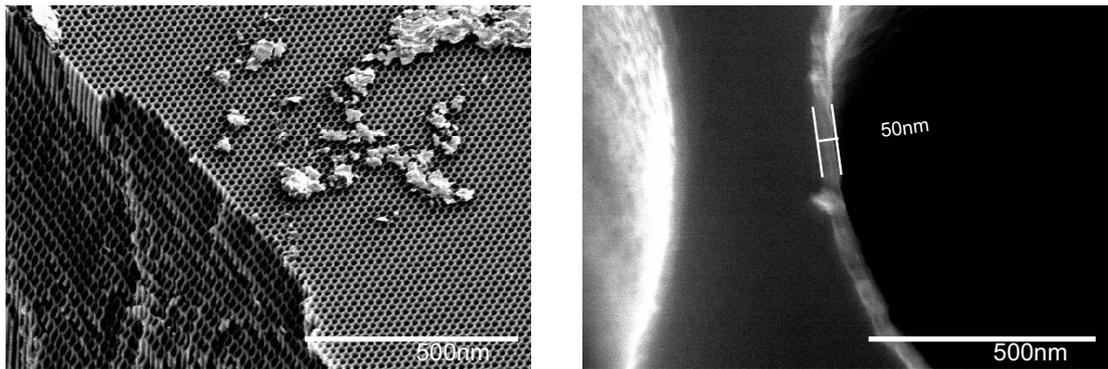


Abb. 5.16: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme: Siliziummembran (Gitterkonstante  $a = 2\mu\text{m}$ ), per Atomic Layer Deposition konformal beschichtet mit Titandioxid. **Links:** Übersicht über die Oberfläche & diagonale Bruchkante zur Charakterisierung der Schichtdicke entlang der Porenachsen. **Rechts:** Detailaufnahme eines Porenquerschnittes mit ca. 50nm dicker  $\text{TiO}_2$  Schicht auf der Poreninnenwand.

ständige Diffusion der reaktiven Gase in die Poren der Membran während der jeweiligen Zyklen gewährleistet werden kann.

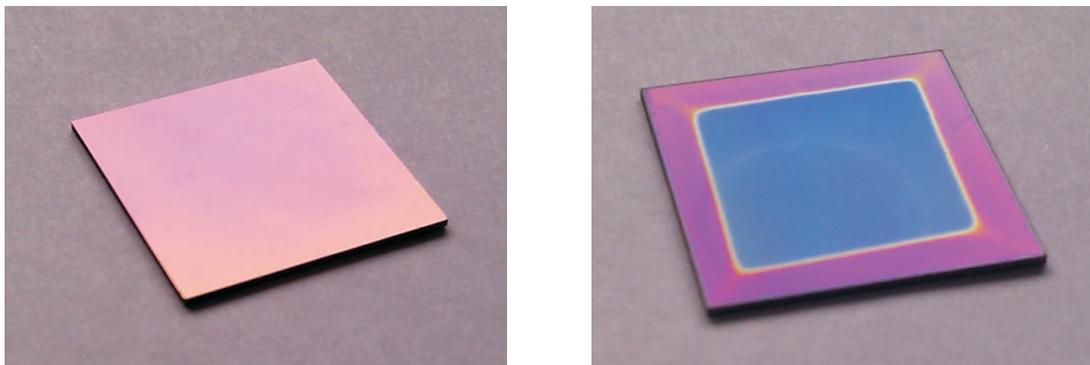


Abb. 5.17: Makroporöse Siliziummembran mit 100nm thermisch trocken gewachsenen Oxid und 100nm per ALD abgeschiedenem Zinkoxid. **Links:** Oberseite **Rechts:** Unterseite

Abbildung 5.18 zeigt eine Probe mit 5 Sekunden Zykluszeit, welche während der Beschichtung direkt auf dem Boden der Beschichtungskammer auflag. Die  $\text{ZnO}$  Abscheidung fand in diesem Fall auf einer zuvor thermisch gewachsenen 100nm dicken Siliziumoxid Schicht statt. Es ist deutlich zu sehen, dass im mittleren Bereich der Probe bei nur oberflächlicher Überströmung der Prozessgase durch mangelnde Gasdiffusion keine Abscheidung im unteren Bereich (Rückseite) der

Poren stattfindet. Mit der Erhöhung der Zykluszeit und der Auflage der Proben auf entsprechende Abstandshalter zum Boden der Beschichtungskammer, konnte eine konformale Beschichtung erreicht werden. Während bei den zuvor abgeschiedenen Titandioxid Schichten kompakte Schichten beobachtet werden konnten, bilden die erzeugten Zinkoxid Schichten Kristallite auf der Oberfläche aus, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Reaktionsoberfläche für potentielle gassensitive Messungen führt. (Abbildung 5.18).

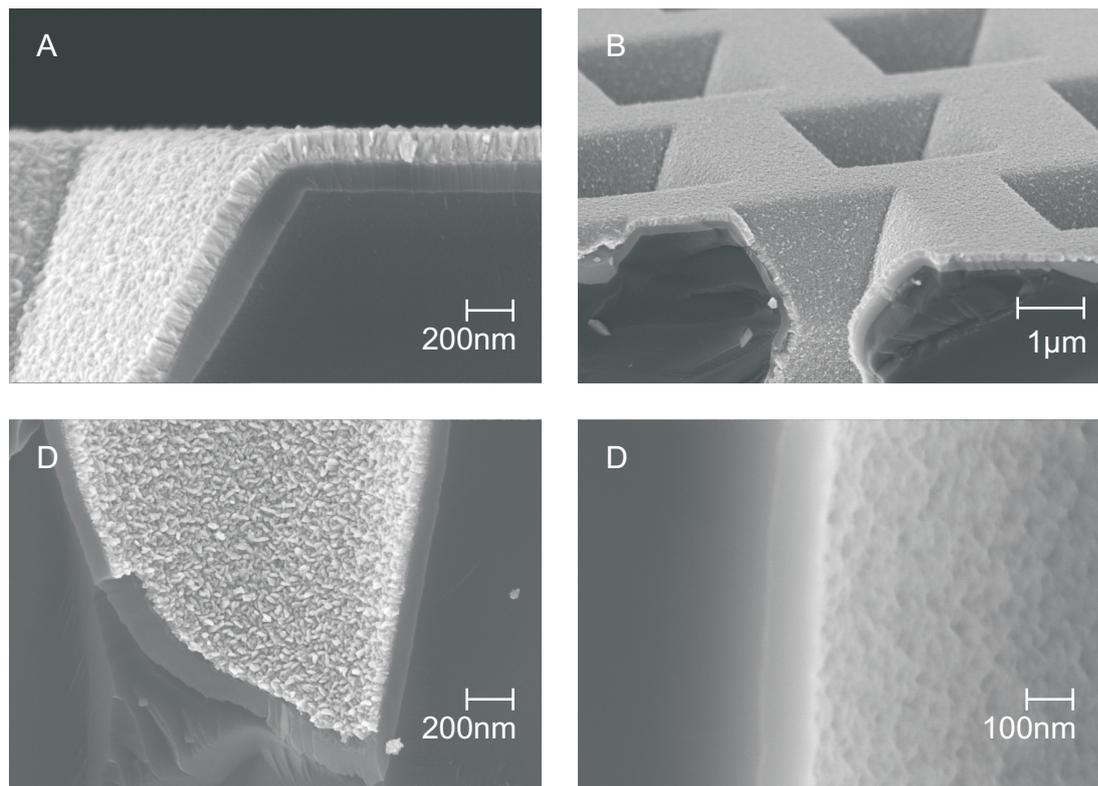


Abb. 5.18: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen: Makroporöse Siliziummembran mit thermisch gewachsener Siliziumdioxid Isolationsschicht und per ALD abgeschiedener funktionaler Zinkoxid Schicht. **A,B:** Membran-Oberseite (Im ALD Reaktor umströmte Oberfläche) **C:** Beschichtungsquerschnitt in der Mitte der Membran **D:** auf der Membranunterseite (Im ALD Reaktor auf dem Boden aufliegend)

### Beschichtung aus der Flüssigphase

Während bei Sensoren auf planaren Substraten für die gassensitive Beschichtung vergleichsweise einfache Auftragsmöglichkeiten wie zum Beispiel der Auftrag mittels Siebdruckpaste anwendbar sind, bedarf es bei einer Beschichtung von porösen

Substraten mittels der zuvor diskutierten ALD Abscheidung einem wesentlich höheren technologischen sowie zeitlichen Aufwand. Eine potentielle Alternative zur ALD-Abscheidung ermöglicht die Beschichtung über Sol-Gel Prozesse mit metallorganischen Vorläuferverbindungen. Beispielhaft für eine solche „Flüssigphasenabscheidung“ wurde eine Schicht aus Titandioxid per Sol-Gel Verfahren über eine Lösung aus 10% Gew. Titanisopropoxid ( $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ ) gelöst in Isopropanol hergestellt. Zur Reaktion reicht dabei der im Lösungsmittel enthaltene bzw. aus der Atmosphäre aufgenommene Wasseranteil aus. Die Siliziummembran wird dabei für 5 Minuten in die frisch angesetzte Sol Lösung eingetaucht, anschließend in atmosphärischer Umgebung getrocknet und bei einer Temperatur von  $500^\circ C$  ausgeheizt.

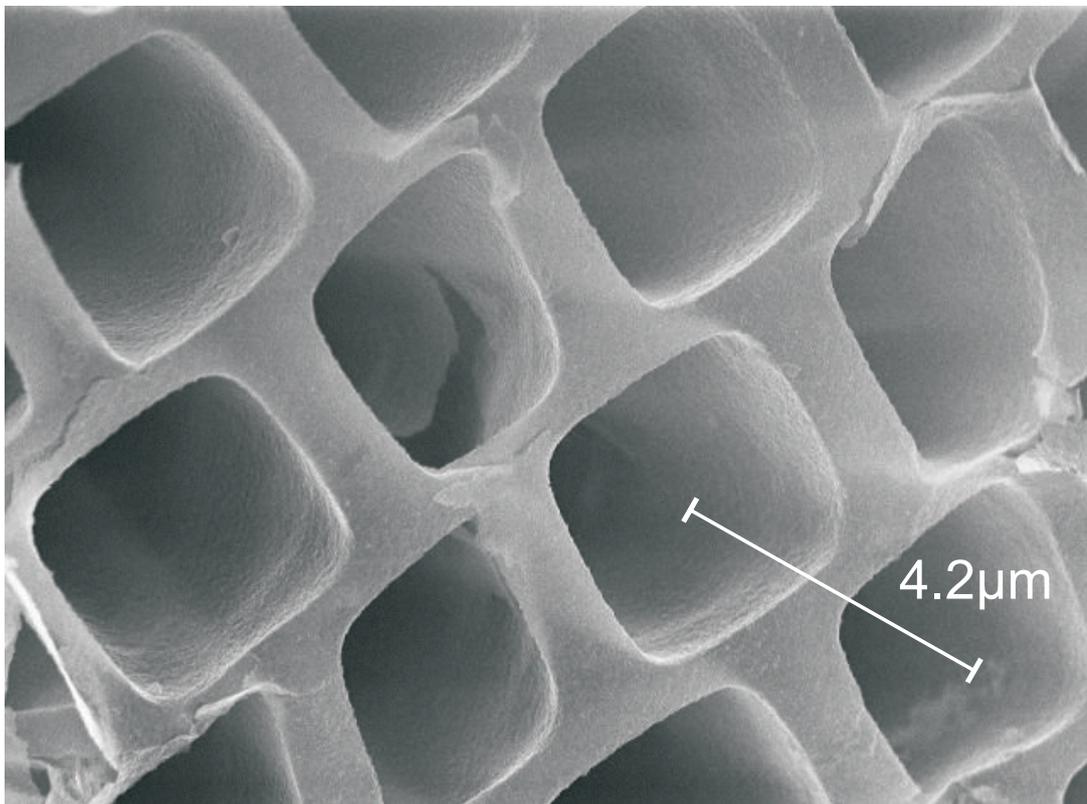
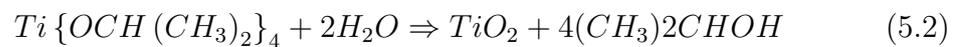


Abb. 5.19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme: Replikat einer Siliziummembran aus einer dünnen Titandioxid-Hülle. Nach der  $TiO_2$  Beschichtung einer Membran aus makroporösem Silizium, wurde das Silizium bei Raumtemperatur in 30% Kalilauge aufgelöst.

Mit diesem technologisch einfachen sowie schnellen Prozess konnten analog zur ALD Abscheidung ebenso auch mit hohen Aspektverhältnissen durchgängig kon-

formale Schichten hergestellt werden. Abbildung 5.19 zeigt eine solche „Hülle“ nachdem die gesamte innere Siliziummembran zur besseren Analyse der Titandioxidschicht mittels Kaliumhydroxidlösung aufgelöst wurde.

## 5.2.2 Elektrische Charakterisierung hergestellter Metalloxid Membranen

Das zuvor vorgestellte Sensorkonzept stellt gewisse Anforderungen an die elektrischen Leitfähigkeiten der Elektrodenflächen sowie der Metalloxid Beschichtung. Für die elektrische Charakterisierung der abgeschiedenen Schicht wurde daher eine Testzelle gefertigt, in der Proben in der Größe von 14mm x 14mm mit jeweils 4 goldbeschichteten Federkontakten im Abstand von 1 mm zu den äußeren Kanten kontaktiert werden können (Abbildung 5.20).

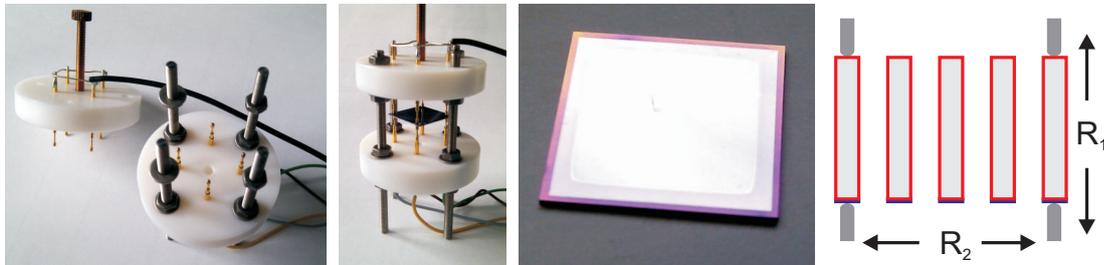


Abb. 5.20: Testzelle zur elektrischen Charakterisierung abgeschiedener Metalloxidschichten ( $R_2$ ) und Elektroden ( $R_1$ ) auf Makroporösen Silizium Membranen.

Durch jeweils variable Beschaltung der Kontaktstifte kann sowohl der Schichtwiderstand der Elektroden, als auch der Messwiderstand zwischen den Elektrodenoberflächen gemessen werden. Zunächst wurde die reine unbeschichtete Siliziummembran ohne Isolationsschicht vermessen. In Abbildung 5.21 sind die entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien für die Bestimmung der Widerstände  $R_1$  (zwischen den Kontaktflächen) bzw.  $R_2$  (in der Ebene der Kontaktflächen) dargestellt. Wie bei einem rein mechanischen Metall-Silizium-Kontakt zu der nur schwach dotierten Siliziummembran zu erwarten ist, zeigt sich kein Ohmscher Kontakt bei schwankenden relativ hohen (effektiven) Widerständen im Bereich zwischen 50-400k $\Omega$ .

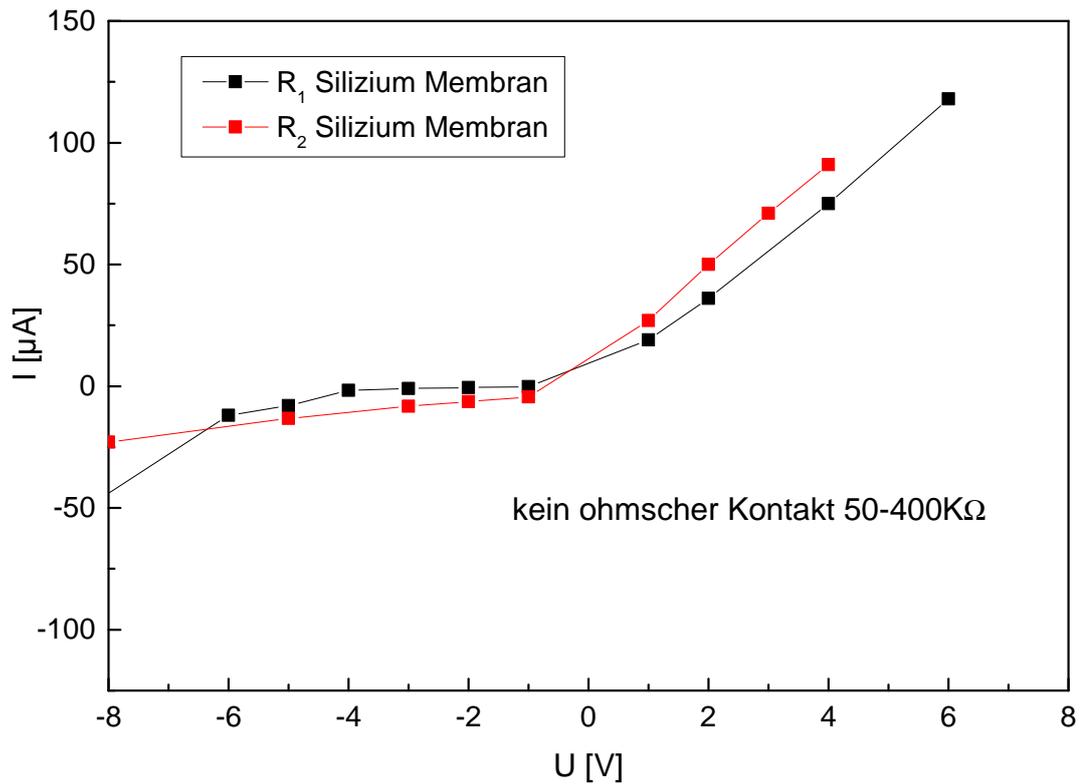


Abb. 5.21: Strom-Spannungs-Kennlinie einer unbeschichteten Siliziummembran (N-Si, 5Ωcm).

