

**Herstellung und Charakterisierung von
3D-photonischen Kristallen aus
makroporösem Silizium**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

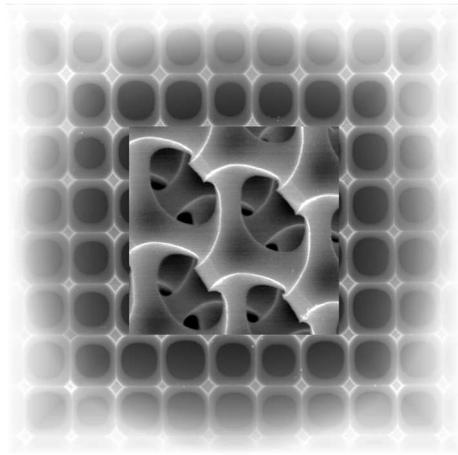
von Herrn Dipl. phys. Sven Matthias
geb.: 29.08.1977 in Halle

Gutachter:
Prof. Ulrich Gösele
Prof. Kurt Busch

Halle (Saale), am 30. Juni 2005

urn:nbn:de:gbv:3-000008629

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008629>]



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Einführung in photonische Kristalle	3
2.1 Photonische Kristalle und ihre Bandlücke	3
2.2 Berechnung von Bandstrukturen	5
2.2.1 Maxwellgleichungen	5
2.2.2 Reziproke Gitter	7
2.2.3 Berechnung von Bandstrukturen	8
2.2.4 Defekte in photonischen Kristallen	9
2.2.5 Vollständige Bandlücke in 3 Dimensionen	10
2.2.6 Einfach kubische 3D photonische Kristalle	11
2.3 Herstellungsmethoden von 3D PCs	13
2.3.1 Invertierte Opalstruktur	14
2.3.2 Direktes Bohren/Ätzen	15
2.3.3 Holzstapelstruktur	16
2.3.4 Spiralstruktur	17
2.3.5 Mikrorobotik	17
2.3.6 Hallit	18
2.3.7 Interferenzlithographie und direktes Laserschreiben	18
2.3.8 Unkonventionelle Verfahren zur 3D Strukturierung	19
2.3.9 Zusammenfassung der Herstellungsmethoden	20
3 Ätzen von Silizium	21
3.1 Alkalisches Ätzen von Silizium	21
3.2 Elektrochemisches Ätzen von Silizium	23
3.2.1 Einleitung	23
3.2.2 Silizium-Flusssäurekontakt (Si/HF-Kontakt)	23
3.2.3 Elektrochemische Auflösung	24
3.2.4 Ätzmodelle für Makroporen in Silizium	25
3.2.5 Makroporen in Silizium	26
3.2.6 Bedingungen stabilen Wachstums	28
3.2.7 Makroporenwachstum mit Durchmesservariation	30
3.2.8 Meso- oder Durchbruchsporen	32
3.2.9 Zusammenfassung Ätzen	33

4	Methoden und Materialien	34
4.1	Photoelektrochemisches Ätzen von Silizium	34
4.2	Reflektions- und Transmissionsmessungen	35
4.3	Messungen des Dotiergradienten	36
4.4	Widerstandsmessung	37
4.5	Siliziumscheiben	37
5	3D Bandstrukturen	39
5.1	Einfach kubische Strukturen	39
5.1.1	Luftkugeln in Silizium	40
5.1.2	Gerüststruktur aus Siliziumstäben	41
5.1.3	Luftoktaeder in Silizium	43
5.2	Invertierte Diamantstruktur in Silizium	44
5.3	Zusammenfassung der Strukturen	45
6	Herstellung komplexer 3D Porenstrukturen in Si	46
6.1	Modulation des Porendurchmessers	46
6.1.1	Experimenteller Befund	47
6.1.2	Isotrope Aufweitung schwach modulierter Poren	48
6.2	Modell zu strommodulierter Ätzung	50
6.3	Starke Durchmesservariation	52
6.4	Aufweitung von 3D Makroporen	57
6.4.1	Isotrope Aufweitung	57
6.4.2	Anisotrope Aufweitung	60
6.5	Hierarchisch vorstrukturierte Substrate	64
6.5.1	Gerade Poren	64
6.5.2	Modulierte Poren	66
6.6	Selbstordnungseffekte	67
6.7	Zusammenfassung der Herstellung	69
7	Optische Eigenschaften 3D photonischer Kristalle	70
7.1	Vorbetrachtungen	70
7.2	Überlappende Luftkugeln	71
7.3	Gerüststruktur	74
7.4	Herstellungsbedingte Unordnung	76
7.4.1	Homogenität	76
7.4.2	Lokale Unordnung	83
7.5	Optimierte Proben	88
8	Zusammenfassung	93
	Index	96
	Literaturverzeichnis	99

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Erklärung
A	Fläche
a	Gitterkonstante
a_i	Gittervektoren im Realraum
α	Winkel im Rhombus
β	Winkel im Rhombus
b_i	Gittervektoren im reziproken Raum
B	magnetische Flussdichte
c	Konzentration (Index gibt die entsprechende Lösung an)
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
C	Konstante
D	Dielektrische Verschiebung
D_{HF}	Diffusionskoeffizient der HF-Moleküle
D	Durchmesser
$D_{\min, \max}$	minimaler und maximaler Durchmesser
$d_{x,y,z}$	Exzentrizität einer Ellipse entlang der jeweiligen Raumrichtung
$d_{\perp, \parallel}$	Exzentrizität einer Ellipse senkrecht oder parallel bezüglich einer ausgezeichneten Raumrichtung
d_{def}	Dicke einer Defektschicht
E	Elektrisches Feld
E_a	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_{Si}	Dielektrizitätskonstante von Silizium
F_{HF}	Fluss der HF-Moleküle
\vec{G}	reziproker Gittervektor
I	Strom
i	Index
\vec{j}	Stromdichte
\vec{J}	Stromdichte
\vec{J}_{PS}	kritische Stromdichte
k	Boltzmannkonstante
\vec{k}	Wellenvektor
l	Länge
l_z	Länge in z-Richtung
λ	Wellenlänge
μ	magnetische Permeabilität
μ_0	magnetische Permeabilität des Vakuums
N_D	Dotierkonzentration
n	Bandindex
n	Brechungsindex
n_{Si}	Brechungsindex von Silizium
$n_{Si,ab}$	Anzahl abgelöster Siliziumatome
n_{he}	Anzahl der geflossenen Ladungsträger über die Si/HF-Grenzfläche
n_V	Valenz der chemischen Reaktion
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz
P	Porosität