In nächsten Schritt wurde, wie schon im Abschnitt 5.2 beschrieben, die Oberfläche der Siliziummembran in Sauerstoffatmosphäre bei 950°C für 180 Minuten thermisch oxidiert, um eine etwa 120nm starke Isolationsschicht zum Silizium zu erzeugen. Auf die Siliziumdioxid Isolationsschicht wurde per ALD eine etwa 100nm dicke Zinkoxid Schicht abgeschieden. Im Vergleich zur reinen Siliziummembran ist nun ein ohmsches Verhalten bei moderaten Widerständen von  $R_1 = 444\Omega$  sowie  $R_2 = 1860\Omega$  zu beobachten (Abbildung 5.22)

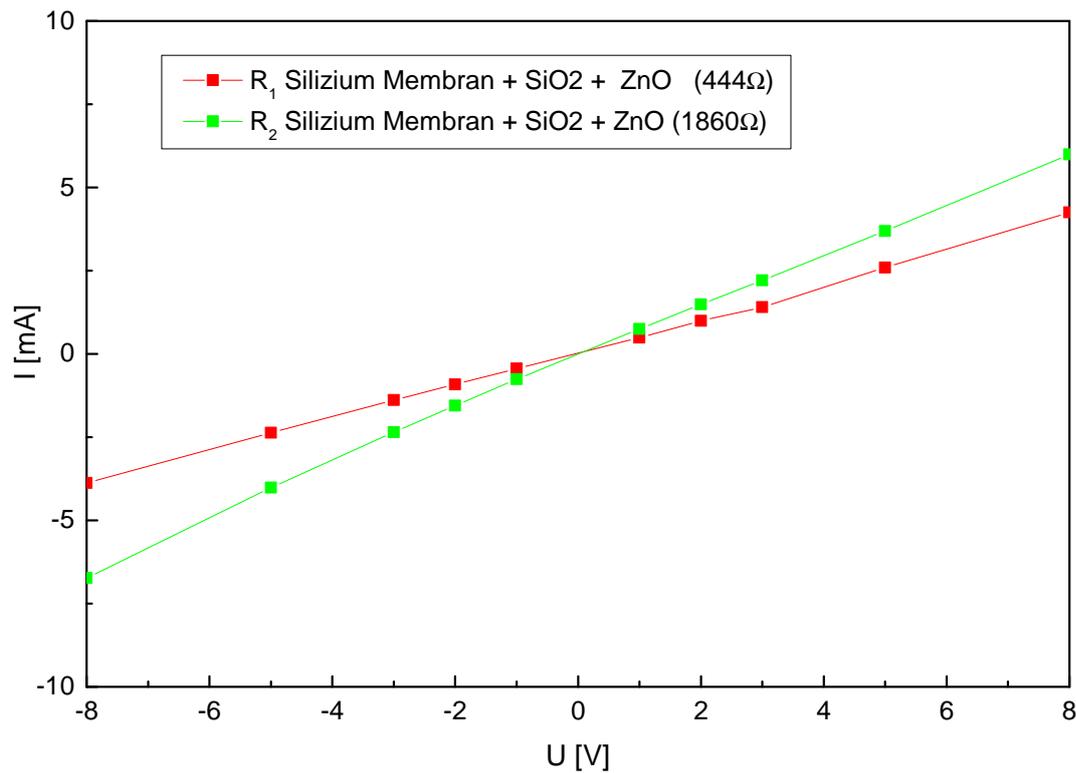


Abb. 5.22: Strom-/Spannungskennlinie einer mit Siliziumdioxid passivierten und per ALD ZnO beschichteten Siliziummembran.

Da in diesem Fall lediglich die gassensitive ZnO Schicht als leitfähiges Elektrodenmaterial auf den Oberflächen zur Verfügung steht, ist der gemessene Schichtwiderstand  $R_2$  wesentlich größer, als der Messwiderstand  $R_1$ . Zum späteren Betrieb als Gassensor ist es notwendig, dass die Membran kontrolliert beheizt werden kann. Für eine direkte Heizung der Membran über Ohmsche Verluste innerhalb der Elektrodenfläche, sollte der Schichtwiderstand der Elektrodenflächen wesentlich kleiner sein, als der Messwiderstand zwischen den Elektroden. Trotz der vergleichsweise schlechten spezifischen Leitfähigkeit, wurde Platin als Elektrodenmaterial ausgewählt. Die direkte resistive Heizung über eine Elektrodenfläche kann dabei gleichzeitig zur Temperaturmessung über den Heizwiderstand  $R_2$  der Elektrodenfläche genutzt werden. Per Sputterprozess wurde dazu eine etwa 60nm dicke Platinschicht auf die Elektrodenseiten der Membran abgeschieden.

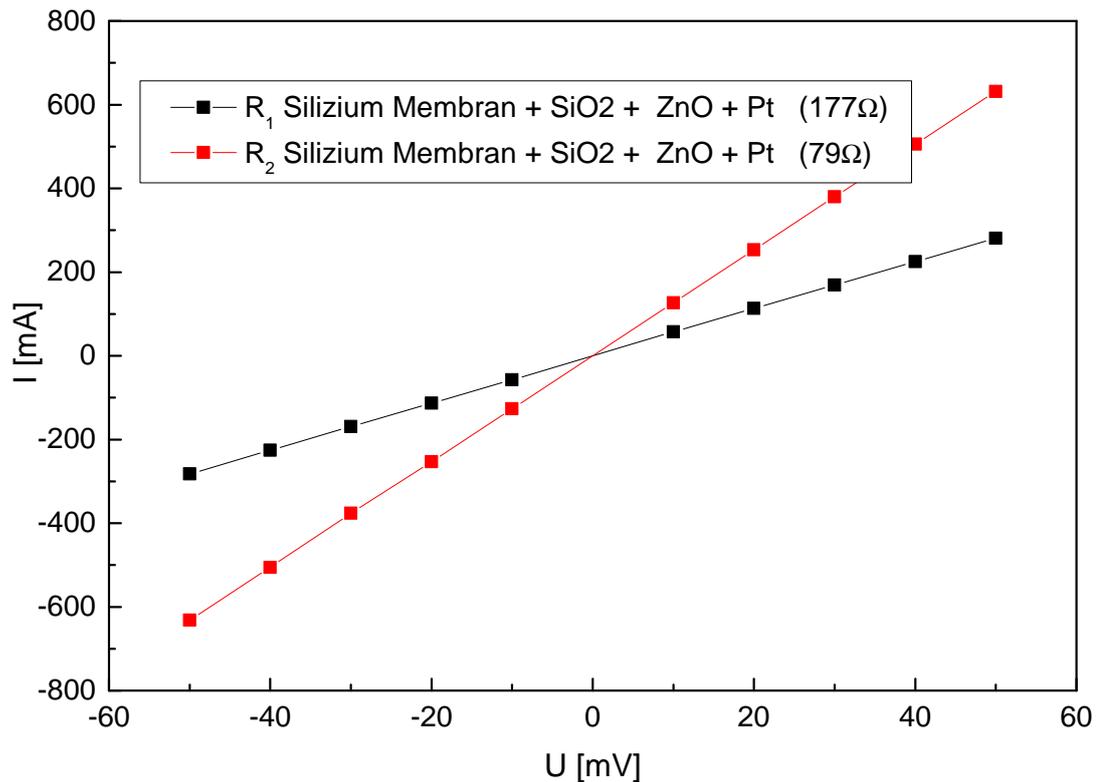


Abb. 5.23: Strom-/Spannungskennlinie einer mit Siliziumdioxid passivierten, per ALD ZnO beschichteten Siliziummembran und zusätzlicher Platin-elektrode.

Durch die zusätzliche Platinbeschichtung konnte der Schichtwiderstand der Elektrodenflächen von  $R_{2(\text{ZnO})} = 1860\Omega$  auf  $R_{2(\text{ZnO}+\text{Pt})} = 79\Omega$  reduziert werden. Der Messwiderstand zwischen den Elektrodenflächen sinkt durch die verbesserte Leitfähigkeit der Elektroden zusätzlich von  $R_{1(\text{ZnO})} = 444\Omega$  auf  $R_{2(\text{ZnO}+\text{Pt})} = 177\Omega$ . Das Verhältnis der Widerstände  $R_1/R_2$  konnte mit der zusätzlichen Beschichtung von etwa 1:4 auf 2:1 um den Faktor 8 gesteigert werden. Die signifikante Abhängigkeit des Messwiderstandes  $R_2$  vom Heizwiderstand  $R_1$  zeigt auf, dass das Verhältnis beider Widerstände für eine unabhängige Messung des Messwiderstandes im Betrieb mit aktiver Heizung noch nicht hinreichend groß genug ist.

## 5.3 Oberflächenionisation & Feldionisation an funktionalisierten elektrochemisch hergestellten Silizium Nanostrukturen

Die thermische Oberflächenionisation von Gasmolekülen stellt eine interessante Alternative zu herkömmlichen Verfahren wie z.B. radioaktiven Ionisationsquellen für die Gasanalytik dar. Entscheidende Faktoren für die Effizienz und Selektivität der Ionisation sind dabei nicht nur die reine Temperatur, sondern auch die chemische Zusammensetzung, sowie im Besonderen auch die geometrische Form bzw. Strukturierung der Ionisationsoberfläche. Im folgenden Abschnitt werden Möglichkeiten gezeigt, Strukturen für eine verstärkte thermische Oberflächenionisation auf Basis des zur Herstellung von Makroporösem Silizium verwendeten Photoelektrochemischen Ätzprozesses herzustellen.

### 5.3.1 Verstärkte Gasionisation durch nanostrukturierte Oberflächen

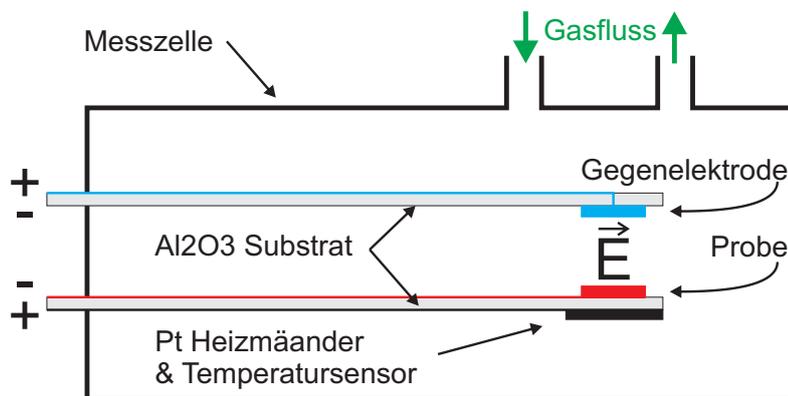


Abb. 5.24: Schematische Zeichnung: Zelle zum Messen des Ionisationsstroms zwischen beheizter Probe (rot) und Gegenelektrode (blau)

Im Rahmen des BMBF-Projektes „Nachos“ konnte gezeigt werden, dass der an einer Kathodenoberfläche durch thermische Oberflächenionisation erzeugte Ionisationsstrom stark von der geometrischen Oberflächenbeschaffenheit der Kathode abhängt. Dazu wurden vom Projektpartner EADS unter identischen Bedingungen Ionenströme von planaren, sowie nanostrukturierten und jeweils mit Platin beschichteten Proben gemessen. Die strukturierten Proben besitzen in der Mitte der Kathodenfläche jeweils ein Feld aus 7 x 7 quadratisch angeordneten „Nanospitzen“ aus Kohlenstoff, welche per Ionenstrahlabscheidung abgeschieden wurden

und anschließend per Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet wurden. Die insgesamt je 49 Spitzen nehmen mit einem Abstand von je  $2\mu\text{m}$  bzw.  $16\mu\text{m}$  nur einen sehr geringen Bruchteil der gesamten Kathodenfläche von  $5.5 \times 2.4\text{mm}^2$  ein. Die Proben wurden anschließend in einer geschlossenen Messkammer auf einem Keramiksubstrat von der Rückseite beheizt und mit verschiedenen Gasgemischen beaufschlagt. Der Stromfluss zwischen der beheizten Kathode und einer parallelen „Absaugelektrode“ bei angelegtem elektrischen Feld dient dabei als Maß für die Ionisationseigenschaften der Kathode.

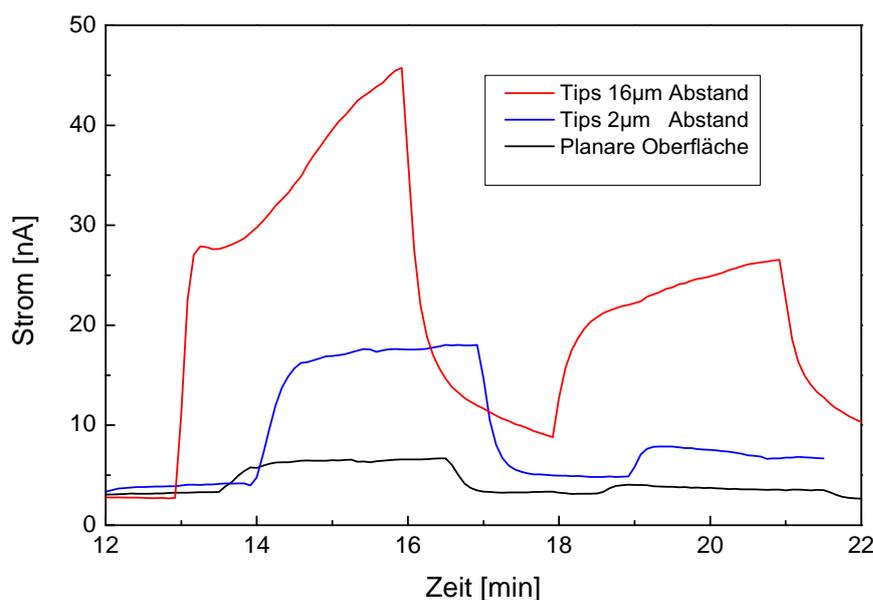


Abb. 5.25: Zeitaufgelöste Messung des Gasionenstroms an planarer Platinbeschichteter Oberfläche im Vergleich zu mit Nanospitzen versehener Oberfläche. Es wurden per Ionenstrahl-Abscheidung je 49 Kohlenstoff-Spitzen (Tips) in einem quadratischen Raster von  $7 \times 7$  Spitzen mit einem Abstand von jeweils  $2\mu\text{m}$  bzw.  $16\mu\text{m}$  abgeschieden und ebenfalls per Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet. Die Proben wurden bei angelegtem Potential mit Gaspulsen von 1%  $\text{C}_2\text{H}_2$  sowie anschließend 2%  $\text{H}_2$  beaufschlagt. (GWMH10)

Abb. 5.25 zeigt die zeitaufgelöst gemessenen Ionisationsströme der drei verschiedenen Kathodentypen. Als Trägergas wurde die Messzelle mit Stickstoff durchspült. Für die Dauer von jeweils drei Minuten wurden die Proben mit Pulsen von 1%  $\text{C}_2\text{H}_2$  und 2%  $\text{H}_2$  beaufschlagt, wobei zwischen den verschiedenen Testgasen wieder 2 Minuten lang mit reinem Stickstoff gespült wurde. Die nanostrukturierten Oberflächen führen dabei deutlich erkennbar zu einer starken Erhöhung des Ionenstroms. So führt der erste Puls mit 1%  $\text{C}_2\text{H}_2$  bei der unstrukturierten Probe

(schwarze Kurve) nur zu einem relativen Anstieg um den Faktor 1,8, während die mit Spitzen versehenen Oberflächen einen Signalhub von etwa 4,7 (blaue Kurve) sowie 15,8 besitzen, obwohl die mit Spitzen strukturierte Fläche nur 0,7‰ bzw. 0,01‰ der gesamten Kathodenfläche beträgt.

### 5.3.2 Herstellung von Silizium-Nanospitzen durch photoelektrochemisches Ätzen

Durch eine geeignete Kontrolle der Ätzparameter lassen sich mit dem bereits zuvor verwendeten photoelektrochemischen Ätzprozess (vgl. Abschnitt 4.2) neben 3D periodischen Materialien auch spitzenförmige Strukturen auf der Oberfläche eines Siliziumwafers herstellen. Im Vergleich zu der Abscheidung einzelner Spitzen wie z.B. bereits zuvor beschrieben per Ionenstrahlabscheidung, werden die Spitzen parallel in einem Prozessschritt geätzt. Bei den verwendeten Strukturparametern ( $4,2\mu\text{m}$  Spitzenabstand bei trigonaler Anordnung) und einer runden Ätzzelle mit 20mm Durchmesser führt dies zu mehr als  $10^{11}$  gleichmäßig angeordneten Silizium Nanospitzen.

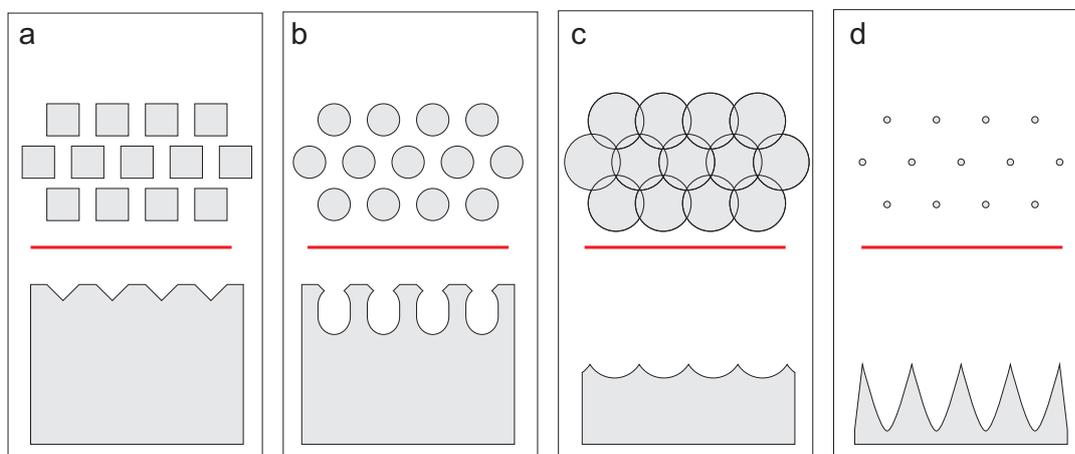


Abb. 5.26: Schematische Darstellung der signifikanten Schritte zum photoelektrochemischen Ätzen von Siliziumspitzen. Im oberen Bildteil ist jeweils der theoretische Porenquerschnitt dargestellt, unten das zu dem entsprechenden Zeitpunkt resultierende Porenprofil im Schnitt von der Seite. **A:** Vorstrukturierte Si-Oberfläche zu Beginn des Ätzprozesses. **B:** Nukleationsphase mit normalem Porenwachstum. **C:** Lift-Off durch Aufweitung des Porendurchmessers. **D:** Spitzenerzeugung durch kontrollierte Verringerung der Porendurchmesser.

Die nanospitzenunterstützte thermische Oberflächenionisation stellt einige Anforderungen an die Form und Verteilung der Spitzen auf der Siliziumoberfläche. Um ein an allen Spitzen gleich definiertes elektrisches Feld zu erhalten, ist es notwendig, dass der Abstand zwischen zwei Spitzen sowie die Höhe der Spitzen über dem Substrat für alle Spitzen identisch ist. Spitzen, die höher herausragen als andere, würden zu einem erhöhten elektrischen Feld führen, wohingegen niedrigere Spitzen elektrostatisch „abgeschirmt“ werden würden. Dies schließt ungeordnete Systeme wie z.B. per Plasmaätzverfahren hergestellte „Schwarze Silizium“(GHS<sup>+</sup>15) Oberflächen aus. Beim verwendeten Ätzprozess sind beide Bedingungen aneinander gekoppelt und gehen aus der lithografischen Vorstrukturierung hervor, welche die Position und somit die Abstände der Spitzen klar definiert. In Abbildung 5.26 sind schematisch die wesentlichen Schritte zum photoelektrochemischen Ätzen von Silizium Spitzenarrays dargestellt. Ausgehend von einer trigonalen Porenanordnung entspricht der Abstand zwischen zwei benachbarten Poren der Gitterkonstanten  $a$ . Das  $r/a$  Verhältnis beschreibt das Verhältnis zwischen dem Porenabstand  $a$  und dem Porenradius  $r$ . Zunächst wird für eine optimale Nukleationsphase an den KOH-Pits eine Stromdichte im Bereich für normales Porenwachstum ( $r/a \leq 0.5$ ) gewählt. Nach der Nukleationsphase wird durch die Erhöhung des Ätzstroms das  $r/a$  Verhältnis an der aktuellen Porenfront erhöht, bis sich die Poren bei  $r/a = 0.5$  berühren, anschließend überlappen und bei  $r/a \geq \sqrt{3}/3$  die komplette Oberfläche bedecken. Dies führt zu einer direkten Ablösung der oberen Schicht mit den KOH-Pits und dem eingeleiteten Porenwachstum vom darunterliegenden Substrat. Durch eine kontrollierte Verringerung des Ätzstroms und somit der Porenradien im Bereich von  $r/a = \sqrt{3}/3 \rightarrow 0.5$ , bilden sich so jeweils zwischen drei benachbarten Poren Spitzen bzw. anschließend Stäbe. Um Spitzen mit möglichst geringen Durchmessern und für eine stärkere Feldüberhöhung auch möglichst geringen Krümmungsradien an der Spitze herzustellen ist es allerdings notwendig, die Strukturen nach dem photoelektrochemischen Ätzen noch ein oder mehrmals thermisch zu oxidieren und das gewachsene Oxid jeweils in einer fluss-säurehaltigen Lösung zu entfernen. Die zusätzlichen Oxidationsschritte haben vor allem drei wesentliche Gründe und Vorteile:

1. Ein direktes Ätzen von Spitzen bzw. Stäben mit Durchmessern von nur wenigen Nanometern bei Abständen von mehreren Mikrometern ist sowohl regelungstechnisch als auch von den Materialanforderungen, wie zum Beispiel der Homogenität der Waferdotierung betreffend, in der Praxis kaum möglich. Dies liegt daran, dass der Ätzstrom als Regelungsgröße in etwa proportional zur Porosität der Ätzung ist. Der Einfluss von Störungen und Materialinhomogenitäten auf den resultierenden Radius divergiert somit im Bereich von Porositäten  $\rightarrow 1$  (vgl. Abbildung 5.27a). Durch die im Anschluss

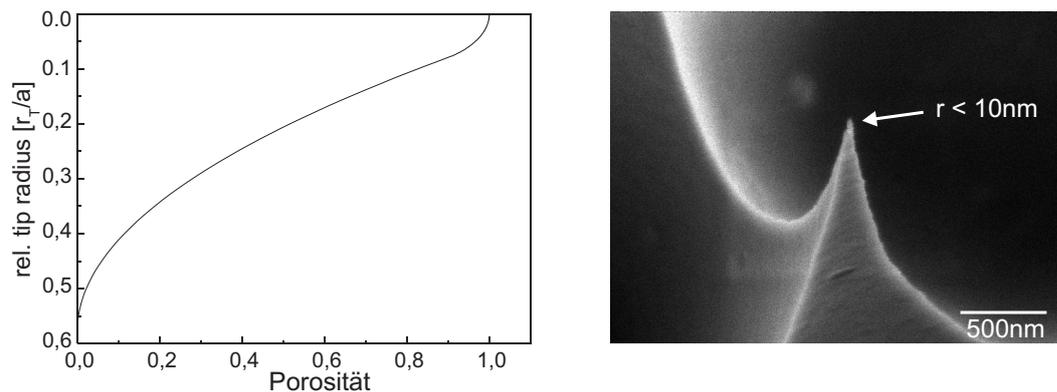


Abb. 5.27: **Links:** Mathematischer Zusammenhang zwischen dem relativen Radius der Siliziumspitze und der Porosität der Ätzung. **Rechts:** Detailaufnahme einer einzelnen Siliziumspitze.

an das photoelektrochemische Ätzen folgenden Oxidationsschritte werden die Spitzendurchmesser nachträglich verringert. Die letztendlich geformten Spitzen gehen also aus einem Bereich mit geringerer Porosität während des Ätzprozesses und somit einer geringeren relativen Variation der Spitzendurchmesser hervor.

2. Nach dem Ätzprozess befindet sich auf der Oberfläche der Makroporen ein je nach gewählter Ätzparameter mehr oder weniger starker Film aus mesoporösem Silizium, welcher durch die Oxidationsschritte ebenso entfernt werden kann.
3. Bei der Oxidation kommt es zu einer Volumenausdehnung des Siliziumdioxides gegenüber dem Silizium. Der dadurch entstehende kompressive Druck auf nach außen gekrümmte Oberflächen, führt zu einer verringerten Sauerstoffdiffusion in das Silizium (MS82). Dadurch verringert sich die Oxidationsrate an diesen Stellen gegenüber ebenen Oberflächen. Dies führt zu einer konkaven Umformung der Spitzenkonturen, so dass die Herstellung von Spitzen mit Krümmungsradien im Bereich weniger Nanometer möglich ist.

Im Vergleich zu anderen isotropen oder auch anisotropen (ATB05) Ätzverfahren zum Herstellen von Siliziumspitzen, ist das Aspekt-Verhältnis und auch das genaue Profil der Spitzen nicht vom chemischen Prozess her beschränkt, sondern kann in einem großen Fenster beliebig kontrolliert werden. So ist es z.B. ohne Änderungen am Elektrolyt oder anderen äußeren Bedingungen möglich, sowohl

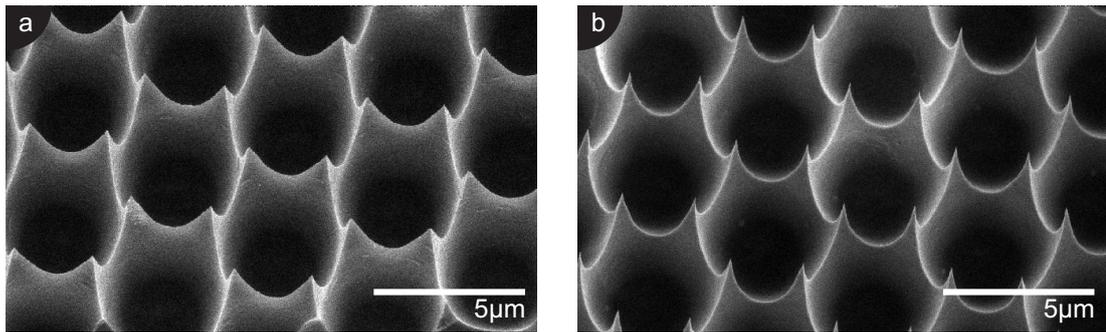


Abb. 5.28: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme: Vergleich zur Verringerung des Krümmungsradius der Siliziumspitzen durch mehrfache zyklische thermische Oxidation. **A:** Nanospitzenoberfläche nach einem Oxidationsschritt (20h, 900°C, normale Atmosphäre). **B:** Nanospitzenoberfläche nach dem zweiten Oxidationsschritt.

flache konkave Spitzen (Abb. 5.28) also auch beliebig lange nadelförmige Spitzen (Abb. 5.29) herzustellen.

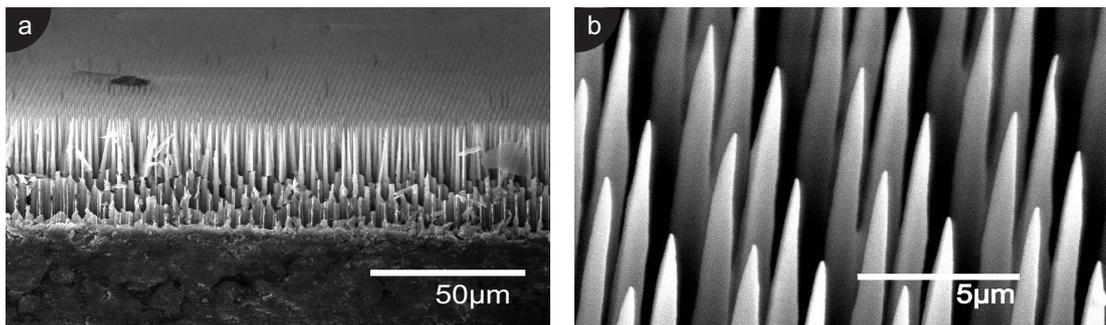


Abb. 5.29: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme: Silizium Nanospitzen-Array besputtert mit 100nm Platin.

Für die thermische Gasionisation werden die Siliziumspitzen zusätzlich mit einem Material, welches den Ionisationsprozess unterstützt, beschichtet. In Anlehnung von Arbeiten zur thermischen Oberflächenionisation an heißen Platinoberflächen (SMM<sup>+</sup>87), wurden die Siliziumspitzen zunächst am Fraunhofer Institut für physikalische Messtechnik (IPM) Freiburg mit Tantal als Haftvermittler und Platin als Ionisationsoberfläche per Kathodenzerstäubung (Sputtern) beschichtet. Wie in Abbildung 5.29 zu sehen ist, führt die Beschichtung über das Sputterverfahren bereits zu einer guten homogen geschlossenen Oberfläche auf den Siliziumspitzen.

### 5.3.3 Elektronen Feldemission

In Vorversuchen konnte bereits gezeigt werden, dass eine geeignete Strukturierung der Emitteroberfläche auch bei der thermischen Oberflächenionisation zu einer signifikanten Verstärkung der resultierenden Ionenstromdichte führt. Da der Effekt der thermischen Oberflächenionisation und vor allem der daraus resultierende Ionenstrom ein komplexer Vorgang ist, der durch verschiedene physikalische Mechanismen beeinflusst wird, wurden zunächst die Feldemissionseigenschaften im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. Die kalte Feldelektronenemission im Vakuum liefert wertvolle Daten, durch die direkte Rückschlüsse auf den lokalen Feldüberhöhungseffekt der strukturierten Oberflächen gezogen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte am „Centre for Advanced Photonics & Electronics“ der Universität Cambridge ein Aufbau zur Messung der Elektronen-Feldemissions-Kennlinien der zuvor hergestellten Strukturen genutzt werden. Der Aufbau der Messkammer ist in Abbildung 5.30 schematisch dargestellt.

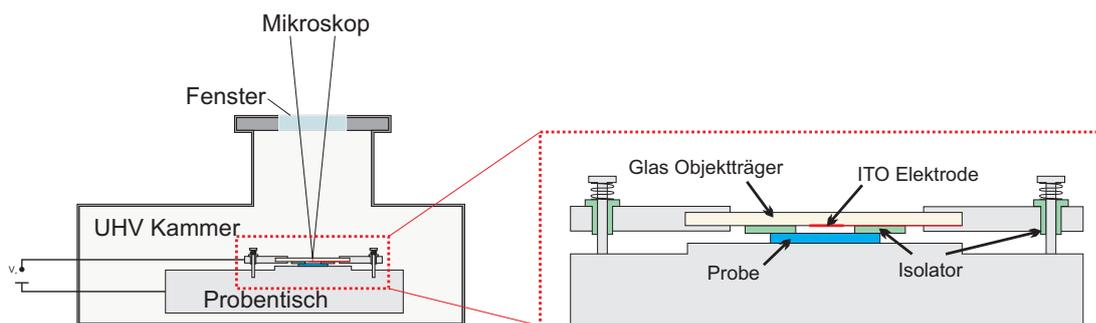


Abb. 5.30: Schematische Darstellung der UHV Messkammer zur Messung von Feldemissionsströmen. **Links:** Kammer im Überblick mit optischer Inspektionsmöglichkeit von oben auf die Probe. **Rechts:** Proben­kontaktierung im Detail.

Die Messungen wurden in einer UHV Kammer bei einem Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  mBar durchgeführt. Zur Messung liegen die Proben im elektrischen Kontakt auf einer geerdeten beheizbaren Aluminiumplattform. Die Gegenelektrode bildet ein transparenter Kontakt aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). Der kreisrunde etwa 6mm große ITO Kontakt ist auf einem Glas-Objektträger aufgebracht und zu einer Seite hin mit einer Aluminiumhalterung kontaktiert, welche den Objektträger einfasst. Auf dem ITO Kontakt wurde zusätzlich eine dünne Phosphorschicht aufgebracht. Der transparente ITO Kontakt ermöglicht eine optische Inspektion von lokalen elektrischen Durchbrüchen, welche durch eine Lumineszenz in der

Phosphorschicht sichtbar werden.

Die zu vermessenden strukturierten Proben wurden großflächig auf einem 150mm Siliziumwafer in 2%gew. Fluorwasserstoffsäure ( $HF : H_2O/C_2H_6O \hat{=} 1:15:15$ ) geätzt (Vgl. Abschnitt 4.2) und anschließend per Laser in einzelne Chips a  $10 \times 10 mm^2$  vereinzelt. Dadurch können Fehler durch Schwankungen in der Prozessierung der einzelnen Proben minimiert werden. Da beim Ätzen von Spitzen im Gegensatz zum Porenätzen höhere Stromdichten notwendig sind, zeigt sich bei den gewählten Ätzparametern der Einfluss des kontaktierungsbedingtem Potentialabfalls vom Randkontakt des Wafers hin zur Wafermitte. Im Bereich der Wafermitte findet der Ätzprozess daher mit leichtem Unterpotential statt, was zur Folge hat, dass die Porenböden in diesen Bereichen eine flachere und somit breitere Spitze ausbilden als im Randbereich des Wafers. Da eine geringe Änderung der Porosität bereits einen großen Einfluss auf die Geometrie der hergestellten Siliziumspitzen hat (vgl. Abb. 5.27), kann dieser Effekt hier genutzt werden, um mit einer einzelnen Ätzung kontrolliert Proben mit unterschiedlichen effektiven Aspektverhältnissen herzustellen. Nach dem photoelektrochemischen Ätzen werden die Spitzen zwei mal jeweils bei  $900^\circ C$  für 240min in reiner Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Die entstandene Oxidschicht wird dabei nach jedem Oxidationsprozess in einer wässrigen HF Lösung (5%) entfernt. Wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert, wird damit nicht nur die nanoporöse Oberflächenschicht von den Porenwänden entfernt, sondern auch eine weitere Aufweitung der Poren und ein „Schärfen“ der Spitzen bewirkt.

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit zukünftig geplanten Messungen des Gasionenstroms zu gewährleisten, wurden die Siliziumspitzen anschließend per Atomlagenabscheidung mit 50nm Titandioxid sowie die Hälfte der Proben zusätzlich per Kathodenzerstäubung mit 50nm Platin beschichtet. Dies soll der besseren Vergleichbarkeit der **geätzten** Siliziumspitzen mit den zuvor gezeigten einzeln **abgeschiedenen** und platinbeschichteten Kohlenstoffspitzen dienen.

Zunächst wurde der Einfluss der geometrischen Strukturparameter auf die Emissionskennlinie untersucht. Abbildung 5.31 veranschaulicht anhand einer Struktur mit quadratischer Porenanordnung schematisch den Einfluss der Porosität bzw. des  $r/a$ -Verhältnisses (Abschnitt 3.2.2) auf die Oberflächentopologie. Bei einer quadratischen Porenanordnung bilden sich freistehende Spitzen bei einem  $r/a$ -Verhältnis von  $1 < (r/a) < \sqrt{2}$ . Das Ätzprofil wurde für die Herstellung von freistehenden Spitzen zudem so gewählt, dass das  $r/a$ -Verhältnis von der Poren-

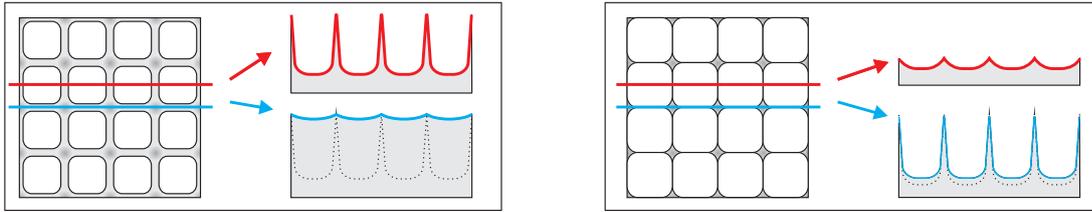


Abb. 5.31: Schematische Darstellung der Oberflächentopologie der photoelektrochemisch geätzten Siliziumspitzen in Abhängigkeit des  $r/a$ -Verhältnisses im Bereich hoher Porositäten. **Links:** Bei  $r/a \rightarrow 1$  bilden sich an der Oberfläche scharfe „2D“ Kanten, jedoch noch keine exponierten „3D“ Spitzen. **Rechts:** Bei  $r/a > 1$  bilden sich zwischen umliegenden Porenzentren exponierte „3D“ Spitzen.

öffnung zum Porenboden leicht abnimmt. So kann gewährleistet werden, dass eine scharfe Spitze an der Probenoberfläche geformt werden kann.

Zur Charakterisierung der Feldemissionseigenschaften der hergestellten Proben wurden Strom / Spannungskennlinien mit Potentialen zwischen 0V und 5000V aufgenommen, was bei einem Elektrodenabstand von 0.5mm einer maximalen externen elektrischen Feldstärke von  $10V/\mu m$  entspricht.

Als Referenz wurden zunächst Kennlinien von Proben mit unstrukturierter Oberfläche (polierte Silizium Oberflächen) jeweils mit Titandioxid bzw. Titandioxid + Platin (im Folgenden nur noch als Platin Beschichtung bezeichnet) beschichtet gemessen. Anschließend wurden analog jeweils mit identischen Parametern strukturierte Titandioxid & Platinbeschichtete Proben gemessen. Die entsprechenden Kennlinien sind in Abbildung 5.32 vergleichend dargestellt.

Zur besseren Diskussion der Kurven wird die *Einschaltfeldstärke* als die Feldstärke definiert, bei der sich der experimentell gemessene Feldemissionsstrom vom unteren Stromlimit bzw. dem Rauschlimit der Messanordnung abhebt und ein Verhalten nach der zu erwartenden Fowler-Nordheim-Theorie zeigt. Das Rauschlimit liegt durch leicht schwankende Bedingungen beim manuellen Einbau der Proben je im Bereich von etwa  $10^{-10} - 10^{-9} A$ , so dass die Kurvenform unterhalb der Einschaltfeldstärke für die Deutung der Kurvenform nicht in Betracht gezogen werden muss. Im direkten Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächenstrukturierung der Proben zu einer deutlichen Absenkung der notwendigen Einschaltfeldstärke führt. Die erzielten Feldemissionsströme der strukturierten Proben liegen somit mehrere Größenordnungen über den Strömen der unstrukturierten Proben. Der Einfluss der unterschiedlichen Beschichtungen ist ebenfalls deutlich zu erkennen. Im Einklang mit der Fowler-Nordheim Theorie weisen die Kennlinien der mit Platin beschichteten Proben aufgrund der niedrigeren Aus-

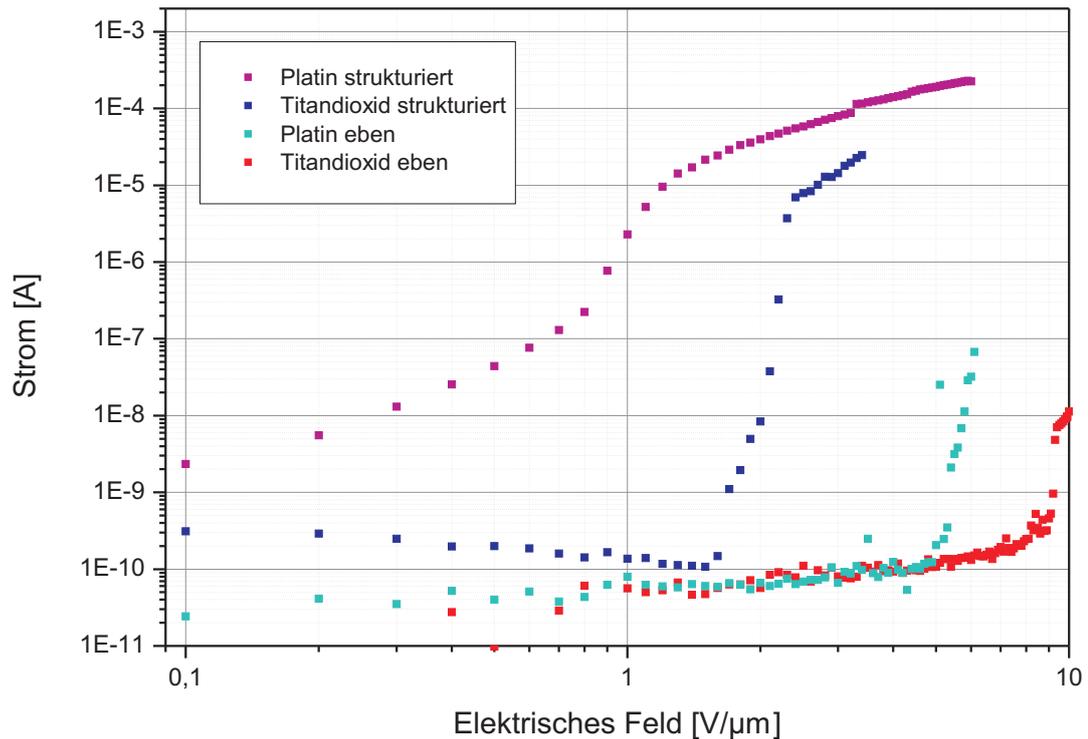


Abb. 5.32: Messergebnisse: Elektronen-Feldemissionsstrom in Abhängigkeit von der externen elektrischen Feldstärke. Vergleich des Einflusses von verschiedenen Materialien und Oberflächenbeschaffenheiten.

trittsarbeit ( $\phi_{Pt} \approx 5,1eV$ ) gegenüber den mit Titandioxid beschichteten Proben ( $\phi_{TiO_2} \approx 6,2eV$ ) eine stark reduzierte Einschaltfeldstärke bei jeweils gleichen Oberflächenstrukturierungen auf. Auffällig ist hierbei, dass die strukturierte platinbeschichtete Probe bereits bei geringen Feldstärken unterhalb des charakteristischen Einschaltverhaltens der Feldemission einen stetig steigenden Strom oberhalb des Rauschlimits aufweist. Da sich während der Messungen und des mechanischen Handlings der Proben jedoch gezeigt hat, dass die Haftung der Platinschicht auf der Titandioxidschicht nicht den gewünschten Anforderungen entspricht, kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben dem reinen Feldelektronenstrom nicht auch ein Auf- bzw. Ablösen der Platinschicht einen Beitrag zum gemessenen Strom beiträgt. Aus diesem Grund wurden für weitere Messungen ausschließlich die Proben mit reiner Titandioxid Beschichtung verwendet.