Zeichen	Erklärung
r	Radius
\vec{r}	Ortsvektor
ρ	Ladungsverteilung
s	Breite der Stäbe oder Oktaeder
T	Temperatur
τ	Lebenszeit
t	Zeit
t	Faktor
U	Spannung
U_{PS}	kritische Spannung für poröses Silizium
U_{bi}	eingebautes Potential
U_{Durch}	Durchbruchsspannung
V	Volumen
$v_{[100]}$	Wachstumsgeschwindigkeit in [100] Richtung des Kristalls
W_{RLZ}	Breite der Raumladungszone

Abkürzung	Erklärung
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
FWHM	volle Breite bei halbem Maximum
I/U	Strom-Spannung
KOH	Kaliumhydroxidlösung
REM	Rasterelektronenmikroskop
Si/HF	Silizium-Flusssäure
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

1. Einleitung

Seit Jahrhunderten ist die Menschheit von symmetrischen und auf natürliche Weise entstandenen Strukturen fasziniert. Hierzu zählen neben Schneeflocken auch Edelsteine und Kristalle. Ihre Symmetrie beruht auf der periodischen und perfekten Anordnung ihrer elementaren Bausteine. Die Natur beschränkt periodische Anordnungen jedoch nicht allein auf die molekulare oder atomare Skala. Farberscheinungen, wie sie zum Beispiel bei Schmetterlingsflügeln, tropischen Pflanzen oder Opalen auftreten, werden ebenfalls durch periodische *dielektrische* Strukturen hervorgerufen [Vuk03]. Die optischen Phänomene erfordern allerdings eine Vergrößerung der Gitterkonstante und der Dimension der Streuzentren in den Submikrometerbereich. Die Periodizität beeinflusst nicht nur die äußere Erscheinung, sondern auch das makroskopische Verhalten kristalliner Körper. Insbesondere für die grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern, dem Ausgangsmaterial der sich seit Jahrzehnten sprunghaft entwickelnden Mikroelektronik, spielt das dynamische Zusammenwirken von Elektronen und dem atomaren Gitter eine entscheidende Rolle. Das Verhalten der Elektronen wird über eine komplexe elektronische Bandstruktur beschrieben, die eine Energielücke aufweist, in der keine Elektronen existieren können.

In tiefer Analogie erleben Photonen in periodischen dielektrischen Strukturen, was Elektronen in Halbleiterkristallen durch die Streuung am räumlich periodischen Potential der Kristallatome widerfährt: Mehrfachstreuungen an gitterperiodisch angeordneten „dielektrischen Atomen“ führen zur Ausbildung einer optischen Bandstruktur. Für Wellenlängen, die mit der Gitterkonstanten vergleichbar sind, kann eine optische Bandlücke auftreten und sich fundamental auf die Lichtausbreitung und -emission in diesen Strukturen auswirken. Für diese photonischen Kristalle wurden zahlreiche neue und faszinie-



Abbildung 1.1: Albrecht Dürer "Melancholia I" (1514), Schneeflocke (Yoshinori Furukawa, Universität Sapporo, Japan), Schmetterlingsflügel (Nach [Vuk03]) und Opal (v.l.n.r.).

rende quantenoptische Effekte, wie die räumliche Lokalisierung von Licht [Joh87], die Unterdrückung und Erhöhung der spontanen Emission [Yab87], die Lichterzeugung über schnelle Elektronen [Luo03] und die verlustfreie Lichtleitung [Chu03] prognostiziert.

In Anbetracht der Vielzahl neuer und interessanter Fragestellungen wird seit 1987 intensiv an einer experimentellen und theoretischen Beantwortung geforscht. Häufig sind dazu ausgedehnte dreidimensionale photonische Kristalle erforderlich, die eine vollständige photonische Bandlücke aufweisen. Ihre reproduzierbare und flexible Herstellung für den infraroten oder sichtbaren Spektralbereich stellt gegenwärtig eine große Herausforderung dar. Im Jahr 2003 waren zwei Methoden etabliert, die eine großflächige Realisierung dreidimensionaler photonischer Kristalle für den gewünschten Spektralbereich versprochen: Einerseits eine Struktur aus invertierten Opalen – ihre Herstellung basiert auf Selbstordnung – und andererseits die Holzstapelstrukturen, die mittels eines sehr aufwendigen und langwierigen Lithographie- und Polierprozess gefertigt werden.

Makroporöses Silizium vereint die Präzision der Photolithographie mit einem selbststabilisierten photoelektrochemischen Ätzverfahren [Leh90, Leh93]. Dieses erlaubt es, komplette Siliziumscheiben mit perfekt geordneten zylindrischen Poren und hohem Aspektverhältnis (>100) zu strukturieren. Darüber hinaus ist bekannt, dass der Ätzprozess die gezielte Modulation des Porendurchmessers mit der Tiefe ermöglicht [Sch01b]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, darauf aufbauend, einen dreidimensionalen photonischen Kristall für den infraroten Spektralbereich zu realisieren und zu charakterisieren.

In der Einleitung zu den allgemeinen Grundlagen photonischer Kristalle wird auf die Berechnung ihrer Bandstrukturen, gezielt eingebaute Defekte als Störungen der Gitterperiodizität und insbesondere auf dreidimensionale Geometrien, die eine vollständige Bandlücke aufweisen, eingegangen (Kap. 2). Darüber hinaus wird ein Überblick über die verschiedenen Methoden zur dreidimensionalen Strukturierung gegeben. Anschließend wird auf die stationäre photoelektrochemische Herstellung geordneter zylindrischer Makroporen in n-dotiertem Silizium (Kap. 3) sowie auf die verwendeten Geräte, Methoden und Materialien eingegangen (Kap. 4).

In Kapitel 5 werden eine aus der Literatur bekannte und zwei neue dreidimensionale einfach kubische, photonische Kristallstrukturen vorgestellt, die eine vollständige Bandlücke aufweisen und deren experimentelle Realisierung mit makroporösem Silizium möglich scheint. Kapitel 6 widmet sich im Detail der photoelektrochemischen Ätzung von Makroporen mit variierendem Porendurchmesser. Es wird ein Modell zu diesem nicht stationären Herstellungsprozess vorgestellt. Das darauf aufbauende weiterentwickelte Ätzverfahren dient der Erzeugung neuer Porenformen. Diese sind elementare Grundlage für die anschließende Ätzung dreidimensionaler photonischer Kristalle. In Kapitel 7 werden die erhaltenen Strukturen in Reflexion und Transmission untersucht. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die großflächige Homogenität der Proben und ihre lokale Unordnung gelegt. Die entwickelten Verfahren ermöglichen eine detaillierte Analyse der Quellen von Fluktuationen der Porenanordnung und der Porosität von makroporösem Silizium und setzen diese in Beziehung zum Herstellungsprozess. Daraus können Richtlinien für optimierte Proben abgeleitet werden.

Die Zusammenfassung rundet die vorliegende Arbeit ab.

2. Einführung in photonische Kristalle

2.1 Photonische Kristalle und ihre Bandlücke

Künstliche Materialien mit einem räumlich variierendem Brechungsindex, dessen Periodenlänge vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichts ist, werden als photonische Kristalle bezeichnet. Seinen Ursprung nahm dieses aktuelle Forschungsgebiet 1987 mit den Arbeiten von E. Yablonovitch und S. John [Yab87, Joh87]. Ihnen liegt die Idee zugrunde, ein künstliches Material zu kreieren, das ähnliche Phänomene mit Photonen ermöglicht, wie sie Elektronen in Halbleitern erfahren.

Abbildung 2.1 illustriert die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einer eindimensionalen Struktur mit periodisch variierendem Brechungsindex und verdeutlicht die Analogie zwischen dem Ladungsträgertransport in Festkörpern und der Ausbreitung einer Lichtwelle im photonischen Kristall. Das periodisch strukturierte Dielektrikum wirkt auf die Ausbreitung des Lichts in ähnlicher Weise, wie das atomare periodische Potential auf die Elektronen. Bereiche mit hohem Brechungsindex agieren als starke Streuer und sind Ausgangspunkt von Partialwellen, die konstruktiv oder destruktiv mit der einfallenden Welle interferieren und zur Ausbildung stehender Wellen im photonischen Kristall führen. Dabei treten Wellenfunktionen auf, die ihre Energiemaxima entweder im Material mit niedrigem oder in Bereichen mit hohem Brechungsindex konzentrieren. Dies bedingt eine energetische Aufspaltung der erlaubten Moden im Kristall und resultiert in einer komplexen Energie-Impulsbeziehung. Diese Dispersionsrelation der Photonen im Kristall wird mit Hilfe einer Bandstruktur für Photonen beschrieben. Die erwähnte energetische Modenaufspaltung für bestimmte Ausbreitungsrichtungen wird als Stopband bezeichnet.

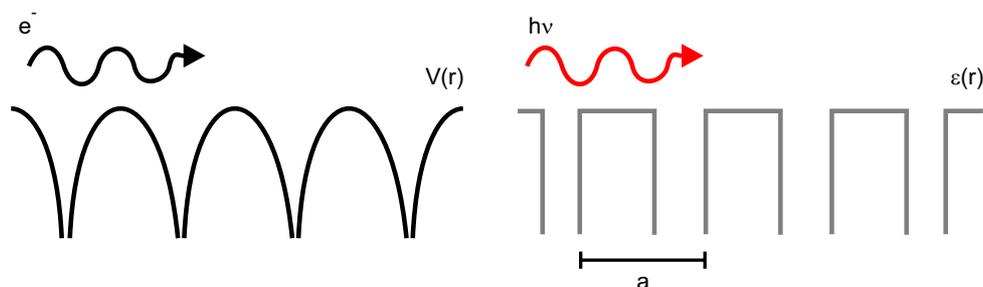


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Ausbreitung von Elektronen- und Lichtwellen in Gittern, die vergleichbar der Wellenlänge sind (a Gitterkonstante).

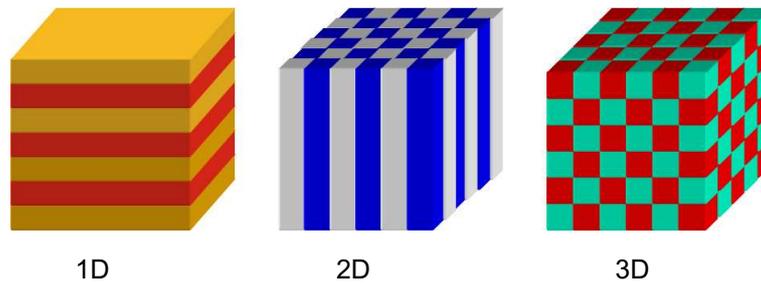


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von ein-, zwei- und dreidimensional periodisch variierendem Brechungsindex repräsentiert durch unterschiedliche Farben.

Besitzt die streuende und beugende dielektrische Struktur eine Periodizität entlang aller drei Raumrichtungen und ist der Brechungsindexkontrast ($\Delta n = n_1/n_2$) groß genug, so können sich die Stopbänder aller Richtungen überlagern und eine vollständige photonische Bandlücke ausbilden. Innerhalb dieses Frequenzbereichs ist eine Ausbreitung des Lichts im photonischen Kristall für alle Richtungen und Polarisierungen unmöglich. Eine photonische Bandlücke stellt daher das optische Analogon zur elektronischen Bandlücke im Halbleiter dar.

Die Abwesenheit erlaubter Moden des Lichts innerhalb der vollständigen photonischen Bandlücke und die sich daraus ergebenden Implikationen können über die Grenzen der klassischen Optik hinausgehen. Obgleich eine Anwendung photonischer Kristalle als passive optische Bauelemente wie Spiegel, Filter oder Dispersionskompensatoren untersucht wird, fasziniert die Möglichkeit, mit ihnen die Abstrahlcharakteristik von in sie eingebrachten aktiven Materialien zu kontrollieren und gezielt zu manipulieren. Yablonovitch sah zuerst die Chance, mit Hilfe einer solchen vollständigen Bandlücke die spontane Emission zu verbieten [Yab87]. Stimmt die Übergangsfrequenz eines angeregten Atoms mit der Bandlücke überein, so kann kein Photon emittiert werden, da keine ausgedehnten Zustände zur Verfügung stehen, über die es sich ausbreiten könnte. Experimentell nachgewiesen wurde eine Modifikation der spontanen Emission kürzlich von der Gruppe um Vos an invertierten Opalen [Lod04] und von einer Gruppe um Noda an der Woodpile-Struktur [Oga04].

Photonische Kristalle können nach ihrer Dimensionalität klassifiziert werden. So unterscheidet man eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) photonische Kristalle (Abb. 2.2) je nach Anzahl der Raumrichtungen mit periodischem Brechungsindex. Der eindimensionale photonische Kristall entspricht der dielektrischen Multischicht oder dem Braggspiegel (engl. Braggstack) mit wohlbekanntem optischen Eigenschaften, die lange vor der Entwicklung des Konzeptes der photonischen Kristalle entdeckt wurden. Man verwendet diese Schichten in Spiegeln, Filtern, Antireflexbeschichtungen etc. Basiert die Anwendung solcher eindimensionalen Strukturen auf ihrer Bandlücke, so ergeben sich gewisse Einschränkungen, denn sie existiert nur für eine Lichtausbreitung nah um die Richtung der Normalen.