Zur genaueren Quantifizierung des Einflusses der Oberflächenstrukturierung auf den Verstärkungsfaktor  $\beta$  (vgl. 3.44), wurden anschließend die Kennlinien von Proben mit identischer Spitzendichte, jedoch verschiedenen effektiven Porositäten

Probe	Spitzenhöhe [ $\mu\text{m}$ ]	Aspektverhältnis	Einschaltfeldstärke [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]	Verstärkungsfaktor $\beta$
A	6,8	0,56/1,34	-	-
B	12,5	1,04/2,52	-	-
C	19,5	1,63/3,92	2	1400
E	22,4	1,87/4,50	0,8	2800
F	24,7	2,06/4,97	0,5	4600

Tab. 5.1: Übersicht über die geometrischen Kenngrößen der untersuchten Proben A-F und den dazu gehörigen experimentell ermittelten Elektronenfeldemissionseigenschaften.

gemessen. Da die Porosität und somit das  $r/a$  Verhältnis wie zuvor diskutiert vom Rand des Wafers zur Mitte hin zunimmt, kann eine Messreihe mit vereinzelt Proben aus verschiedenen Abständen zur Wafermitte durchgeführt werden. Die resultierenden Kennlinien sind in Abbildung 5.33 dargestellt.

Es ist ein deutlicher Trend in den Kennlinien der Proben für die Abhängigkeit vom  $r/a$ -Verhältnisses zu erkennen.

Die Probe aus der Wafermitte ( $12\mu\text{m TiO}_2 - F$ ) zeigt ein scharfes Einschaltverhalten ab einer elektrischen Feldstärke von  $E \approx 0,6\text{V}/\mu\text{m}$  bei einem Emissionsstrom von  $I_{FE} \approx 10^{-8}\text{A}$  und einem Maximalstrom von etwa  $3 * 10^{-3}\text{A}$  bei einer Feldstärke von  $10\text{V}/\mu\text{m}$ . Mit kleiner werdendem  $r/a$ -Verhältnis verschiebt sich die Einschaltfeldstärke zu etwa  $0,8\text{V}/\mu\text{m}$  (Probe  $12\mu\text{m TiO}_2 - E$ ) bzw.  $2\text{V}/\mu\text{m}$  (Probe  $12\mu\text{m TiO}_2 - C$ ), während der Maximalstrom bei  $10\text{V}/\mu\text{m}$  konstant bleibt. Näher am Waferrand (Proben  $12\mu\text{m TiO}_2 - B$  und  $12\mu\text{m TiO}_2 - A$ ) verändert sich jedoch die charakteristische Form der Emissionskennlinie. Statt eines scharfen Einschaltverhaltens ist bei weiter sinkendem  $r/a$ -Verhältnis nur noch eine stark verbreiterte, in der doppelt logarithmischen Auftragung nahezu lineare Abhängigkeit zu beobachten. Bis zu einer Feldstärke von  $10\text{V}/\mu\text{m}$  ist im Gegensatz zu den Proben F-C auch noch kein Sättigungsverhalten zu beobachten, so dass die Ströme am Ende der Kennlinie auch mehrere Größenordnungen unterhalb der Emissionsströme dieser Proben liegen.

Für eine bessere Auswertung der Emissionskennlinien wird in der „Fowler-Nordheim-Darstellung“  $\ln(I/E^2)$  gegenüber  $1/E$  aufgetragen, so dass eine ideale Feldemission nach Gleichung 3.44 die Form einer Geraden erhält. Durch einen entsprechenden Fit kann der Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  so ermittelt werden. In Abbildung 5.34 sind exemplarisch die Kennlinien für drei Proben mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen (Proben C, E und F) dargestellt. Nach Erreichen der Einschalt-

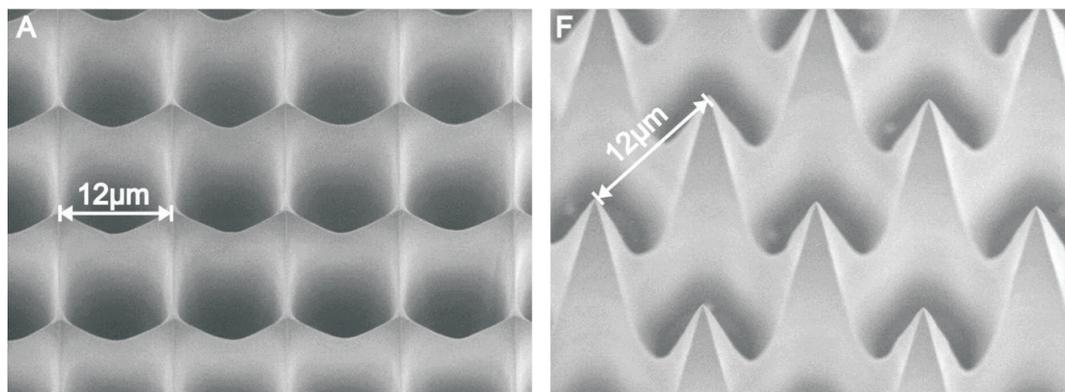
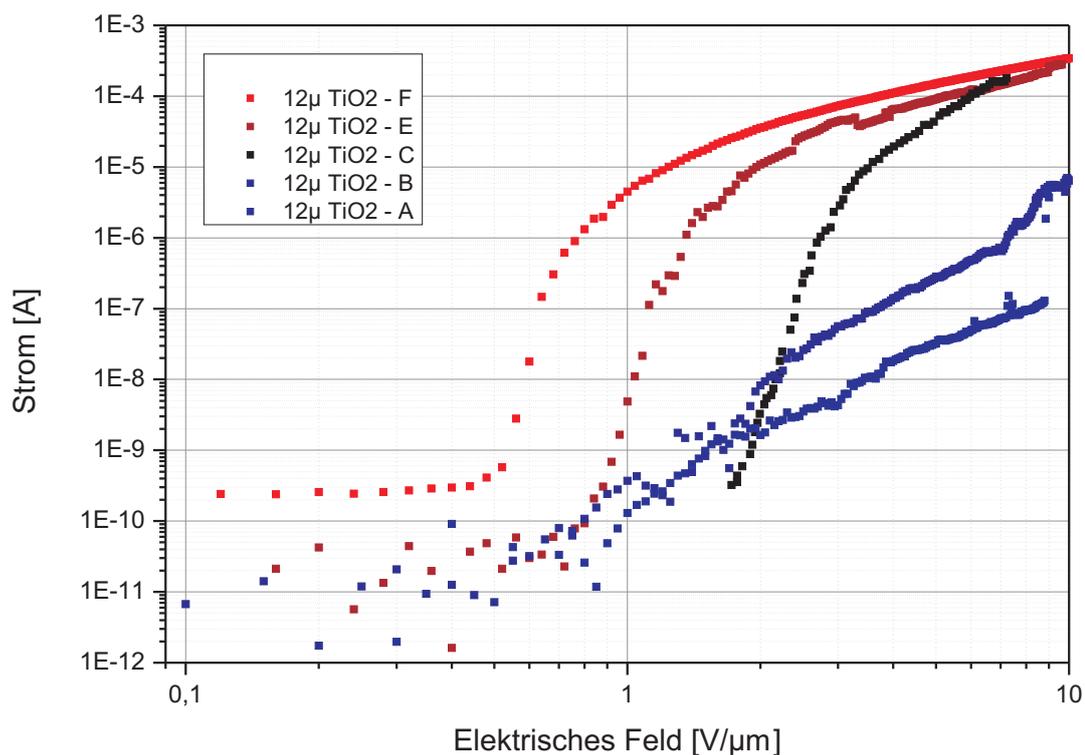


Abb. 5.33: **Oben:** Messergebnisse: Elektronen-Feldemissionsstrom von mikrostrukturierten titandioxidbeschichteten Silizium in Abhängigkeit von der externen elektrischen Feldstärke. Bei identischer lateraler Anordnung der Spitzen, steigt das Aspektverhältnis / die Länge der Spitzen von Probe A zu Probe F. **Unten:** Rasterelektronenmikroskop Aufnahme ( $20^\circ$  Betrachtungswinkel). Veranschaulichung der unterschiedlichen Spitzengeometrien / Aspektverhältnisse von Probe A und Probe F.

feldstärke zeigen alle drei Proben zunächst einen der Fowler-Nordheim Theorie entsprechenden linearen Anstieg, welcher jedoch bei jeweils gleichem Niveau in

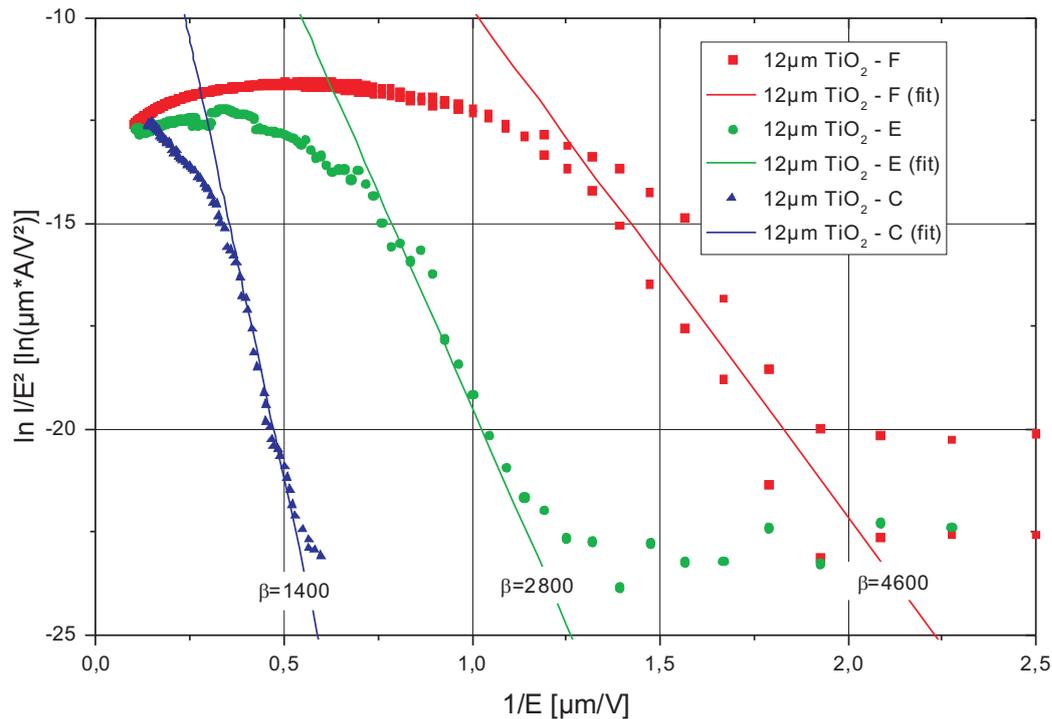


Abb. 5.34: Fowler-Nordheim-Darstellung der Messdaten für drei ausgewählte Proben mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen. Im linearen Bereich wurde jeweils ein Fit zur Bestimmung des Feldüberhöhungsfaktors  $\beta$  durchgeführt.

ein Sättigungsverhalten übergeht. Zur Bestimmung der  $\beta$ -Faktoren wurde Gleichung 3.44 daher visuell im entsprechend linearen Teil der Kennlinien angefitet zu  $\beta_C = 1400$ ,  $\beta_E = 2800$  sowie  $\beta_F = 4600$  ergeben.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Kennlinien, wurden von Probe *F* 10 Kennlinien in Reihe mit hoher Auflösung über den gesamten Feldstärkebereich von  $0 - 10\text{V}/\mu\text{m}$  aufgenommen. Die Messung einer einzelnen Kennlinie dauerte dabei etwa 15min. Wie in Abbildung 5.35 zu erkennen ist, ist der Kurvenverlauf, sowohl was die absolute Intensität als auch die Einschaltfeldstärke betrifft, sehr gut reproduzierbar. Es deutet sich jedoch auch eine leichte Degeneration der Emissionseigenschaften an, so dass die Feldstärken sich bei jedem Durchgang der Kennlinie nahezu gleichmäßig in Richtung größerer notwendiger Feldstärken verschieben.

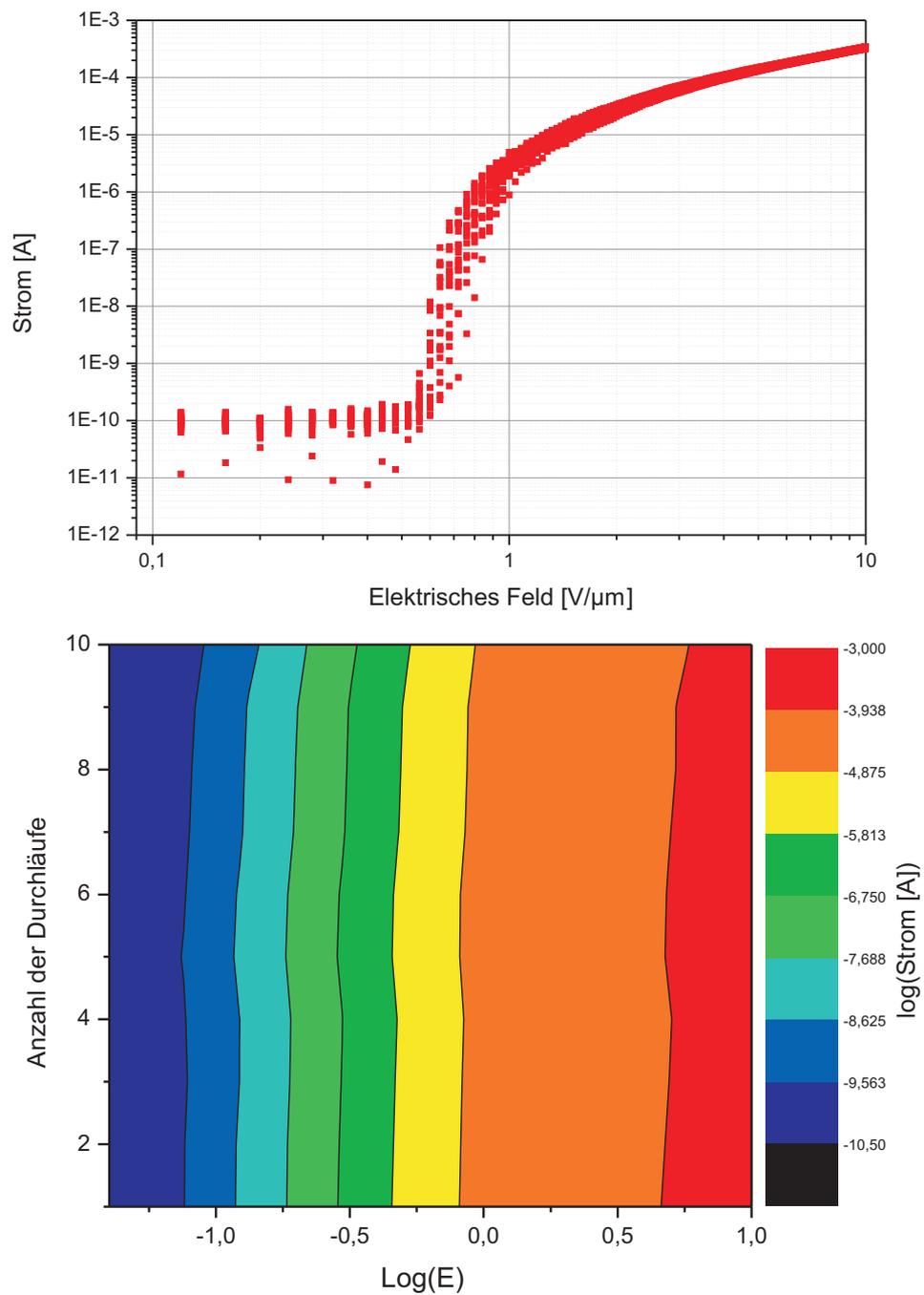


Abb. 5.35: Messwerte: Emissionsstrom - Kennlinienstabilität für 10 lineare Durchläufe der externen elektrischen Feldstärke zwischen 0–10V/μm. **Oben:** Punktwolke der einzelnen Messwerte. **Unten:** Doppelt logarithmische 2D Darstellung der einzelnen Kennliniendurchläufe zur Visualisierung der Verschiebung der Einschaltfeldstärke.

Um die Langzeitstabilität der Strukturen weiterhin zu überprüfen, wurde der Feldemissionsstrom bei konstantem elektrischen Feld über einen Zeitraum von etwa 1000 Minuten gemessen. Die Feldstärke wurde dabei so gewählt, dass der Emissionsstrom im Bereich von etwa  $10^{-5} A$  und somit im „aktiven“ Bereich jedoch unterhalb der zu erkennenden Sättigung liegt.

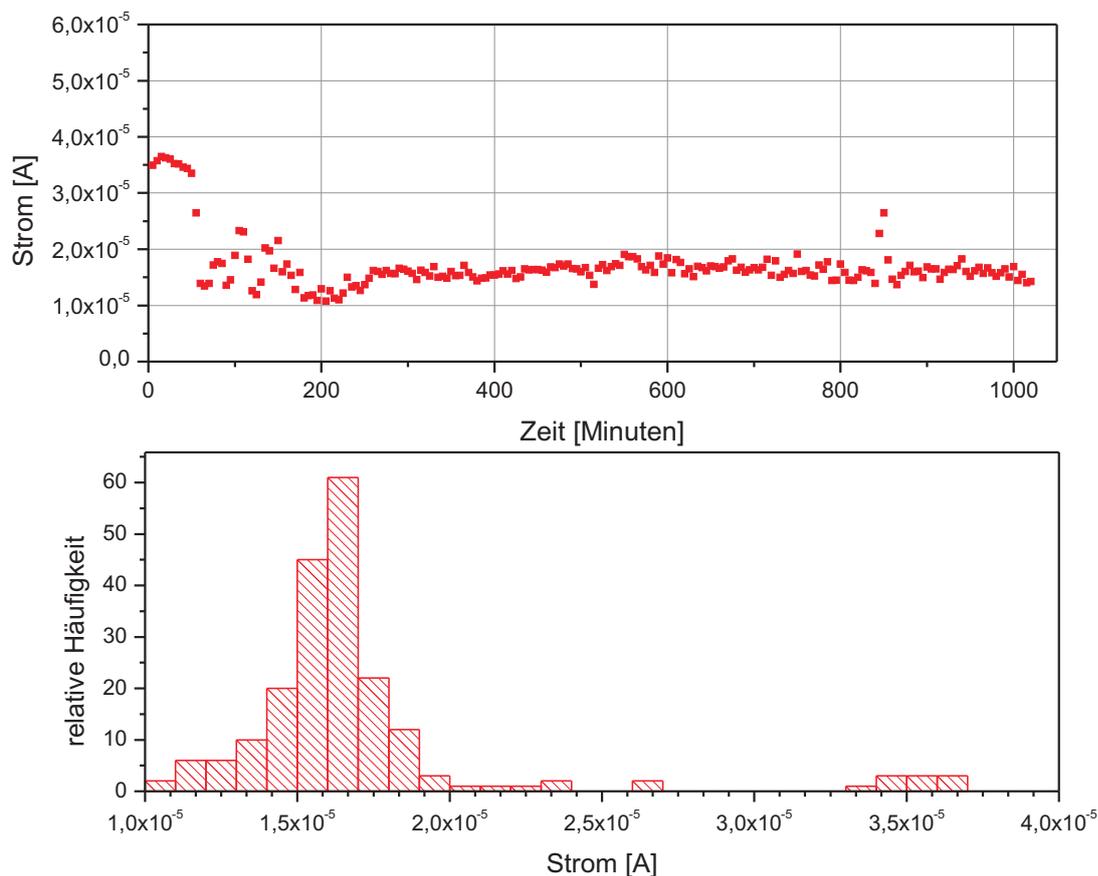


Abb. 5.36: Messdaten: Langzeitstabilität des Elektronen Feldemissionsstroms bei konstantem externen elektrischen Feld über einen Zeitraum von 900 Minuten. **Oben:** Zeitlicher Verlauf. **Unten:** Statistische Verteilung.

Der zeitliche Verlauf des Feldemissionsstroms (Abbildung 5.36) lässt sich in zwei unterschiedliche Abschnitte einteilen. Während einer Einbrennphase innerhalb der ersten 200 Minuten sinkt der Strom auf etwa 50% ab. Nach dieser Einbrennphase ist der Emissionsstrom nahezu konstant. Neben dem vorhandenen Rauschen sind zeitlich leichte Schwankungen zu erkennen, allerdings keine deutliche Tendenz für eine weitere stetige Verringerung des Emissionsstroms.

Obwohl die Feldemissionsmessungen bei einem Druck im Bereich von  $10^{-8}$  mbar durchgeführt wurden, sollte für eine anschließende Diskussion der Kennlinien zu-

nächst ausgeschlossen werden, dass der gemessene Strom Beiträge von Feldionisierten Molekülen innerhalb der Messkammer beinhaltet. Dazu wurde die Messkammer mit Stickstoff gespült, um anschließend in Abhängigkeit von verschiedenen Kammerdrücken Strom- Spannungskennlinien zu messen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.37 dargestellt.

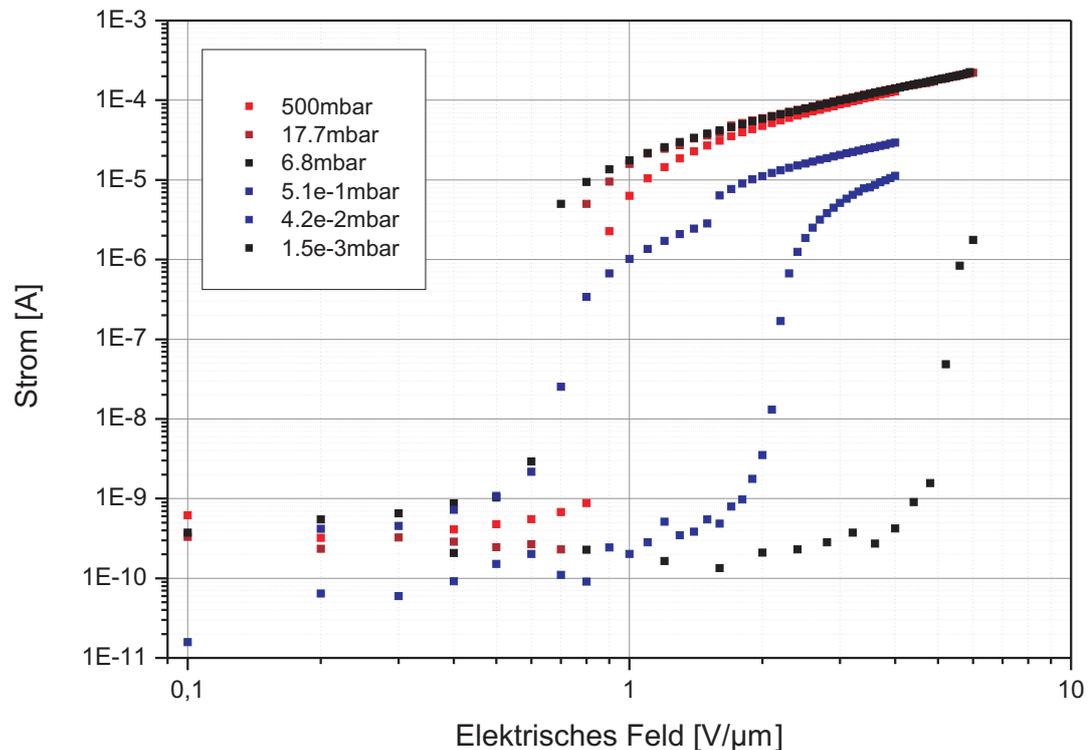


Abb. 5.37: **Messdaten:** Feldionisationsstrom in Stickstoff-Atmosphäre in Abhängigkeit von der externen elektrischen Feldstärke bei unterschiedlichen Drücken.

Analog zu den Kennlinien der Feldemission ist charakteristisch ein sprunghafter Anstieg des Stroms ab einer bestimmten Einschaltfeldstärke zu beobachten. Die Einschaltfeldstärke liegt bei einem Kammerdruck von  $500\text{mbar}$  zunächst bei etwa  $0,8\text{V}/\mu\text{m}$ . Mit sinkendem Kammerdruck sinkt bei einem Druck von  $6,8\text{mbar}$  auch die Schwelle für die Feldionisation auf etwa  $0,6\text{V}/\mu\text{m}$ . Bei weiter abnehmendem Kammerdruck steigt die Schwelle wieder an, so dass die Einschaltfeldstärke bei einem Druck von  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$  bereits bei etwa  $4\text{V}/\mu\text{m}$  liegt. Da diese Schwelle bereits weit oberhalb der Einschaltfeldstärken der Elektronen-Feldemission bei einem Kammerdruck von  $10^{-8}\text{mbar}$  (Abbildung 5.33) liegt, kann im Hochvakuumbereich ein nennenswerter Beitrag der Feldionisation zum gemessenen Elektronen Ionisationsstrom demnach also ausgeschlossen werden.

## 5.3.4 Weiterführende Diskussion der Ergebnisse

### 5.3.4.1 Elektronenfeldemission

#### Bewertung des Verstärkungsfaktors

Bei den gemessenen Kennlinien der Elektronen-Feldemissionsströme konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis der Spitzenstrukturen und dem erreichten Strom bzw. in diesem Fall als bessere Kenngröße der zuvor definierten Einschaltfeldstärke beobachtet werden. In der Fowler-Nordheim Darstellung (vergleiche Abbildung 5.34) konnte im Bereich oberhalb der Einschaltfeldstärke jeweils mit hinreichenden Datenpunkten per Angleich der entsprechende Beta-Faktor der jeweiligen Probe ermittelt werden. Im Folgenden soll nun der Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren und den ebenfalls vermessenen geometrischen Kenndaten der Oberflächenstrukturierung genauer untersucht werden. Dazu wurde ein FEM-Modell von jeweils einer einzelnen Spitze mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen modelliert. Als Grundform wurden näherungsweise für die in den Siliziumwafer geätzten Poren bzw. Mulden sich überlappende Ellipsoide modelliert. Dies entspricht vor allem im „aktiven“ Bereich der oberen Schnittflächen sehr gut den entsprechend per Mikroskopie charakterisierten Strukturen. Da die Strukturen nach dem Ätzen und Oxidationsschärpen (vergleiche Abschnitt 5.3.2) allesamt mit einer zusätzlichen konformalen Titandioxid Schicht beschichtet wurden, wurde die Schichtstärke von 100nm sowohl für den Krümmungsradius der zentralen Spitze als auch für die übrigen Schnittkanten der Poren in der entsprechend modellierten Einheitszelle gewählt.

Die somit berechnete elektrische Feldstärke auf der Oberfläche der Elektrode ist in Abbildung 5.38 exemplarisch für jeweils eine Spitzenstruktur mit Aspektverhältnis von 1 sowie 2 dargestellt. Die entspricht den diskutierten Proben  $12\mu\text{m-TiO}_2\text{-B}$  sowie  $12\mu\text{m-TiO}_2\text{-F}$ . Im Vergleich zu den zuvor ermittelten  $\beta$ -Faktoren von  $\beta_C = 1400$  (Aspektverhältnis 1.6) und  $\beta_F = 4600$  (Aspektverhältnis 2) wirken die berechneten lokalen Feldüberhöhungsfaktoren von 42,7 und 74,7 zunächst sehr moderat. Auffällig ist auch, dass die geometrische lokale Feldüberhöhung in diesem Regime annähernd proportional zum Aspektverhältnis skaliert, wohingegen der Beta-Faktor näherungsweise eine quadratische Abhängigkeit aufweist. In der Literatur gibt es für ähnliche Strukturen analoge Beobachtungen, dass der experimentell ermittelte  $\beta$ -Faktor um ein vielfaches höher ist, als die rein geometrisch erwartete Feldüberhöhung. In (GZS<sup>+</sup>95) wird daher z.B. davon ausgegangen, dass der effektive resultierende Verstärkungsfaktor als Produkt der verschiedenen Rau-

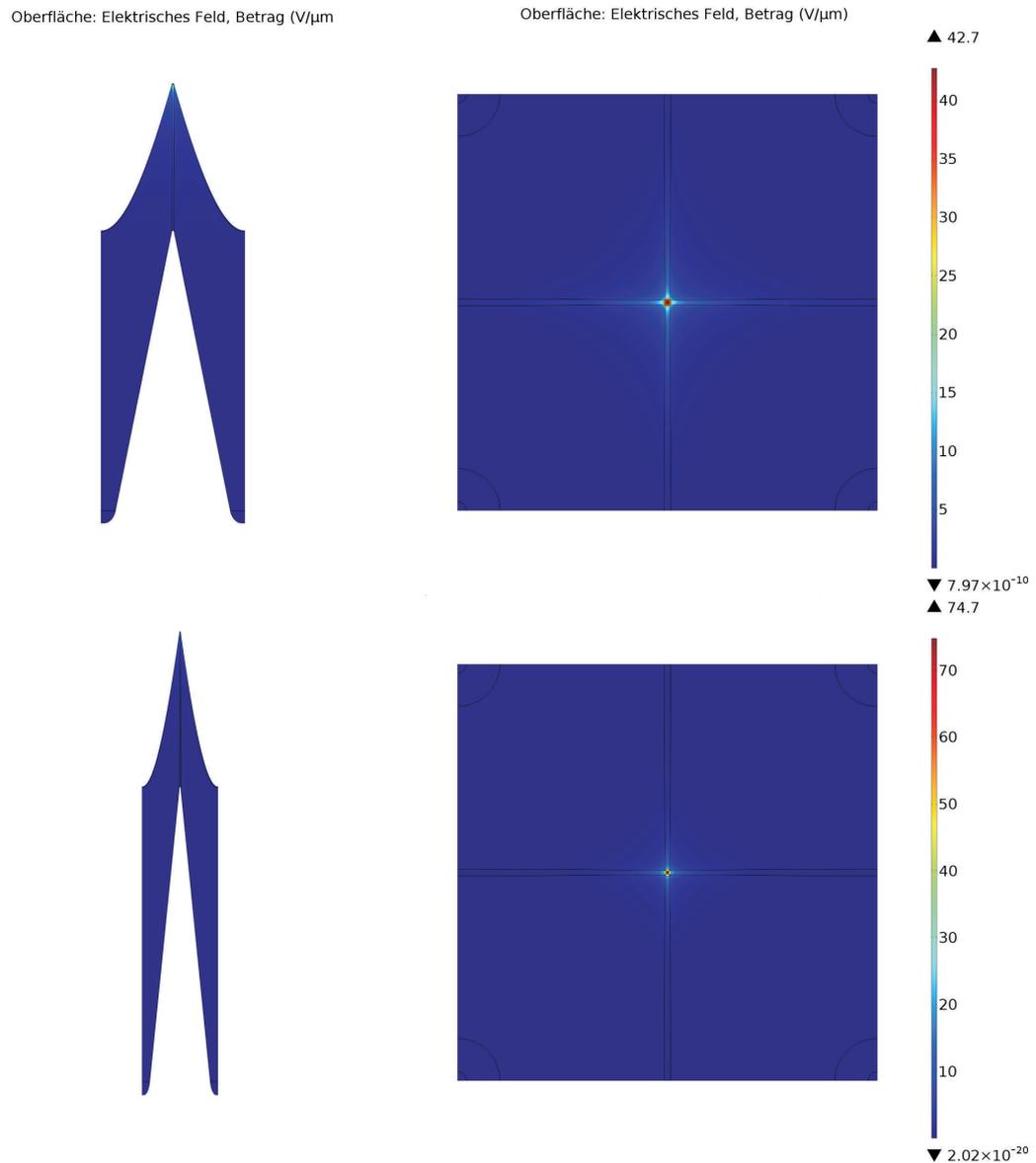


Abb. 5.38: Finite Elemente Simulation der elektrischen Feldstärke auf der Oberfläche von strukturierten Siliziumelektroden bei einer externen elektrischen Feldstärke von  $1V/\mu m$ . **Oben:** Spitzenstruktur mit einem Aspektverhältnis von 1. **Unten:** Spitzenstruktur mit einem Aspektverhältnis von 2.

igkeiten und daraus resultierender Verstärkungsfaktoren auf nano-, meso- und mikroskopischer Ebene zu bilden ist.

### Sättigungsverhalten bei höheren Feldstärken

Anders als erwartet, ist bei bereits verhältnismäßig geringen Stromdichten ein Sättigungsverhalten zu erkennen, wodurch die Ströme bei höheren Feldstärken bereits stark von der idealen Form nach Gleichung 3.44 abweichen. Für dieses Sättigungsverhalten kann es verschiedene physikalische Ursachen geben, die im Folgenden diskutiert werden sollen:

Ohmsche Verluste durch Serienwiderstände an beispielsweise der Probe selbst, den entsprechenden Zuleitungen und den Elektroden können zu einer Abschwächung des Emissionsstroms führen. Bei steigenden Strömen kann durch den zusätzlichen Potentialverlust die resultierende elektrische Feldstärke zwischen den Elektrodenflächen gehemmt werden. Zur Abschätzung dieser Verluste ist in Abbildung 5.39 zum Vergleich der Feldemissionsstrom idealisiert nach Fowler-Nordheim (Gleichung 3.44) sowie mit entsprechenden ohmschen Verlusten behaftet dargestellt. Der Widerstand wurde dabei so gewählt, dass die Sättigung in etwa den gemessenen Daten entspricht. Der so ermittelte notwendige gesamte Serienwiderstand liegt im Bereich von  $10^7\Omega$ .

Bei einem Widerstand in dieser Größenordnung können Zuleitungen von den Elektroden zu den Messgeräten ohne Bedenken ausgeschlossen werden, da diese inklusive Kontaktwiderständen erfahrungsgemäß im niederohmigen Bereich liegen. Der Schichtwiderstand der ITO Gegenelektrode ist leider nicht exakt bekannt, allerdings bewegen sich die Schichtwiderstände von üblichen ITO-Beschichtungen ebenfalls in der Region von etwa  $10 - 100\Omega cm$ . Ohmsche Verluste scheinen daher als relativ unwahrscheinlich für die beobachtete Sättigung des Feldemissionsstroms.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Sättigung der Feldemission ist die Selbstlimitierung der lokalen Feldstärke durch die Ausbildung einer Raumladungszone in Oberflächennähe der Spitzen. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bereits für ähnliche Strukturen diskutiert (LLP94). Im Bereich hoher Stromdichten ist dabei ein Übergang von der Fowler-Nordheim Emission

$$\bar{J}\bar{D}^2 = \bar{V}^2 e^{-\bar{D}/\bar{V}} \quad (5.3)$$

zu einer durch das Child-Langmuir-Gesetz (Lan23) beschriebenen raumladungsbegrenzten Emission

$$\bar{J}\bar{D}^2 = \left(\frac{4\sqrt{2}}{9}\right) \bar{V}^{3/2} \quad (5.4)$$

zu erwarten. Für eine übersichtlichere Darstellung der Abhängigkeiten wurden in (Lan23) für die Stromdichte, den Elektrodenabstand sowie das elektrische Po-

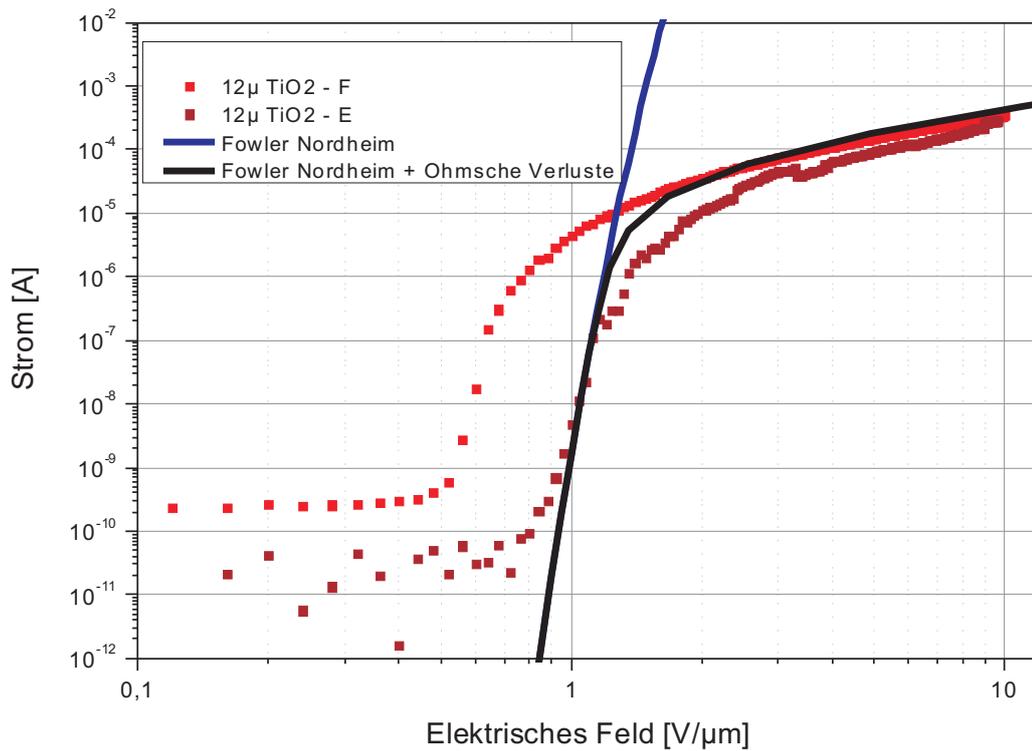


Abb. 5.39: Gemeinsame Darstellung gemessener Feldemissionsströme (Proben E,F), der idealen Emission nach Fowler-Nordheim sowie der Fowler-Nordheim-Emission mit zusätzlicher Abschwächung durch ohmsche Verluste (empirisch angepasst).

tential normalisierte Größen der Form  $\bar{D} = D/l$ ,  $\bar{V} = V/U$  und  $\bar{J} = J/J_0$  mit  $l = eE_0\tau^2/m$ ,  $\tau = \epsilon_0 E_0/J_0$ ,  $U = lE_0$ ,  $E_0 = B/J_0 = AB^2$ , wobei  $A$  und  $B$  die in Gleichung 3.44 definierten Koeffizienten der Fowler-Nordheim Gleichung sind.