Aufgrund der zu erwartenden neuartigen Phänomene und Effekte, wird zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen eine stetig steigende Aufmerksamkeit zu teil. Die

Hoffnung, die ungewöhnlichen optischen Eigenschaften von mehrdimensionalen photonischen Kristallen auch technisch nutzen zu können, konzentrierte die Forschung frühzeitig auf die Wellenlängen der Telekommunikation (1,5 μm und 1,3 μm) sowie den Bereich des sichtbaren Lichts. Diesen Anforderungen bezüglich der Wellenlänge sind für zweidimensionale Strukturen bisher nur zwei verschiedene Herstellungsmethoden gerecht geworden: Einerseits die elektrochemische Ätzung von tiefen Makroporen in Silizium (Abs. 3.2.5) und andererseits die Herstellung von Membranen mit zweidimensionaler periodischer Lochanordnung durch reaktives Ionenätzen.

Photonische Kristallmembranen beschränken die Lichtausbreitung in allen drei Dimensionen: Innerhalb der Ebene der Periodizität aufgrund des photonischen Kristalls und senkrecht dazu durch Totalreflexion. Mit diesen Strukturen gelang es, photonische Kristalllaser [Pai98, Lon03] - auch elektrisch gepumpt [Par04] zu realisieren. Eine weitere faszinierende Applikation sind die sogenannten Add-Drop-Filter, die Licht resonant aus einem Wellenleiter aus- beziehungsweise einkoppeln [Nod00a, Son03]. Kürzlich konnte sogar die direkte Lichtausbreitung im Realraum beobachtet werden [Ger05]. Mit verbesserten technologischen Möglichkeiten und optimierter Geometrie gelang es den Q-Faktor, die Güte solcher Resonatorstrukturen, die man als Anzahl der Umläufe des Photons im Resonator interpretieren kann, von 400 [Nod00a] im Jahr 2000 auf $Q = 45000$ im Jahr 2003 [Aka03] zu erhöhen und gleichzeitig das Volumen der Kavität zu reduzieren. Diese Fortschritte erlaubten es Ende letzten Jahres erstmals, die starke Kopplung und Rabisplitting nachzuweisen [Yos04] und somit über den Rahmen klassischer Optik hinauszugehen¹.

Obwohl photonische Kristallmembranen die Lichtausbreitung in allen Richtungen einschränken, so stellen sie dennoch nur einen zweidimensionalen Kristall dar. Es muss immer die Bedingung der internen Totalreflektion erfüllt werden und man ist man daher nicht frei in der Wahl der Defektdesigns und dies schränkt den Wellenvektor des Lichts, bezüglich der dreidimensionalen Emission interner Emitter, ein. Experimente, die auf einer Modifikation der Abstrahlcharakteristik beruhen, benötigen einen dreidimensionalen photonischen Kristall. Bevor im Detail auf dreidimensionale Geometrien, ihre Bandstrukturen und Anwendungen eingegangen werden soll, konzentrieren sich die kommenden Abschnitte auf die mathematische Beschreibung der photonischen Kristalle und die Berechnung ihrer optischen Eigenschaften.

2.2 Berechnung von Bandstrukturen

2.2.1 Maxwellgleichungen

Alle klassischen Phänomene des Elektromagnetismus können mittels der vier makroskopischen Gleichungen beschrieben werden, die 1864 von Maxwell entwickelt wurden:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1)$$

¹Vor kurzem gelang es der Arbeitsgruppe um S. Noda sogar, einen Güte-Faktor von 600000 experimentell nachzuweisen [Son05]. Rabisplitting wurden unabhängig davon auch in der Gruppe um Forchel nachgewiesen [Rei04]

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (2.4)$$

Hierbei ist \vec{E} der Vektor des elektrischen Feldes, \vec{D} die dielektrische Verschiebung, \vec{H} das magnetische Feld, \vec{B} die magnetische Flussdichte, \vec{j} der Strom, t repräsentiert die Zeit und ρ eine Ladungsverteilung.

In unserem Fall, der Lichtausbreitung in einem periodisch strukturierten Medium, können die inhomogenen Maxwellgleichungen (2.1, 2.2) erheblich vereinfacht werden. Sie beinhalten die Ströme, die Ladungsverteilungen und den Einfluss des Materials. Man kann diesem jedoch auch durch die geeigneten elektrischen und magnetischen Konstanten Rechnung tragen. Die im folgenden betrachteten Effekte können mit den Annahmen linearer optischer Effekte und isotroper Medien erklärt werden. Deshalb ist es möglich, lineare Materialgleichungen für die dielektrische Verschiebung \vec{D} und das Magnetfeld \vec{H} zu verwenden. Diese sind somit proportional zum elektrischen Feld und der magnetischen Flussdichte. Die zugehörigen Proportionalitätsfaktoren stellen skalare Funktionen dar.

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r})\varepsilon_0\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\mu(\vec{r})\mu_0}\vec{B}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

Dabei sind $\varepsilon(\vec{r})$ die Dielektrizitätskonstante und $\mu(\vec{r})$ die magnetische Permeabilität. Vernachlässigt man jede Absorption, so ist die Dielektrizitätskonstante rein reell. Weiterhin kann die Dielektrizitätskonstante als unabhängig von der verwendeten Wellenlänge λ angesehen werden. Da man sich auf unmagnetische Materialien konzentriert, ist die magnetische Permeabilität $\mu = 1$. Berücksichtigt man all diese Einschränkungen und bildet noch einmal die Rotation der beiden Rotationsgleichungen (Gln. 2.2, 2.4) so erhält man die Wellengleichungen des elektromagnetischen Feldes (mit $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$, c Vakuumlichtgeschwindigkeit). Man beschränkt sich hier auf die Wellengleichung des magnetischen Feldes $\vec{H}(\vec{r}, t)$.

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Die Zeitabhängigkeit kann mittels des Ansatzes harmonischer Wellen abepariert werden.

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t} \quad (2.8)$$

Für die Wellengleichung 2.7 ergibt sich somit

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (2.9)$$

Die Gleichung 2.9 kann als Operatorgleichung betrachtet werden. Der Operator $\Theta = (\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times)$, welcher auf das Magnetfeld wirkt, ist hermitesch und besitzt daher reelle Eigenwerte $\frac{\omega^2}{c^2}$ und seine Eigenfunktionen $\vec{H}(\vec{r})$ bilden ein orthogonales Funktionssystem.

Der Operator Θ ist ebenso wie der Hamiltonoperator $H = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$ zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der Festkörperkristalle translationsinvariant. Deswegen kann man die bekannten Konzepte der Festkörperphysik auf die photonischen Kristalle übertragen. Einen wesentlichen Unterschied stellt jedoch der vektorielle Charakter der Lichtwellen dar. Der Operator des elektrischen Feldes ist nicht hermitesch, so dass man wegen der daraus folgenden Komplikationen bei der Berechnung über das magnetische Feld geht. Mit Gleichung 2.10 kann hinterher das elektrische Feld aus dem Magnetfeld erhalten werden.

$$\vec{E}(\vec{r}) = \left(\frac{-ic}{\omega\epsilon(\vec{r})} \right) \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Aufgrund der Skalierbarkeit der Maxwell-Gleichungen führt eine Verkleinerung der lateralen Dimensionen der Struktur um einen Faktor s nicht zu neuen Lösungen. Diese bleibt exakt dieselbe mit dem einzigen Unterschied, dass sich die Frequenz um den Faktor s vergrößert (Rechnung siehe: [Joa95]). Eine einmal gefundene Lösung skaliert daher mit dem Problem und gewinnt aufgrund dessen eine generelle Bedeutung, denn sie gilt für alle Systeme gleicher Symmetrie und mit gleichem Brechungsindexkontrast sowie gleichem Füllfaktor (prozentualer Anteil des Luftvolumens oder des dielektrischen Volumens in einer Elementarzelle). Aus pragmatischen Gründen werden daher dimensionslose Größen verwendet, die auf die Gitterkonstante a der Struktur normiert sind. Man spricht daher unter anderem von „normalisierter“ Frequenz, welche sich als dimensionslose Größe als Quotient aus $\frac{\omega}{\lambda_0}$ ergibt (mit λ_0 als der Wellenlänge des Lichts im Vakuum).

2.2.2 Reziproke Gitter

Ideale Kristalle zeichnen sich durch eine räumlich periodische Anordnung der Atome oder in unserem Fall des Dielektrikums aus und sind translationssymmetrisch. Die primitive Elementarzelle des Kristalls ist das kleinste Volumenelement, welches als ganzzahliges Vielfaches der primitiven Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 den Raum vollständig ausfüllt ($\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$). Sie enthält die vollständige Umgebung eines Gitterpunkts und wird als Wigner-Seitz-Zelle bezeichnet.

Anstelle des Realraumgitters verwendet man zur Berechnung der Bandstrukturen das reziproke Gitter, welches von den primitiven Vektoren \vec{b}_i aufgespannt wird. Sie ergeben sich aus den Translationsvektoren des Realraumgitters gemäß

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.11)$$

Analog zur Wigner-Seitz-Zelle wird die 1. Brillouin-Zone als Elementarzelle des reziproken Gitters definiert, auf die man die Lösung des Eigenwertproblems (Gl. 2.9) beschränkt. Die erhaltene Dispersionsrelation wird gewöhnlich gegen den Wellenvektor \vec{k} in den Grenzen der ersten Brillouin-Zone aufgetragen. In vielen Spezialfällen besitzt die Verteilung des Dielektrikums weitere Symmetrieeigenschaften (Spiegel-, Rotationssymmetrie, etc.) und man kann den Bereich, in dem die Lösung gesucht wird, auf die *irreduzible* Brillouin-Zone weiter einschränken.

2.2.3 Berechnung von Bandstrukturen

Eine allgemeine Methode, die Dispersionsrelation der Photonen im Kristall zu berechnen, die auch in dieser Arbeit genutzt wurde, ist die Entwicklung nach ebenen Wellen (plane wave expansion method). Die ortsabhängige Funktion der Verteilung des Dielektrikums $\varepsilon(\vec{r})$, die periodisch bezüglich aller Gittervektoren \vec{R} ist, enthält die vollständige Information über den Kristall und es gilt: $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{R})$. Man erhält die Bandstruktur aus der Wellengleichung 2.9, wenn man das Inverse der periodischen dielektrischen Funktion in einer Fourierreihe im reziproken Gitter entwickelt:

$$\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} = \sum_{\vec{G}} \kappa_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.12)$$

In der weiteren Herleitung wendet man das Bloch-Flouquet Theorem an. Dieses besagt, dass die Lösung zu einem hermiteschen und periodischen Eigenwertproblem immer in Form ebener Wellen $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, multipliziert mit einer gitterperiodischen Funktion $u(\vec{r})$ mit $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$, geschrieben werden kann. Aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters sind die Lösungen durch die erste Brillouin-Zone bestimmt. Als Konsequenz wird die Lösung des unendlich ausgedehnten reziproken Raums in die erste Brillouin-Zone zurückgefaltet und mit einem diskreten Bandindex n durchnummeriert. Die Eigenzustände des magnetischen Feldes $\vec{H}(\vec{r})$ sind dann charakterisiert durch ihren Wellenvektor \vec{k} und den Bandindex n :

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_{\vec{k},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{u}_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Die Eigenfunktionen (Gl. 2.13) werden in eine Fourierreihe entwickelt:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \vec{H}_{\vec{k},n}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.14)$$

Setzt man die Gleichungen 2.12 und 2.14 in Gleichung 2.9 ein, so erhält man:

$$\sum_{\vec{G}'} \kappa_{(\vec{G}-\vec{G}')} (\vec{k} + \vec{G}) \times (\vec{k} + \vec{G}') \times \vec{H}_{\vec{k},n}(\vec{G}') = \left(\frac{\omega_{\vec{k},n}}{c} \right)^2 \vec{H}_{\vec{k},n}(\vec{G}) \quad (2.15)$$

Man setzt die Rechnung fort, indem man die Eigenwerte $\omega_{n,\vec{k}}$ dieses Gleichungssystems aus der Koeffizientendeterminante bestimmt. Die Eigenwerte hängen vom gewählten k -Vektor ab. Wählt man einen speziellen Pfad innerhalb der ersten Brillouin-Zone, für dessen \vec{k} -Werte man die Frequenzen $\omega_{n,\vec{k}}$ berechnet, so können die erhaltenen Lösungen in einem Banddiagramm dargestellt werden. Für die Abbildung 2.3 wurde der Rand der irreduziblen Brillouin-Zone abgeschritten auf den Symmetrielinien „ ΓMKR “ abgeschritten. Auf der Abszisse trägt man die \vec{k} -Werte des Pfades auf, während die Ordinate die normierten Frequenzen a/λ enthält. Die Lösungen $\omega_{n,\vec{k}}$ bilden für feste n Bänder entlang des Pfades aus. Die Bandstruktur entspricht der Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$ der elektromagnetischen Wellen im photonischen Kristall.