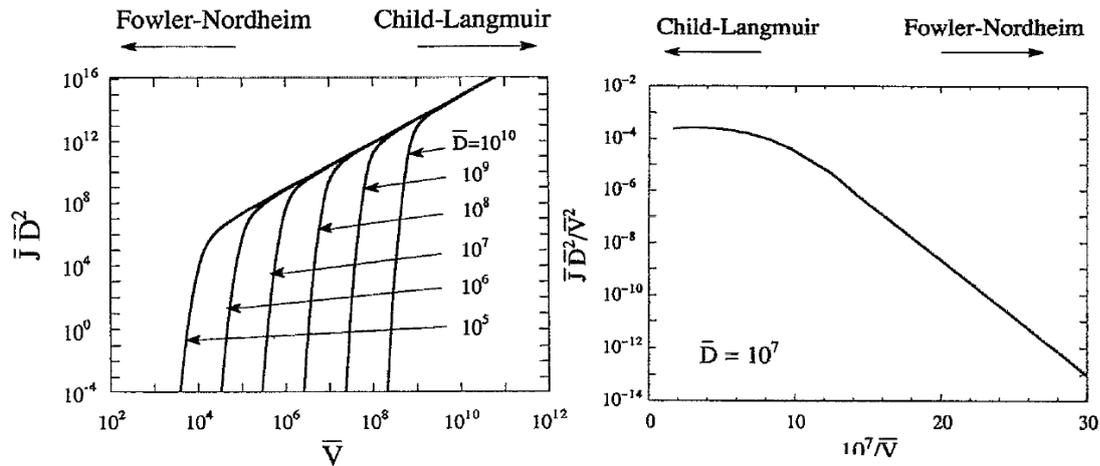


Abb. 5.40: Übergang von der Elektronen Feldemission nach Fowler-Nordheim zur Raumladungsbegrenzten Emission nach dem Gesetz von Child-Langmuir bei höheren Stromdichten (Aus (LLP94)). **Links:** Stromdichte in Abhängigkeit vom angelegten Potential. **Rechts:** Einfluss des Übergangs auf Kennlinie in der üblichen Fowler-Nordheim-Darstellung.

Im Vergleich zwischen den entsprechenden Kennlinien aus der Literatur (Abbildung 5.40) und den in dieser Arbeit gemessenen Emissionskennlinien (Abbildungen 5.33 sowie 5.34) fällt zunächst die Ähnlichkeit des Sättigungsverhaltens in der Abhängigkeit von  $\bar{V}^{2/3}$  auf. Nach (Lan23) lässt sich das Child-langmuir Limit für die Anordnung von zwei parallelen Platten im Vakuum zu folgender Form vereinfachen:

$$i = 2,33e^{-6} \frac{V^{3/2}}{x^2} \quad (5.5)$$

Dabei gibt  $i$  die Stromdichte in  $A/cm$  an,  $V$  die Potentialdifferenz zwischen den Platten in Volt, sowie  $x$  den Abstand der beiden Platten in cm.

Um zu überprüfen, ob die Limitierung der Fowler-Nordheim Emission durch das Child-langmuir Limit der Grund für das beobachtete Sättigungsverhalten ist, wurde der maximale Emissionsstrom nach Child-Langmuir für die im Experiment verwendeten Elektrodenflächen und Abstände berechnet und in Abbildung 5.41 zusammen mit dem gemessenen Feldemissionsstrom dargestellt.

Auch wenn die Form der gemessenen Sättigung sich mit der des Child-Langmuir Limits deckt, zeigt sich jedoch, dass dieses etwa 5 Größenordnungen über dem gemessenen Strom liegt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Limitierung in den gemessenen Daten einen anderen Ursprung haben muss.

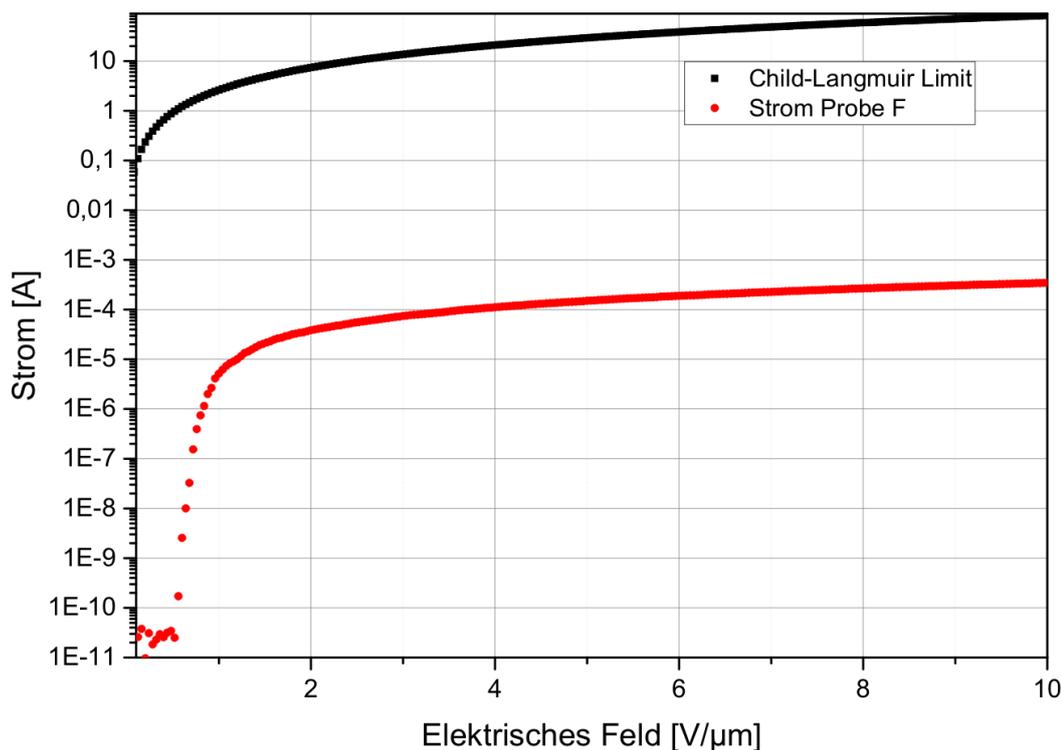


Abb. 5.41: Berechneter maximaler Stromfluss nach dem Child-Langmuir Limit im Vergleich mit dem im Experiment gemessenen Feldemissionsstrom von Probe „F“

Analog zu äußeren Effekten wie die soeben diskutierte Limitierung durch Raumladungseffekte auf der Vakuumseite, können die elektronischen Eigenschaften des Emitttermaterials ebenso einen großen Einfluss auf die Emissionskennlinie haben. Bei der Elektronen Feldemission von Siliziumoberflächen ist eine deutliche Abhängigkeit von der Dotierung des Kathodenmaterials zu beobachten (DNP<sup>+12</sup>; FE69; KHTI97; JMR<sup>+04</sup>). Bei reinen Siliziumkathoden wird ein ähnliches Sättigungsverhalten für p-dotierte Oberflächen beschrieben. Da Elektronen hier die Minoritätsladungsträger darstellen, wird dies konsistent mit einer mangelnden Verfügbarkeit von Ladungsträgern aus dem Katodenmaterial erklärt. In (KHTI97) werden zudem die Sonderfälle diskutiert, wenn in Oberflächennähe ein p/n- bzw. n/p-Übergang vorliegt. In diesem Fall dominiert dann die Dotierung des zugrundeliegenden Substrates die Emissionscharakteristik, so dass selbst bei p-Silizium Emitterspitzen auf n-Silizium Substraten keine charakteristische Sättigung erkennbar ist (Abbildung 5.42).

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben basieren zwar auf einem n-dotierten Siliziumsubstrat, besitzen mit der zusätzlichen Titandioxid Beschichtung allerdings einen Heteroübergang an der Emitteroberfläche. Titandioxid besitzt im Normalfall ebenso n-leitende Eigenschaften, so dass der Übergang auch nicht direkt mit einem n/p-Übergang zu vergleichen ist.

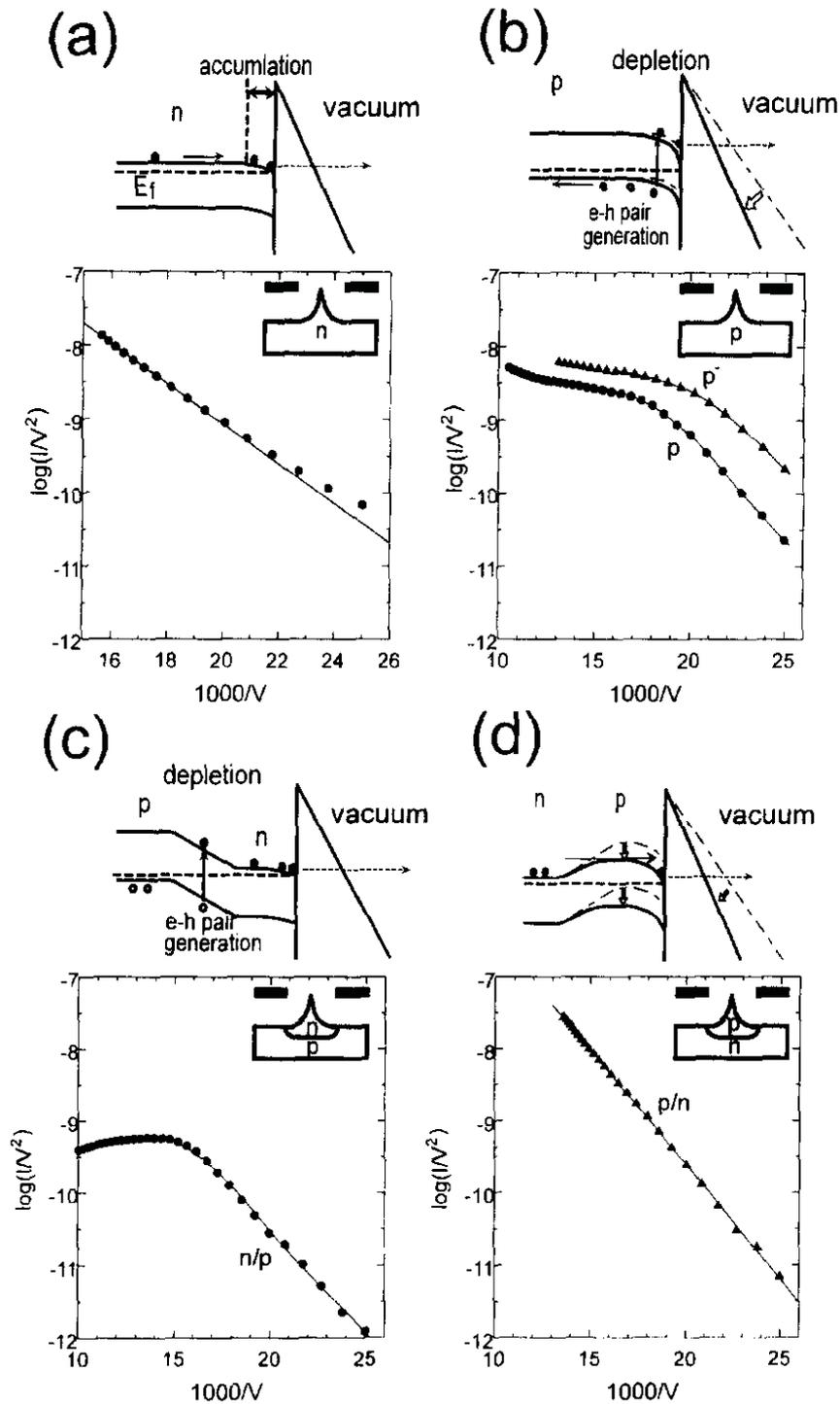


Abb. 5.42: Feldemissionscharakteristiken in der Fowler-Nordheim Darstellung für verschieden dotierte Halbleiteroberflächen. (a): n-dotierter Emittter, (b): p-dotierter Emittter, (c): Emittteroberfläche mit p-n Übergang, (d): Emittteroberfläche mit n-p Übergang (KHTI97)

Aufgrund der reproduzierbaren Kennlinien über mehrere Durchgänge (Abb. 5.35) kann auch eine verminderte Emission durch Schädigungen (wie z.B. das Schmelzen der Spitzen durch zu hohe Stromdichten) ausgeschlossen werden. Inwiefern die weiteren Komponenten des Messaufbaus wie z.B. der Stromverstärker und die Messelektronik zur Messung des Emissionsstroms für ein Sättigungsverhalten verantwortlich gemacht werden können, konnte nach der Auswertung der Messdaten durch die begrenzte Messzeit vor Ort nicht ausführlicher untersucht werden. Es existieren allerdings bereits Messdaten, die mit dem gleichen Aufbau, jedoch mit anderen Elektrodenmaterialien aufgenommen wurden (CDR<sup>+01</sup>). Die dort gemessenen Feldemissionsströme von vertikal angeordneten Kohlenstoff-Nanoröhren (VACNT) zeigen ein identisches Sättigungsverhalten im Bereich ähnlicher Stromdichten. Im direkten Vergleich kann man jedoch sagen, dass die Emissions-Leistung der in dieser Arbeit hergestellten Silizium-Emitter (Probe F) mit einem Beta Faktor von 6200 und einer Einschaltfeldstärke von  $0,6V/\mu m$  wesentlich leistungsfähiger ist, als die besten Kohlenstoff-Emitter aus (CDR<sup>+01</sup>), welche einen Beta Faktor von 1200 bei einer Einschaltfeldstärke von  $2V/\mu m$  erreicht haben. Die entsprechenden Messdaten aus (CDR<sup>+01</sup>) sind zur Veranschaulichung in Abbildung 5.43 dargestellt. Beim genauen Vergleich der absoluten Sättigungsströme muss jedoch beachtet werden, dass sowohl die Fläche der Proben mit  $2,25cm^2$  als auch der Elektrodenabstand mit  $100\mu m$  sich von den Parametern aus den Messungen in dieser Arbeit unterscheiden.

Das ähnliche Sättigungsverhalten der Kohlenstoff Nanoröhrchen-Proben kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die beobachtete Sättigung bzw. Dämpfung des Emissionsstroms eher von den übrigen Komponenten des Messaufbaus als durch den entsprechenden Emitterelektroden hervorgerufen wird.

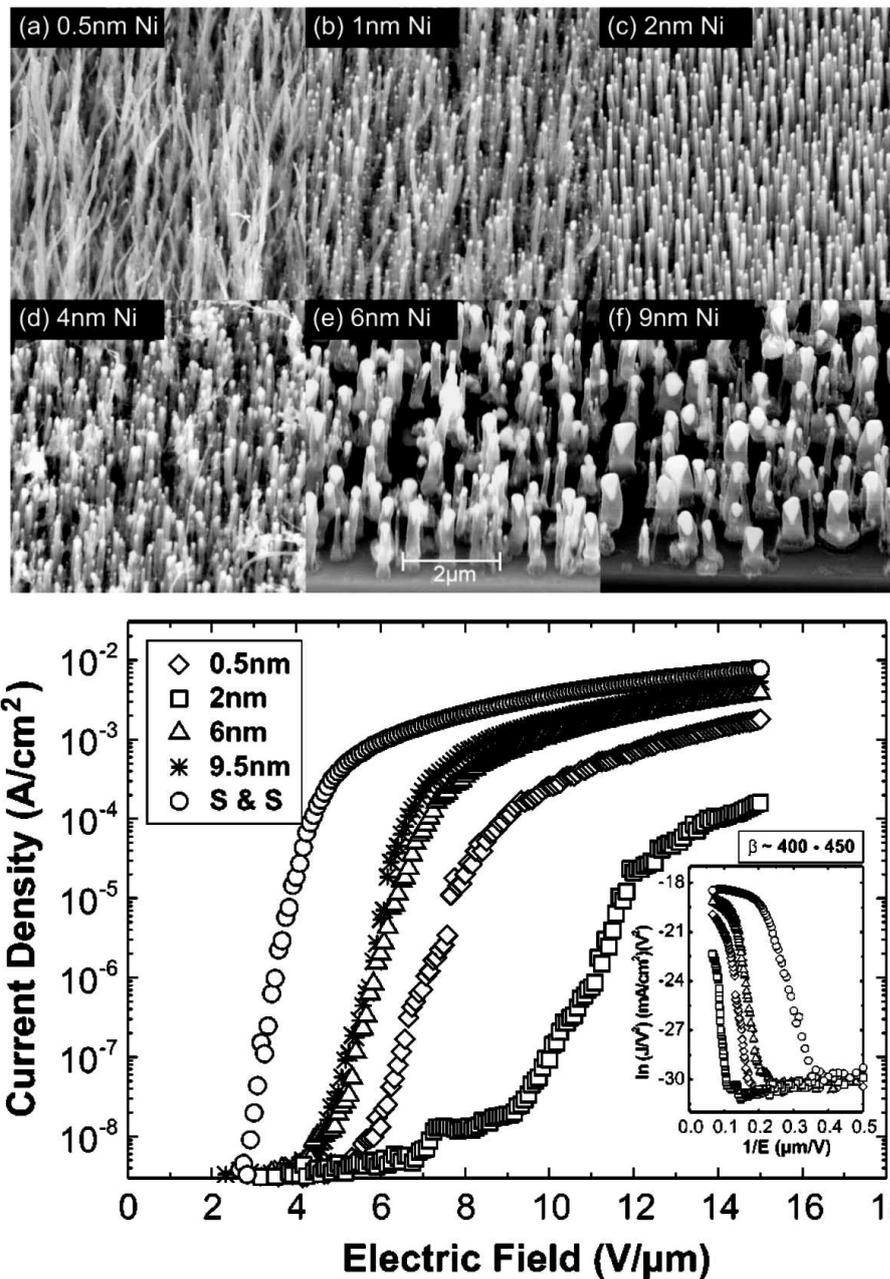


Abb. 5.43: Elektronen Feldemissionsmessungen von vertikal ausgerichteten Kohlenstoff Nanoröhrchen mit verschiedenen Aspektverhältnissen ((CDR<sup>+</sup>01)). Die Proben wurden am gleichen Versuchsaufbau gemessen, wie die in dieser Arbeit charakterisierten Siliziumproben.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation zu dieser Arbeit ist die Evaluation von Anwendungen für die chemische und optische Gassensorik auf Basis von Makroporösem Silizium als Substratmaterial. In Abschnitt 1.2 wird zunächst ein Überblick über verschiedene „klassische“ Gassensorkonzepte unterschiedlicher Wirkungsmechanismen und Strukturen geschaffen. Im Wesentlichen wird unterschieden zwischen optischen, resistiven und ionisierenden Sensormechanismen.

In Abschnitt 3 werden die theoretischen Grundlagen für verschiedene Sensormechanismen sowie die optischen Eigenschaften des verwendeten Materialsystems geschaffen. Diese sind für die darauf folgenden Diskussionen zur Anwendung und zielgerichteten Herstellung entsprechend optimierter Strukturen notwendig. Die optischen Eigenschaften der hergestellten Substrate können während der Herstellung stark beeinflusst und somit für verschiedene Anwendungen angepasst werden. Im folgenden Kapitel 4 werden die wesentlichen verwendeten physikalischen Messmethoden sowie theoretische Simulationsmethoden vorgestellt. Insbesondere im Bereich der optischen sowie ionisierenden Verfahren sind die geometrischen Parameter der hergestellten Substrate besonders entscheidend für ihre Einsatzmöglichkeit. Daher wird hier, zusätzlich zu den bereits in Kapitel 3 beschriebenen optischen Eigenschaften, besonders das Herstellungsverfahren der makroporösen Substrate behandelt.