Einen erheblichen Aufwand erfordert die Berechnung der Fourierkomponenten und die Summation, die idealerweise unendlich viele Glieder enthalten müssten, um die Struktur

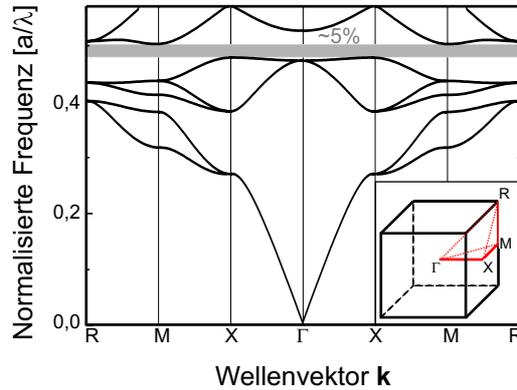


Abbildung 2.3: Bandstruktur für Luftkugeln arrangiert in einem einfach kubischen Gitter in Silizium mit $n_{\text{Si}} = 3.4$ und einem Kugelradius $r_{\text{Kugel}} = 0.6a$ (berechnet mit dem MIT-Paket [Joh01]; a Gitterkonstante). Das Inset zeigt die Brillouin-Zone des dreidimensionalen Kristalls sowie die irreduzible Brillouin-Zone, repräsentiert durch die direkte Verbindung der vier hochsymmetrischen Gitterpunkte Γ , X, M und R. Abbildung 2.4, S. 12 zeigt ein Realraumbild der Struktur.

speziell den scharfen Übergang von einem Dielektrikum ins andere perfekt nachzubilden. Man bricht daher die Reihenentwicklung nach einer gewissen Anzahl von ebenen Wellen ab, die gemäß einer Konvergenzanalyse konvergierende Lösungen erlauben.

2.2.4 Defekte in photonischen Kristallen

Ein idealer unendlich ausgedehnter photonischer Kristall wird in seinen optischen Eigenschaften durch die zugehörige Bandstruktur beschrieben. Das Spektrum seiner optischen Eigenschaften lässt sich erheblich erweitern, wenn man die Gitterperiodizität gezielt an manchen Stellen stört und Defekte einbaut. Je nach Dimensionalität bezeichnet man sie als Punktdefekte (Mikroresonatoren), Liniendefekte (Wellenleiter) oder planare Defekte. Ihnen allen ist gemein, dass sie die Lichtausbreitung stark beeinflussen und neue Zustände auch innerhalb der vollständigen Bandlücke generieren können [Joa95]. Die Berechnung der Bandstruktur ist äußerst aufwendig, da man sehr große Superzellen, die viele Gitterkonstanten des photonischen Kristalls sowie den Defekt - die Störung der Periodizität enthalten.

In vielen Fällen ist es ausreichend, einen mehrdimensionalen photonischen Kristall als eine eindimensionale Multischicht - als 1D photonischen Kristall - zu betrachten. Dann stellen die Bereiche mit periodisch strukturiertem Dielektrikum Braggspiegel dar. Ein planarer Defekt zwischen zwei Braggspiegeln kann als Fabry-Perot-Resonator behandelt werden und seine Transmission ergibt nach [Hec98] zu:

$$T = \frac{(t_1 t_2)^2}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \phi} \quad (2.16)$$

t_1, t_2 sind die Transmissions- und r_1, r_2 die Reflektionskoeffizienten durch der beiden Spiegel. ϕ ist die Phasendifferenz zwischen den transmittierten Strahlen. Sie ergibt sich als

Summe der Phasensprünge $\delta_{1,2}$, die die Lichtstrahlen an den Spiegeln widerfahren und der Wegdifferenz $2\pi 2d_{\text{def}}/\lambda_{\text{intern}}$. In Kapitel 7 wird die Transmission durch eine Defektschicht innerhalb eines dreidimensionalen photonischen Kristalls untersucht werden.

2.2.5 Vollständige Bandlücke in 3 Dimensionen

Vorbetrachtung

Um die eingangs erwähnten faszinierenden optischen Eigenschaften zu demonstrieren und im nachhinein für die gezielte Lichtmanipulation zu nutzen, ist es entscheidend, Licht in drei Dimensionen in seiner Ausbreitung einzuschränken, es zu lokalisieren und eine vollständige Bandlücke zu realisieren.

Eine Bandlücke in einer Dimension ergibt sich, sobald zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex $n_1 > n_2$ in einer Multischicht miteinander kombiniert werden (Abb. 2.2). Die Breite des verbotenen Frequenzbandes ist umso größer, je höher der Brechungsindexkontrast $\Delta n = n_1/n_2$ ist.

Für zwei Dimensionen ist eine solche Bandlücke für die Lichtausbreitung innerhalb der Periodizitätsebene deutlich schwieriger zu verwirklichen. Der Füllfaktor bezeichnet das Verhältnis der Materialmenge mit hohem Brechungsindex zur Menge mit niedrigem Brechungsindex. Dieser, als auch die Materialverteilung, sowie ein minimaler Brechungsindexkontrast Δn müssen aufeinander abgestimmt sein, um die Lichtausbreitung innerhalb eines gewissen Energiebereichs in der Ebene der Periodizität zu verbieten. Eine solche Bandlücke tritt für zylindrische Luftporen mit Radius r_{Pore} in Silizium in einem planaren hexagonalen Gitter erst ab einem r/a -Verhältnis von $r_{\text{Pore}} > 0.4a$ (a ...Gitterkonstante) auf [Vil92, Hil00].

Dreidimensionale photonische Kristallstrukturen

In drei Dimensionen ist es noch schwieriger geeignete Geometrien zu finden, die eine vollständige Bandlücke aufweisen. Die bislang größte Bandlücke von 30%² wurde für mit Stäben verbundene Kugeln im Diamantgitter berechnet [Cha91]. Kugeln angeordnet im Diamantgitter weisen eine Bandlücke von 29% Breite auf [Ho90]. Diese beeindruckenden Zahlen forcierten die Suche nach vollständigen Bandlücken mit Schwerpunkt auf der Diamantsymmetrie. Besonders hervorzuheben ist dabei die Holzstapelstruktur (Woodpile). Es sei an dieser Stelle auf den exzellenten Überblicksartikel von M. Maldovan hingewiesen, der eine sehr ausführliche Diskussion der Diamantstruktur und ihrer Bandlücken enthält [Mal04].

Aufgrund der zunächst einfach anmutenden Realisierbarkeit erlangte die invertierte Opalstruktur, Kugeln arrangiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter, ebenfalls sehr

²Die Breite ist hierbei das Verhältnis aus der Differenz der normierten Frequenzen der oberen und unteren Bandkante zur Zentralfrequenz.

Tabelle 2.1: Liste mit einer Auswahl dreidimensionaler photonischer Kristalle mit vollständiger photonischer Bandlücke. Die Abkürzung o.M. steht für: Derzeit nach bestem Kenntnisstand ohne publizierte Messung.

Struktur (seit Jahr)	$(\Delta\omega/\omega)_{\max}$	Spektral- bereich	Herstellungs- methode	Ref.	Absatz
Invertierte Opale, (1997)	6%	NIR, VIS	Selbstorganisation, Inversion	[Söz92, Wij98, Bla00]	2.3.1
Yablonovite, (1991)	19%	GHz	Direktes Bohren, Ätzen	[Yab91]	2.3.2
Holzstapel- struktur, (1998)	bis 26%	IR	Schichtprozess, Lithogra- phie	[Ho94, Lin98]	2.3.3
Spiral- struktur, (2001)	15%, Inversion 24%	NIR (o. M.)	gerichtete Siliziumabschei- dung auf rotierendem Sub- strat	[Toa01, Ken02]	2.3.4
Diamant, (2002)	29%	NIR, VIS (o. M.)	Mikrorobotik	[GS02]	2.3.5
Hallite, (2003)	25%	NIR	Makroporöses Silizium und Ionenbohren	[Hil03, Sch05]	2.3.6
Diamant, (1999)	bis 27%	NIR, VIS	Interferenzlithographie, In- version	[Cam00, Toa04]	2.3.7
Diamant, (2004)	25%	NIR, VIS	Direktes Laserschreiben, Inversion	[Deu04a]	2.3.7
Luftkugeln im Quadratgitter (2002)	5%			[Söz93, Leo02a]	

große Bedeutung (Tab. 2.1) [Söz92]. Die Tabelle 2.1 stellt einige photonische Kristallstrukturen zusammen, die eine vollständige Bandlücke aufweisen und in den nachfolgenden Abschnitten näher vorgestellt werden. Zuvor sollen einfach kubische Kristalle im Mittelpunkt stehen, da diese einen wichtigen Platz im Rahmen dieser Arbeit einnehmen werden.

2.2.6 Einfach kubische 3D photonische Kristalle

Dreidimensionale einfach kubische Strukturen gerieten lange Zeit in Vergessenheit, da sie entweder unmöglich zu realisieren oder aufgrund der geringeren Breite ihrer vollständigen Bandlücke weniger attraktiv für Experimente waren³. 1993 wurde eine vollständige Bandlücke für Luftkugeln, angeordnet in einem einfach kubischen Gitter, prognostiziert

³Bei elektronischen Kristallen tritt die einfach kubische Symmetrie nur sehr selten auf. Der meines Wissens einzige Elementkristall mit einer derartigen Kristallstruktur ist α -Polonium [Bre46, DeS66].

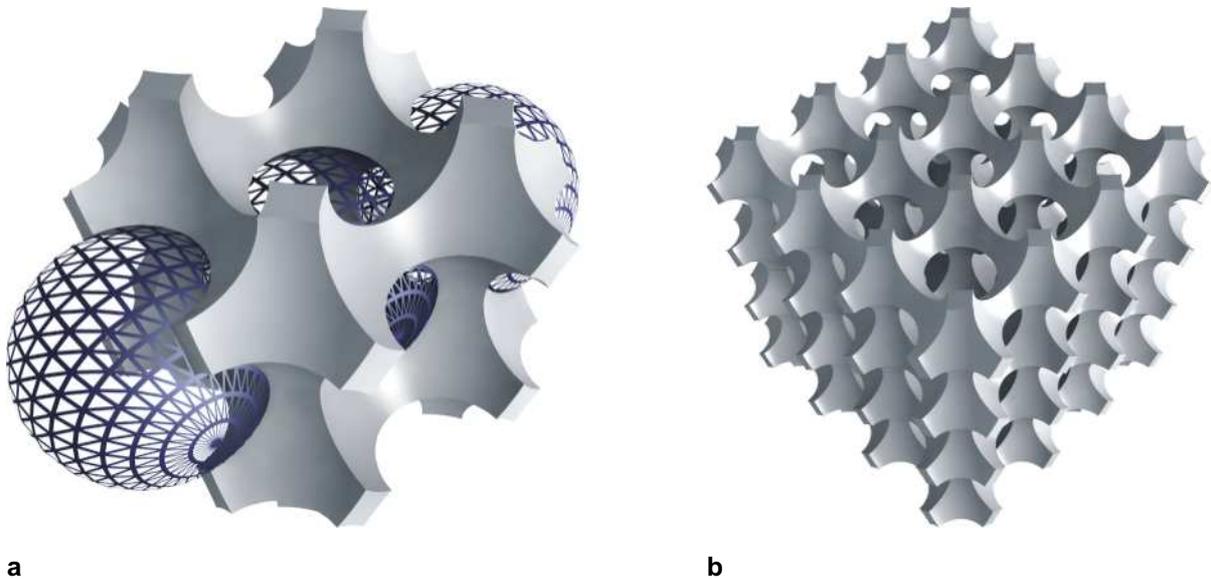


Abbildung 2.4: Modell eines dreidimensionalen photonischen Kristalls aus einfach kubisch angeordneten überlappenden Luftkugeln. a) Würfel aus zwei Gitterkonstanten in jeder Richtung. Das blaue Gerüst symbolisiert die Luftkugeln. b) Vier Gitterkonstanten in jeder Raumrichtung. (Bilder von F. Henze)

(Abb. 2.4) [Söz93]. Diese tritt zwischen dem 5. und 6. Band auf. Ihre relative Breite beträgt 5% (Abb. 2.3). Nahezu identische optische Eigenschaften besitzt die sogenannte Gerüst- oder Stabstruktur, bei der sich zylindrische *Luftstäbe* in einer Siliziummatrix entlang der kartesischen Achsen ausdehnen.

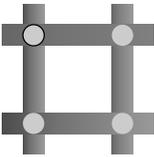
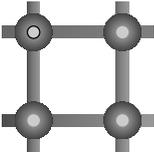
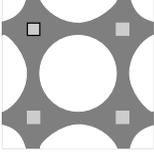
Baut man die gleiche Struktur – ein Gerüst – aus dielektrischen statt aus Luftstäben auf, so tritt eine vollständige Bandlücke zwischen den Bändern 2 und 3 mit einer relativen Breite von ebenfalls 5% (bei $n_{\text{Si}} = 3,4$) auf. Diese Bandlücke existiert unabhängig vom jeweiligen Querschnitt der Stäbe beziehungsweise ihrer speziellen Anordnung, sofern die kubische Symmetrie nicht verletzt wird (vgl. Tab. 2.2 und Abs. 5.1.2 [Bis02, Söz93]).