Der darauffolgende experimentelle Teil der Arbeit (Kapitel 5) gliedert sich wie bereits zuvor in drei Teilbereiche. Zunächst werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der optischen Eigenschaften dargestellt und diskutiert (5.1). Hier sind für den konkreten Anwendungsfall in der Gassensorik vor allem die thermischen Emissionseigenschaften im mittleren Infrarotbereich von Interesse. In Bezug auf die optischen Eigenschaften handelt es sich bei dem Materialsystem um einen 2D-Photonischen Kristall (vergl. Abschnitt 3.2). Die photonische Bandstruktur und somit auch die photonische Zustandsdichte im Material kann je nach gewählten Strukturparametern spektrale Bereiche mit extrem hohen oder auch niedrigen photonischen Zustandsdichten aufweisen. Dazu zählen z.B. photonische Bandlücken oder auch Bänder mit extrem langsamen Gruppengeschwindigkeiten, welche sowohl für Anwendungen der Integrierten Optik & Photonik, als auch

für Sensorikanwendungen innerhalb der Struktur genutzt werden können. In Abschnitt 5.1 wird untersucht, inwiefern diese Effekte die direkte äußere thermische Emission von dielektrischen 2D sowie 3D photonischen Kristallen für externe Anwendungen beeinflussen.

Ein Konzept für die Realisierung eines Metalloxid-Gassensors auf einem Substrat aus makroporösem Silizium wird in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Sowohl per Atomlagenabscheidung als auch durch technologisch einfachere Abscheideverfahren aus der Flüssigphase, können geeignete Metalloxidschichten hinreichend konformal auf die Membranstrukturen abgeschieden werden. Der weitere Aufbau zu einem vollständig funktionsfähigen Sensor mit entsprechenden Mess- sowie Heizelektroden ist analog zu planaren Sensoren mit klassischen Abscheide- sowie Aufbau- und Verbindungstechnischen Prozessen möglich.

In Abschnitt 5.3 wird gezeigt, dass bei thermischen Oberflächenionisationsvorgängen von Gasmolekülen eine Mikrostrukturierung der Oberfläche zu einer deutlichen Steigerung des Ionenstroms führt. Das in dieser Arbeit verwendete Herstellungsverfahren zum Ätzen von Makroporösen Siliziumstrukturen (4.2) wurde dahingehend weiterentwickelt, um für diese Anwendung optimierte mikrostrukturierte Siliziumoberflächen herzustellen. Es können geordnete Arrays aus Siliziumspitzen mit Krümmungsradien von wenigen Nanometern großflächig auf Waferebene hergestellt werden. Das Aspektverhältnis und somit der Flankenwinkel der Spitzen kann, im Gegensatz zu z.B. per isotropen Ätzprozessen hergestellten Strukturen, über die Prozessparameter variiert werden (5.3.2). Für die experimentelle Charakterisierung der lokalen Feldüberhöhungseigenschaften werden in Abschnitt 5.3.3 Messungen zur Elektronen-Feldemission von den Oberflächen der hergestellten Proben diskutiert. Im Vergleich zu verschiedenen Referenzproben anderer Herstellungsmethoden, welche zuvor am verwendeten Feldemissions-Messplatz charakterisiert wurden, weisen die hergestellten Siliziumstrukturen deutlich stärkere Emissionseigenschaften bei geringeren elektrischen Feldstärken auf (Abschnitt 5.3.4.1).

### **Ausblick**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die spektroskopische Gassensorik der Fokus für Anwendungen reiner makroporöser Siliziumstrukturen vorrangig im Bereich der integrierten Sensorik anzusiedeln ist. Wie bereits in (GpR<sup>+</sup>07) vorgestellt, können interne Effekte hoher lokaler Zustandsdichten bei integrierten Emitter-Sensor Konzepten leistungssteigernd genutzt werden. Aufgrund von Koppplungsverlusten aus der Struktur heraus sowie Emissions- und Absorptionsgleichgewichten innerhalb der Strukturen, zeigen Emitter aus reinen makropo-

---

rösen Siliziumstrukturen nach außen nur geringe spektral modellierbare Emissionseigenschaften (Abschnitt 5.1.1.1). Die getrennte Betrachtung von breitbandig emittierenden „Quellen“ gekoppelt mit spektral selektiven Filterstrukturen ermöglicht erst eine einstellbare spektral selektive Emission (Abschnitt 5.1.2). Prägnant ist allerdings die beobachtete stark selektive Emission, welche dem oberflächlichen nativen Siliziumoxid auf den Poreninnenflächen zuzuschreiben ist (Abschnitt 5.1.1.2). Die spektrale Lage ist rein materialspezifisch und kann durch die Strukturierung des Substrates nicht beeinflusst werden. Jedoch zeigt dies, dass mit Hilfe des Substrates durch die schwache Eigenemission des Siliziums und die hohe Oberfläche innerhalb der Porenkanäle bereits sehr dünne Schichten spektral selektiv emittierender Beschichtungen äußerst effizient zur thermischen Emission angeregt werden können.

Neben dem geometrischen Vorteil der hohen Oberfläche und somit hohen Reaktionsfläche, liegt das Potential in der resistiven Gassensorik beim vorgestellten Sensorkonzept zusätzlich in einer potentiell schnelleren Ansprechzeit durch eine freie Durchströmung der Membran. Da jede Pore als einzelner Sensor, die Membran somit als Parallelschaltung vieler Sensoren betrachtet werden kann, wird gleichzeitig eine sehr hohe Reaktionsfläche bei niedrigem Messwiderstand trotz minimal notwendigen Schichtdicken ermöglicht.

Eine direkte Messung der thermischen Oberflächenionisation analog zu den in Abschnitt 5.3.1 gezeigten Messungen war an den photoelektrochemisch hergestellten Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich, da der Messaufbau nicht mehr zur Verfügung stand. Die Charakterisierung der Feldüberhöhungseigenschaften über die Elektronen Feldemission und die somit ermittelten strukturabhängigen Feldüberhöhungsfaktoren werden daher als Maß für die zu erwartende feldüberhöhungsabhängige Verstärkung des Ionenstroms bei Oberflächenionisationsprozessen (Abschnitt 5.3.1) herangezogen.

Neben der umfangreichen Charakterisierung der thermischen Emissionseigenschaften, konnten sowohl im Bereich der resistiven Gassensoren als auch für Anwendung von Ionisations- sowie Elektronenquellen vielversprechende Strukturen hergestellt, charakterisiert und diskutiert werden. Die Grundlagen zum Aufbau entsprechender funktionaler Sensoren konnten somit geschaffen werden.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip eines spektroskopischen Gassensors . . . . .	5
1.2	Schwarzkörperstrahlung im MIR . . . . .	6
1.3	Klassischer MOX Sensor der Firma UST . . . . .	7
1.4	Nanostrukturierter Metalloxid Gassensor . . . . .	8
1.5	Aufbau eines Ionen Mobilitäts Spektrometer . . . . .	8
3.1	EM-Wellen an an einer dielektrischen Grenzschicht . . . . .	15
3.2	Fresnel Reflexion an dielektrischen Grenzflächen . . . . .	18
3.3	Wellenanteile innerhalb eines Mehrschichtsystems . . . . .	19
3.4	Wellenanteile innerhalb einer Entspiegelungsschicht . . . . .	21
3.5	Reflektivität einer einfachen Entspiegelungsschicht . . . . .	22
3.6	Reflektivität eines Bragg Reflektors . . . . .	24
3.7	Photonische Dispersionsrelation für den Bragg-Stack . . . . .	26
3.8	Stehende Wellen im Bragg-Stack . . . . .	26
3.9	Braggstack: Blauverschiebung des Spektrums bei schrägem Einfall	27
3.10	Beispiele für 1D sowie 2D Photonische Kristalle . . . . .	28
3.11	2D-Bandstruktur und projizierte Zustandsdichte . . . . .	28
3.12	Sauerstoffadsorption auf Metalloxid Oberflächen . . . . .	30
3.13	Temperaturabhängige Sauerstoffdesorption von einer ZnO Ober- fläche . . . . .	31
3.14	Temperaturabhängigkeit von MOX Gassensoren . . . . .	31
3.15	Schottky Effekt . . . . .	33
3.16	Oberflächenionisationsprozess von adsorbierten Molekülen . . . . .	35
4.1	Kristallstruktur von Silizium . . . . .	40
4.2	Anisotrop geätzte Gräben in (110) Silizium . . . . .	40
4.3	Halbleiter-Elektrolyt Kontakt . . . . .	41
4.4	Ätzzelle zum photoelektrochemischen Ätzen . . . . .	43
4.5	Makroporenwachstum in n-Si . . . . .	45
4.6	Vorstrukturierung der Siliziumoberfläche . . . . .	46
4.7	Makroporen in Silizium (REM) . . . . .	47
4.8	Strahlengang FTIR Spektrometer . . . . .	48

5.1	Rasterelektronenmikroskop Aufnahme der Oberfläche und Seitenkante eines 2D Photonischen Si-Kristalls . . . . .	49
5.2	REM-Aufnahme Wolfram Heizdraht in 2D Kristall . . . . .	50
5.3	Thermische Emission aus einem 2D Photonischen Kristall . . . . .	51
5.4	2D PK Emission im Vergleich mit berechneter Bandstruktur . . . . .	52
5.5	Thermische Emission einer 2D PK Silizium Membran im Vergleich zu Bulk-Silizium . . . . .	53
5.6	Thermische Emission von 2D PK Silizium-Membranen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten . . . . .	54
5.7	Thermische Emission einer 3D PK Si Membran . . . . .	56
5.8	Thermische Emission von 3D PK Si Membranen mit unterschiedlichen Modulationslängen . . . . .	57
5.9	FEM Simulation: Reflektion und Transmission an 1D Strukturen mit und ohne Absorption (Modell) . . . . .	59
5.10	FEM Simulation: Reflektion und Transmission an 1D Strukturen mit und ohne Absorption (Spektren) . . . . .	60
5.11	Emissionsvergleich Makroporöses Silizium mit und ohne Bulk Substrat . . . . .	62
5.12	Emissionsvergleich Übergang von Strukturen mit Bulk Substrat zur Membran . . . . .	63
5.13	Schematische Darstellung unterschiedlicher Heizanordnungen . . . . .	64
5.14	Simulation der lokalen elektrischer Leistungsabgabe beim resistiven Heizen . . . . .	64
5.15	Konzept eines Metalloxid-Gassensors auf Basis von makroporösem Silizium . . . . .	65
5.16	ALD Titandioxid Schicht auf makroporöser Siliziummembran . . . . .	67
5.17	ALD Zinkoxid Schicht auf makroporöser Siliziummembran (Foto) . . . . .	67
5.18	ALD Zinkoxid Schicht auf makroporöser Siliziummembran (SEM Aufnahmen) . . . . .	68
5.19	Sol-Gel Titandioxid Beschichtung . . . . .	69
5.20	Elektrische Charakterisierung von abgeschiedenen MOX Schichten und Elektroden . . . . .	70
5.21	Strom-Spannungs-Kennlinie einer unbeschichteten Siliziummembran . . . . .	71
5.22	Strom-/Spannungskennlinie einer mit Siliziumdioxid passivierten und per ALD ZnO beschichteten Siliziummembran . . . . .	72
5.23	Strom-/Spannungskennlinie einer mit Siliziumdioxid passivierten , per ALD ZnO beschichteten Siliziummembran und zusätzlicher Platinelektrode . . . . .	73
5.24	Messzelle zum Messen des Ionisationsstroms . . . . .	74

---

5.25 Vergleich Oberflächenionisationsstrom von planaren und strukturierten Substraten . . . . .	75
5.26 Photoelektrochemisches Ätzen von Siliziumspitzen . . . . .	76
5.27 Zusammenhang zwischen der Porosität und dem Krümmungsradius der Siliziumspitze . . . . .	78
5.28 Verringerung des Krümmungsradius durch zyklische Oxidation . .	79
5.29 REM Aufnahme hergestellter Siliziumspitzen . . . . .	79
5.30 UHV Messkammer zur Messung des Feldemissionsstroms . . . . .	80
5.31 Darstellung der Oberflächentopologie der photoelektrochemisch geätzten Siliziumspitzen . . . . .	82
5.32 Elektronen-Feldemissionsstrom verschiedener Strukturen und Materialien . . . . .	83
5.33 Gemessener Elektronen-Feldemissionsstrom für Spitzen mit unterschiedliche Aspektverhältnis . . . . .	85
5.34 Fowler-Nordheim-Darstellung der Feldemissionsmessungen . . . . .	86
5.35 Zyklische Aufnahme mehrerer Feldemissions-Kennlinien . . . . .	87
5.36 Langzeitstabilität des Feldemissionsstroms . . . . .	88
5.37 Messung der Feldionisation bei unterschiedlichen Drücken . . . . .	89
5.38 Finite-Elemente-Simulation der elektrischen Feldstärke auf der Oberfläche von strukturierten Siliziumelektroden . . . . .	91
5.39 Einfluss Ohmscher Verluste auf den Elektronen Feldemissionsstrom	93
5.40 Übergang von der Elektronen-Feldemission nach Fowler-Nordheim zur Raumladungsbegrenzten Emission nach dem Gesetz von Child-Langmuir . . . . .	94
5.41 Child-Langmuir Limit im Vergleich mit im Experiment gemessenen Feldemissionsstrom . . . . .	95
5.42 Einfluss der Substratdotierung auf die Elektronen-Feldemission . .	97
5.43 Elektronen Feldemissionsmessungen von vertikal ausgerichteten Kohlenstoff Nanoröhrchen . . . . .	99



# Literaturverzeichnis

- [AMD04] AHLERS, S. ; MÜLLER, G. ; DOLL, T.: A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials. In: *Sensors and Actuators B* 107 (2004), Nr. 2, S. 587–599. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.snb.2004.11.020>. – DOI DOI: 10.1016/j.snb.2004.11.020
- [ATB05] ALVES, M.A.R. ; TAKEUTI, D.F. ; BRAGA, E.S.: Fabrication of sharp silicon tips employing anisotropic wet etching and reactive ion etching. In: *Microelectronics Journal* 36 (2005), Nr. 1, 51 - 54. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.mejo.2004.10.004>. – DOI DOI: 10.1016/j.mejo.2004.10.004. – ISSN 0026–2692
- [Bat02] BATHE, Klaus J.: *Finite Elemente Methoden*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2002
- [BDE03] BRUN, J.F. ; DE SOUSA MENESES, D. ; ECHEGUT, P.: Spectral Emissivity of dielectric Oxides, below and above the melting point. In: *15th Symposium on Thermophysical Properties* (2003)
- [Bir00] BIRNER, Albert: *Optische Wellenleiter und Mikroresonatoren in zweidimensionalen Photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2000
- [CDR<sup>+</sup>01] CHHOWALLA, M. ; DUCATI, C. ; RUPESINGHE, N. L. ; TEO, K. B. K. ; AMARATUNGA, G. A. J.: Field emission from short and stubby vertically aligned carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 13, 2079-2081. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1406557>. – DOI 10.1063/1.1406557
- [CHP<sup>+</sup>08] CHOI, Young-Jin ; HWANG, In-Sung ; PARK, Jae-Gwan ; CHOI, Kyoung J. ; PARK, Jae-Hwan ; LEE, Jong-Heun: Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire sensor with high sensitivity. In: *Nanotechnology* 19 (2008), Nr. 9, 095508. <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=9/a=095508>

- [CLYG99] CHIGRIN, D. N. ; LAVRINENKO, A. V. ; YAROTSKY, D. A. ; GAPO-  
NENKO, S. V.: All-Dielectric One-Dimensional Periodic Structures  
for Total Omnidirectional Reflection and Partial Spontaneous Emis-  
sion Control. In: *J. Lightwave Techn.* 17 (1999), S. 2018
- [CPD19] CREMERS, Véronique ; PUURUNEN, Riikka L. ; DENDOOVEN, Jolien:  
Conformality in atomic layer deposition: Current status overview  
of analysis and modelling. In: *Applied Physics Reviews* 6 (2019),  
Nr. 2, 021302. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5060967>. – DOI  
10.1063/1.5060967
- [Dey18] DEY, Ananya: Semiconductor metal oxide gas sensors: A re-  
view. In: *Materials Science and Engineering: B* 229 (2018), 206  
- 217. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>. –  
ISSN 0921–5107
- [DNP<sup>+</sup>12] DAMS, F. ; NAVITSKI, A. ; PROMMESBERGER, C. ; SERBUN, P. ;  
LANGER, C. ; MULLER, G. ; SCHREINER, R.: Homogeneous Field  
Emission Cathodes With Precisely Adjustable Geometry Fabrica-  
ted by Silicon Technology. In: *IEEE Transactions on Electron De-  
vices* 59 (2012), 10, Nr. 10, S. 2832–2837. <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2012.2206598>. – DOI 10.1109/TED.2012.2206598. –  
ISSN 0018–9383
- [EBY<sup>+</sup>03] EL-KADY, I. ; BISWAS, R. ; YE, Y. ; SU, M.F. ; PUSCASU, I. ;  
PRALLE, Martin. ; JOHNSON, E.A. ; DALY, J. ; GREENWALD, A.:  
Tunable narrow-Band infrared emitters from hexagonal lattices. In:  
*Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 1  
(2003), S. 69
- [FE69] FURSEY, G. N. ; EGOROV, N. V.: Field Emission from p-  
Type Si. In: *physica status solidi (b)* 32 (1969), Nr. 1, 23–  
29. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19690320103>. – DOI  
10.1002/pssb.19690320103. – ISSN 1521–3951
- [FN28] FOWLER, Ralph H. ; NORDHEIM, L.: Electron emission in intense  
electric fields. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Se-  
ries A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*  
119 (1928), Nr. 781, 173–181. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>. – DOI 10.1098/rspa.1928.0091

- [GCMWng] GESEMANN, Benjamin ; COLE, Matthew T. ; MILNE, Bill ; WEHRSPHON, Ralf B.: Electron field emission properties of photoelectrochemical etched silicon nanotip Arrays. In: *Adv. Funct. Mater.* (2020 (in Vorbereitung))
- [Gep05] GEPPERT, Thorsten: *Towards Photonic Crystal-Based Spectroscopic Gas Sensors*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2005
- [GHS<sup>+</sup>15] GAUDIG, Maria ; HIRSCH, Jens ; SCHNEIDER, Thomas ; SPRAFKE, Alexander N. ; ZIEGLER, Johannes ; BERNHARD, Norbert ; WEHRSPHON, Ralf B.: Properties of black silicon obtained at room-temperature by different plasma modes. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33 (2015), Nr. 5, 05E132. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4929540>. – DOI 10.1116/1.4929540
- [GHW<sup>+</sup>09] GESEMANN, Benjamin ; HACKNER, Angelika ; WEHRSPHON, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan ; IRMER, Bernd ; MÜLLER, Gerhard ; PENZKOFER, Christian ; SCHADE, Sebastian: DE102009005982B4 - Oberflächenionisations-Gasdetektor mit Nanospitzen. (2009)
- [Gö89] GÖPEL, Wolfgang: Solid-state chemical sensors: Atomistic models and research trends. In: *Sensors and Actuators* 16 (1989), Nr. 1-2, 167 - 193. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0250-6874\(89\)80015-0](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0250-6874(89)80015-0). – DOI DOI: 10.1016/0250-6874(89)80015-0. – ISSN 0250-6874
- [GpR<sup>+</sup>07] GESEMANN, B. ; ÜPPING, J. ; RHEIN, A. v. ; SCHWEIZER, S.L. ; PERGANDE, D. ; WEHRSPHON, R. B.: Design of an Optical Gas Sensor Based on Silicon. In: *Proceedings of the COMSOL Users Conference, 2007*, S. .
- [GSW08] GESEMANN, B. ; SCHWEIZER, S. L. ; WEHRSPHON, R.B.: Thermal emission properties of 2D and 3D silicon photonic crystals. In: *2008 5th IEEE International Conference on Group IV Photonics*, 2008, S. 320-322

- [GSW10] GESEMANN, Benjamin ; SCHWEIZER, Stefan L. ; WEHRSPHON, Ralf B.: Thermal emission properties of 2D and 3D silicon photonic crystals. In: *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 8 (2010), Nr. 2, 107 - 111. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.photonics.2010.02.001>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2010.02.001>. – ISSN 1569–4410. – Special Issue PECS 8
- [GWMH10] GESEMANN, B. ; WEHRSPHON, R ; MÜLLER, G. ; HACKNER, A.: Large Scale Fabrication of Ordered Silicon Nanotip-Arrays Used for Gas Ionization in Ion Mobility Spectrometers. In: *IEEE Trans. Nanotech.* PP (2010). <http://dx.doi.org/10.1109/TNANO.2010.2053046>. – DOI 10.1109/TNANO.2010.2053046
- [GZS<sup>+</sup>95] GIVARGIZOV, E.I ; ZHIRNOV, V.V ; STEPANOVA, A.N ; RAKOVA, E.V ; KISELEV, A.N ; PLEKHANOV, P.S: Microstructure and field emission of diamond particles on silicon tips. In: *Applied Surface Science* 87-88 (1995), 24 - 30. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00532-X](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00532-X). – DOI [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00532-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00532-X). – ISSN 0169–4332. – Proceedings of the 41st International Field Emission Symposium
- [Hec98] HECHT, Eugene: *Optik*. Addison-Wesley (Deutschland) GmbH, 1998
- [Hil99] HILLERINGMANN, Ullrich: *Silizium Halbleitertechnologie*. Teubner Studienbücher: Elektrotechnik, 1999
- [JJ01] JOHNSON, Steven G. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis. In: *Opt. Express* 8 (2001), Nr. 3, 173–190. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=OPEX-8-3-173>
- [JMR<sup>+</sup>04] JOHNSON, S. ; MARKWITZ, A. ; RUDOLPHI, M. ; BAUMANN, H. ; OEI, S. P. ; TEO, K. B. K. ; MILNE, W. I.: Field emission properties of self-assembled silicon nanostructures on n- and p-type silicon. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 15, 3277-3279. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1804604>. – DOI 10.1063/1.1804604
- [JMW95] JOANNOPOULOS, John D. ; MEADE, Robert D. ; WINN, Joshua N.: *Photonic Crystals*. Princeton University Press, 1995

- [KHTI97] KANEMARU, Seigo ; HIRANO, Takayuki ; TANOUE, Hisao ; ITOH, Junji: Control of emission currents from silicon field emitter arrays using a built-in MOSFET. In: *Applied Surface Science* 111 (1997), Nr. Supplement C, 218 - 223. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00719-2](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00719-2). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00719-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00719-2). – ISSN 0169-4332. – Proceedings of the International Vacuum Electron Sources Conference 1996
- [Kno91] KNOTHE, Heribert Klaus und . Klaus und Wessels: *Finite Elemente - eine Einführung für Ingenieure*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 1991
- [Kra02] KRAMPER, Patrik: *Mikroskopie und Spektroskopie an photonischen Kristallen: Einschluss von Licht auf Subwellenlängen-Bereiche*, Universität Konstanz, Diss., 2002
- [KS71] KOGELNIK, H. ; SHANK, C. V.: STIMULATED EMISSION IN A PERIODIC STRUCTURE. In: *Applied Physics Letters* 18 (1971), Nr. 4, S. 152–154. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1653605>. – DOI 10.1063/1.1653605
- [KTK<sup>+</sup>02] KOSTEREV, Anatolij A. ; TITTEL, Frank K. ; KÖHLER, Rüdiger ; GMACHL, Claire ; CAPASSO, Federico ; SIVCO, Deborah L. ; CHO, Alfred Y. ; WEHE, Shawn ; ALLEN, Mark G.: Thermoelectrically Cooled Quantum-Cascade-Laser-Based Sensor for the Continuous Monitoring of Ambient Atmospheric Carbon Monoxide. In: *Appl. Opt.* 41 (2002), 02, Nr. 6, 1169–1173. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.41.001169>. – DOI 10.1364/AO.41.001169
- [Lan23] LANGMUIR, Irving: The Effect of Space Charge and Initial Velocities on the Potential Distribution and Thermionic Current between Parallel Plane Electrodes. In: *Phys. Rev.* 21 (1923), 04, 419–435. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.21.419>. – DOI 10.1103/PhysRev.21.419
- [Leh02] LEHMANN, Volker: *Electrochemistry of Silicon*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002
- [LFE03] LIN, S.Y. ; FLEMING, G. ; EL-KADY, I.: Highly efficient emission an 1.5 $\mu\text{m}$  by a three dimensional tungsten photonic crystal. In: *Opt. Lett.* 28 (2003), S. 1683

- [LLP94] LAU, Y. Y. ; LIU, Youfan ; PARKER, R. K.: Electron emission: From the Fowler-Nordheim relation to the Child-Langmuir law. In: *Phys. Plasmas 1 (S)* (1994)
- [LLW<sup>+</sup>19] LI, Zhijie ; LI, Hao ; WU, Zhonglin ; WANG, Mingkui ; LUO, Jingtong ; TORUN, Hamdi ; HU, PingAn ; YANG, Chang ; GRUNDMANN, Marius ; LIU, Xiaoteng ; FU, YongQing: Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. In: *Mater. Horiz.* 6 (2019), 470-506. <http://dx.doi.org/10.1039/C8MH01365A>. – DOI 10.1039/C8MH01365A
- [MNS11] MÄKINEN, Marko ; NOUSIAINEN, Marjaana ; SILLANPÄÄ, Mika: Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: A review. In: *Mass Spectrometry Reviews* 30 (2011), Nr. 5, S. 940–973
- [Mos92] MOSELEY, P.T.: Materials selection for semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 6 (1992), Nr. 1-3, 149 - 156. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0925-4005\(92\)80047-2](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0925-4005(92)80047-2). – DOI DOI: 10.1016/0925-4005(92)80047-2. – ISSN 0925-4005
- [MS82] MARCUS, R. B. ; SHENG, T. T.: The Oxidation of Shaped Silicon Surfaces. In: *Journal of The Electrochemical Society* 129 (1982), Nr. 6, 1278-1282. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2124118>. – DOI 10.1149/1.2124118
- [OKK<sup>+</sup>13a] OTTO, M. ; KROLL, M. ; KÄSEBIER, T. ; LI, X. ; GESEMANN, B. ; FÜCHSEL, K. ; ZIEGLER, J. ; SPRAFKE, A. N. ; WEHRSPHON, R. B.: Passivation of different black silicon surfaces by ALD deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013, S. 1277–1279
- [OKK<sup>+</sup>13b] OTTO, Martin ; KROLL, Matthias ; KÄSEBIER, Thomas ; LI, Xiaopeng ; GESEMANN, Benjamin ; FÜCHSEL, Kevin ; ZIEGLER, Johannes ; SPRAFKE, Alexander ; WEHRSPHON, Ralf B.: Opto-electronic properties of different black silicon structures passivated by thermal ALD deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Renewable Energy and the Environment*, Optical Society of America, 2013, PM1C.3
- [Opt01] OPTICS, Ion: Final Report for Frequency Selective Surfaces for Rugged Thermophotovoltaic Emitters. In: *DOE Project Report* (2001)

- [PSD<sup>+</sup>18] PATIMISCO, Pietro ; SAMPAOLO, Angelo ; DONG, Lei ; TITTEL, Frank K. ; SPAGNOLO, Vincenzo: Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing. In: *Applied Physics Reviews* 5 (2018), Nr. 1, S. 011106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5013612>. – DOI 10.1063/1.5013612
- [RRM<sup>+</sup>03] RAVINDRA, N.M. ; RAVINDRA, Krshna ; MAHENDRA, Sundaresh ; SOPORI, Bhushan ; FIORY, Anthony T.: Modelling and Simulation of Emissivity of Silicon-Related Materials and Structures. In: *Journal of Electronic Materials* 32 (2003), S. 1052
- [Sch04] SCHWEIZER, Stefan: *Dynamisches Verhalten von Silizium-Elektroden in Fluor-haltigen Elektrolyten*, TU Cottbus, Diss., 2004
- [Sei90] SEIDEL, H.: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. In: *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990), Nr. 11, 3612. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2086277>. – DOI 10.1149/1.2086277
- [Smi] SMITHSDETECTION: *Ion Mobility Spectrometer*. <http://www.smithsdetection.com>
- [SMM<sup>+</sup>87] SEARS, W.M. ; MOEN, V.A. ; MIREMADI, Bijan K. ; FRINDT, R.F. ; MORRISON, S.Roy: Positive ion emission from a platinum hot wire gas sensor. In: *Sensors and Actuators* 11 (1987), Nr. 3, 209 - 220. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0250-6874\(87\)80001-X](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0250-6874(87)80001-X). – DOI [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(87\)80001-X](https://doi.org/10.1016/0250-6874(87)80001-X). – ISSN 0250-6874
- [SP61] STIERWALT, D. L. ; POTTER, It. F.: LATTICE ABSORPTION BANDS OBSERVED IN SILICON BY MEANS OF SPECTRAL EMISSIVITY MEASUREMENTS. In: *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1961), S. 99-102
- [SSH<sup>+</sup>06] SPANNHAKE, Jan ; SCHULZ, Olaf ; HELWIG, Andreas ; KRENKOW, Angelika ; MÜLLER, Gerhard ; DOLL, Theodor: High-temperature MEMS Heater Platforms: Long-term Performance of Metal and Semiconductor Heater Materials. In: *Sensors* 6 (2006), Nr. 4, 405-419. <http://dx.doi.org/10.3390/s6040405>. – DOI 10.3390/s6040405. – ISSN 1424-8220
- [Weh03] WEHRSPHON, Ralf B.: *Geordnete poröse Nanostrukturen - Ein Baukastensystem für die Nanophotonik. Habilitation*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003

- [WGP<sup>+</sup>11] WEHRSPORN, Ralf B. ; GESEMANN, Benjamin ; PERGANDE, Daniel ; GEPPERT, Torsten M. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; MORETTON, Susanne ; LAMBRECHT, Armin: Periodic silicon nanostructures for spectroscopic microsensors. In: SUBRAMANIA, Ganapathi S. (Hrsg.) ; FOTEINOPOULOU, Stavroula (Hrsg.) ; International Society for Optics and Photonics (Veranst.): *Active Photonic Materials IV* Bd. 8095 International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2011, 30 – 38
- [Wie93] WIEN, W.: *Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie.* ' ', 1893 (Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften). <https://books.google.de/books?id=UxcRSQAACAAJ>
- [Wie01] WIEGLEB, G.: *Industrielle Gassensorik: Messverfahren - Signalverarbeitung - Anwendungstechnik - Prüfkriterien ; mit 17 Tabellen.* expert-Verlag, 2001 <https://books.google.de/books?id=ZRBXrY-JudIC>. – ISBN 9783816919568
- [WSG<sup>+</sup>12] WEHRSPORN, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; GESEMANN, Benjamin ; GÖRING, Petra ; LELONEK, Monika: Innovative Applications of Porous Structures of Alumina and Silicon. In: *Meeting Abstracts MA2012-02* (2012), Nr. 26, 2427. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2012-02/26/2427.abstract>
- [WSG<sup>+</sup>13] WEHRSPORN, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; GESEMANN, Benjamin ; PERGANDE, Daniel ; GEPPERT, Torsten M. ; MORETTON, Susanne ; LAMBRECHT, Armin: Macroporous silicon and its application in sensing. In: *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013), Nr. 1, 51 - 58. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.011>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.011>. – ISSN 1631-0748. – Electrochemistry and Nanotechnologies: The new challenges
- [YP84] YARIV, Amnon ; POCHI, Yeh: *Optical Waves in Crystals - Propagation and Control of Laser Radiation.* John Wiley & Sons, Inc., 1984

# Danksagung

**Am Ende dieser Arbeit möchte ich nun all denen danken, ohne die die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre:**

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn für die Möglichkeit der Promotion in der Arbeitsgruppe für Mikrostrukturbasiertes Materialdesign an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg danken.

Für sachliche und fachliche, teils auch produktiv kontroverse, vor allem aber auch motivierende Diskussionen möchte ich mich bei allen Kollegen der Fachgruppe sowie des Instituts für ihre Unterstützung bedanken.

Für die Möglichkeit zur Durchführung von Messungen der Elektronen Feldemission und dem damit verbundenen Forschungsaufenthalt möchte ich mich besonders bei Dr. Matt Cole und Prof. Bill Milne vom Centre for Advanced Photonics and Electronics der Universität Cambridge (UK) bedanken.

Meiner Frau Sandra und meinem Sohn Mats danke ich für die liebevolle Unterstützung und Motivation während des Verfassens dieser Arbeit. Sandra danke ich auch besonders für das mühevollen Korrekturlesen und die ausdauernde Beantwortung von Nachfragen anderer zum Stand der Arbeit.

Darüber hinaus ist für jede Art von Arbeit der entsprechende soziale und gesellschaftliche Ausgleich wichtig, weshalb ich mich zum Schluss bei allen Freunden und Bekannten bedanken möchte.

Danke!

# Eigene Publikationen

## Artikel

GESEMANN, Benjamin ; COLE, Matthew T. ; MILNE, Bill ; WEHRSPORN, Ralf B.: Electron field emission properties of photoelectrochemical etched silicon nanotip Arrays. In: *Adv. Funct. Mater.* (2020 (in Vorbereitung))

GESEMANN, B. ; WEHRSPORN, R ; MÜLLER, G. ; HACKNER, A.: Large Scale Fabrication of Ordered Silicon Nanotip-Arrays Used for Gas Ionization in Ion Mobility Spectrometers. In: *IEEE Trans. Nanotech.* PP (2010). <http://dx.doi.org/10.1109/TNANO.2010.2053046>. – DOI 10.1109/TNANO.2010.2053046

GESEMANN, Benjamin ; SCHWEIZER, Stefan L. ; WEHRSPORN, Ralf B.: Thermal emission properties of 2D and 3D silicon photonic crystals. In: *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 8 (2010), Nr. 2, 107 - 111. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.photonics.2010.02.001>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2010.02.001>. – ISSN 1569–4410. – Special Issue PECS 8

GESEMANN, B. ; SCHWEIZER, S. L. ; WEHRSPORN, R.B.: Thermal emission properties of 2D and 3D silicon photonic crystals. In: *2008 5th IEEE International Conference on Group IV Photonics*, 2008, S. 320–322

GESEMANN, B. ; ÜPPING, J. ; RHEIN, A. v. ; SCHWEIZER, S.L. ; PERGANDE, D. ; WEHRSPORN, R. B.: Design of an Optical Gas Sensor Based on Silicon. In: *Proceedings of the COMSOL Users Conference*, 2007, S.

WEHRSPORN, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; GESEMANN, Benjamin ; PERGANDE, Daniel ; GEPPERT, Torsten M. ; MORETTON, Susanne ; LAMBRECHT, Armin: Macroporous silicon and its application in sensing. In: *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013), Nr. 1, 51 - 58. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.011>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.011>. – ISSN 1631–0748. – Electrochemistry and Nanotechnologies: The new challenges

OTTO, Martin ; KROLL, Matthias ; KÄSEBIER, Thomas ; LI, Xiaopeng ; GESE-  
MANN, Benjamin ; FÜCHSEL, Kevin ; ZIEGLER, Johannes ; SPRAFKE, Alexander  
; WEHRSPORN, Ralf B.: Opto-electronic properties of different black silicon struc-  
tures passivated by thermal ALD deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Renewable Energy and  
the Environment*, Optical Society of America, 2013, PM1C.3

OTTO, M. ; KROLL, M. ; KÄSEBIER, T. ; LI, X. ; GESEMANN, B. ; FÜCHSEL, K.  
; ZIEGLER, J. ; SPRAFKE, A. N. ; WEHRSPORN, R. B.: Passivation of different  
black silicon surfaces by ALD deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *2013 IEEE 39th Photovoltaic  
Specialists Conference (PVSC)*, 2013, S. 1277–1279

WEHRSPORN, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; GESEMANN, Benjamin ; GÖ-  
RING, Petra ; LELONEK, Monika: Innovative Applications of Porous Structures  
of Alumina and Silicon. In: *Meeting Abstracts MA2012-02* (2012), Nr. 26, 2427.  
<http://ma.ecsdl.org/content/MA2012-02/26/2427.abstract>

WEHRSPORN, Ralf B. ; GESEMANN, Benjamin ; PERGANDE, Daniel ; GEPPERT,  
Torsten M. ; SCHWEIZER, Stefan L. ; MORETTON, Susanne ; LAMBRECHT, Ar-  
min: Periodic silicon nanostructures for spectroscopic microsensors. In: SUBRA-  
MANIA, Ganapathi S. (Hrsg.) ; FOTEINOPOULOU, Stavroula (Hrsg.) ; Internatio-  
nal Society for Optics and Photonics (Veranst.): *Active Photonic Materials IV*  
Bd. 8095 International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2011, 30 – 38

## **Konferenzbeiträge (Auszug)**

E-MRS 2016 (Lille, Frankreich)

Talk: „Stable field-enhanced emission and surface ionization from silicon nano-tip  
arrays“

Hannover Messe 2016 (Hannover, Deutschland)

Talk: Tech Transfer Forum: Potenziale von hochgeordneten nano- und makropo-  
rösen Strukturen

MRS Boston 2011 (Boston , USA)

Talk: Fabrication of Ordered Silicon Nanotip Arrays by Photoelectrochemical Etching - Novel Ion Sources for IMS Gas Sensing Applications

Nanoelectronic Devices for Defense and Security 2009 (Fort Lauderdale, USA)

Talk: Large-Scale Fabrication of Ordered Silicon Nanotip Arrays Used for Gas Ionization in Ion Mobility Spectrometers

SPIE Photonics Europe, 2008, Strasbourg, France

Talk: Thermal emission properties of 2D and 3D silicon photonic crystals

PECS-VII Conference 2007 (Monterey, USA)

Poster: 2D silicon photonic-crystal-membrane structures: Selective thermal emission properties and enhanced fabrication techniques

## **Patente**

GESEMANN, Benjamin ; HACKNER, Angelika ; WEHRSPORN, Ralf B. ; SCHWEIZER, Stefan ; IRMER, Bernd ; MÜLLER, Gerhard ; PENZKOFER, Christian ; SCHADE, Sebastian: DE102009005982B4 - Oberflächenionisations-Gasdetektor mit Nanospitzen. (2009)

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Benjamin Gesemann

-

06120 Halle (Saale)

Mobil: -

E-Mail: bgesemann@gmx.de

Geb. am 16.06.1980 in Minden(Westf.)

## Beruflicher Werdegang / Ausbildung

- 10/2010–heute **SmartMembranes GmbH, Halle (Saale)**  
Leitung F&E, Leitung Produktion Siliziumtechnologien  
Prozessentwicklung Siliziumtechnologie  
Entwicklung von Produktionsanlagen  
Produktionsplanung / Optimierung
- 05/2007–09/2010 **Fachgruppe Mikrostrukturbasiertes Materialdesign, Universität Halle**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Silizium Sensorik
- 01/2007–04/2007 **Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Halle**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 12/2005–12/2006 **Universität Paderborn, Institut für Physik**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 10/2000–11/2005 **Studium, Physik (Diplom), Universität, Paderborn**
- 1999–2000 **Zivildienst, DRK Minden**  
Aufnahmeeinrichtung für Asylbewerber, Betreuung Mazedonischer Kriegsflüchtlinge
- 07/1990–05/1999 **Abitur - Ratsgymnasium Minden**  
(Leistungskurse Mathematik und Physik)

Halle (Saale), 18. November 2019



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig und ausschließlich unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und ohne unzulässige Hilfe Dritter angefertigt habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quellen als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Eine Anmeldung der Promotionsabsicht habe ich an keiner anderen Fakultät einer Universität oder Hochschule beantragt.

Halle (Saale), den 18. November 2019

Benjamin Gesemann