Woher resultieren die verschiedenen optischen Eigenschaften für die Gerüststrukturen aus dielektrischen und Luftstäben? Beide Netzwerke unterscheiden sich besonders an den Kreuzungspunkten des Dielektrikums voneinander, denn für die überlappenden Luftkugeln beziehungsweise die Luftstäbe ist an den Kreuzungspunkten deutlich mehr Material vorhanden, als bei Strukturen aus dielektrischen Stäben. Diese Auffälligkeit wurde in einer weiterführenden Analyse im Detail untersucht [Bis02]. Ausgehend von der dielektrischen Stabstruktur mit zylindrischen Stäben (Tab. 2.2 Zeile 1) wurden an den Kreuzungspunkten derselben Kugeln hinzugefügt und sukzessive vergrößert. Mit steigendem Kugelradius verringert sich die Bandlücke zwischen den Bändern 2 und 3. Es bildet sich aber eine weitere Bandlücke zwischen Band 5 und 6 aus, welche für die optimierte Struktur (Kugelradius entspricht ungefähr dem 3-fachen Zylinderradius, $n_{\text{Si}} = 3,4$ und einem Volumenanteil von 81% Luft) sogar mehr als 12% betragen kann (Tab. 2.2 Zeile 2).

Man kann einfach kubische Kristalle mit vollständiger photonischer Bandlücke demnach in zwei Klassen einteilen: Einerseits die Gerüststrukturen und andererseits einfach kubisch

angeordnete Streuzentren (zum Beispiel Kugeln) verbunden mit dünnen dielektrischen Stäben. Sie unterscheiden sich in der Lage der Bandlücke und deren Größe. Im Abschnitt 5.1 werden zwei neue Strukturen vorgestellt, die dieser Einteilung entsprechen.

Tabelle 2.2: Liste bekannter, einfach kubischer Strukturen mit vollständiger photonischer Bandlücke. Schematische Darstellung eines Schnittes durch die Struktur. Zur anschaulicheren Darstellung der räumlichen Verteilung des Siliziums wurde der Querschnitt der Stäbe jeweils links oben in der Skizze durch eine schwarze Umrandung hervorgehoben. Die Angaben zur Bandlücke beziehen sich auf in Silizium gefertigte Strukturen.

	Skizze x-z Ebene	Beschreibung	Bandlücke Bänder, rel. Breite	Referenz Abschnitt
1		Zylindrische dielektrische Stäbe entlang der kartesischen Achsen in einem Lufthintergrund	2..3, $\sim 5\%$	Theorie: [Söz93] Exp.: [Lin01]
2		Stabstruktur wie in Zeile 1 zusätzlich mit Kugeln an den Kreuzungspunkten in einem Lufthintergrund	5..6, $\sim 12\%$	Theorie: [Bis02]
3		Zylindrische Luftstäbe entlang der kartesischen Achsen in einem dielektrischen Hintergrund	5..6, $\sim 5\%$	Theorie: [Söz93]
4		Überlappende Luftkugeln in einem einfach kubischen Gitter in einem dielektrischen Hintergrund	5..6, $\sim 5\%$	Theorie: [Söz93, Leo02a] Exp.: 6.4.1

2.3 Herstellungsmethoden von 3D PCs

Neben der theoretischen Vorhersage vollständiger Bandlücken und der Prognose ihrer Eigenschaften liegt eine weitere Herausforderung in der experimentellen Realisierung derartiger Strukturen. Im folgenden sollen einige der bedeutendsten Techniken zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle skizziert werden.

Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die herstellungsbedingte Unordnung gelegt werden. Damit eine vollständige Bandlücke in drei Dimensionen überhaupt auftritt, sind sehr enge Fertigungstoleranzen einzuhalten. Diese hängen sehr empfindlich von der Sym-

metrie der Struktur und vor allem von der Position der Bandlücke ab (Bandindex der Lücke). Die Perfektion der Struktur wird zum Beispiel bestimmt durch:

- Die Oberflächenrauhigkeit
- Die Gitterkonstante $a_{x,y,z}$ in den drei Raumrichtungen
- Im Fall von invertierten Opalen: die Größenverteilung der Kugelradien sowie die Verteilung der Position der Kugelmittelpunkte.
- Bei der Holzstapelstruktur: Querschnitt und Kante der Balken, Verdrehung der Stäbe etc.

Bei invertierten Opalen (Abs. 2.3.1) beispielsweise darf die maximale Variation der Kugeldurchmesser 5% nicht übersteigen und gleichzeitig die Verschiebung der Kugeln vom Mittelpunkt der idealen Struktur nicht größer als 2% sein, um eine vollständige Bandlücke zu gewährleisten [Li00]. Um eine Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich zu realisieren, ist typischerweise eine Gitterkonstante von 400 nm erforderlich. Bei den geltenden Toleranzen erzwingt dies eine Positionskontrolle des Kugelmittelpunkts mit einer Genauigkeit von 8 nm! Die vertretbaren Abweichungen für die anderen Strukturen sind ähnlich, und sie einzuhalten erfordert ein grosses Maß an Technologie und Verständnis der physikalischen Prozesse bei der Herstellung.

Konsequent arbeitet seit sieben Jahren die Gruppe um Vos daran, die hergestellten invertierten Opale auch diesbezüglich zu charakterisieren. Sie entwickelten die Methode der resonanten Rückstreuung von Photonen bei senkrechtem Einfall. Diese Messungen und die dazu entwickelte Theorie erlauben es, eine mittlere freien Weglänge des Photons im Kristall zu bestimmen und, diese als Maß für die lokale Unordnung zu etablieren [Koe03].

2.3.1 Invertierte Opalstruktur

Natürlich vorkommende Opale sind aus dichtest gepackten Siliziumdioxidkugeln von einigen 100 Nanometern Größe aufgebaut. Ihre Struktur ist aber weit davon entfernt, perfekt zu sein, denn die Kugeldurchmesser sind polydispers und die Domänen dichtester Kugelpackung erstrecken sich nur über wenige Gitterkonstanten. Die Opalstruktur weist unabhängig vom Brechungsindexkontrast keine vollständige Bandlücke auf. Erst ihre Inversion in Silizium $n_{\text{Si}} = 3,4$ oder Titanoxid $n_{\text{TiO}_2} = 2,76$ öffnet eine vollständige Bandlücke von 4% bis 6% Breite [Söz92].

In Anlehnung an die Natur erzeugen weltweit viele Gruppen derartige künstliche Opale durch Eintrocknen von in Lösung befindlichen angenähert monodispersen Glas- oder Polymerkugeln. In einem zweiten Schritt werden die verbliebenen Hohlräume dieser dichtesten Kugelpackung mit Materialien mit hohem Brechungsindex und geringer Absorption für den gewünschten Wellenlängenbereich gefüllt. Schlussendlich werden die Kugeln mit einer geeigneten Lösung entfernt. Mit dieser Technik gelingt es, ausgedehnte photonische Kristalle für den sichtbaren Spektralbereich herzustellen. Allerdings sind Stapelfehler oder der gezielte Einbau von Punktdefekten und Wellenleitern nach wie vor ein Problem und vermutlich nicht reproduzierbar realisierbar, da diese Methode auf der Selbstordnung der

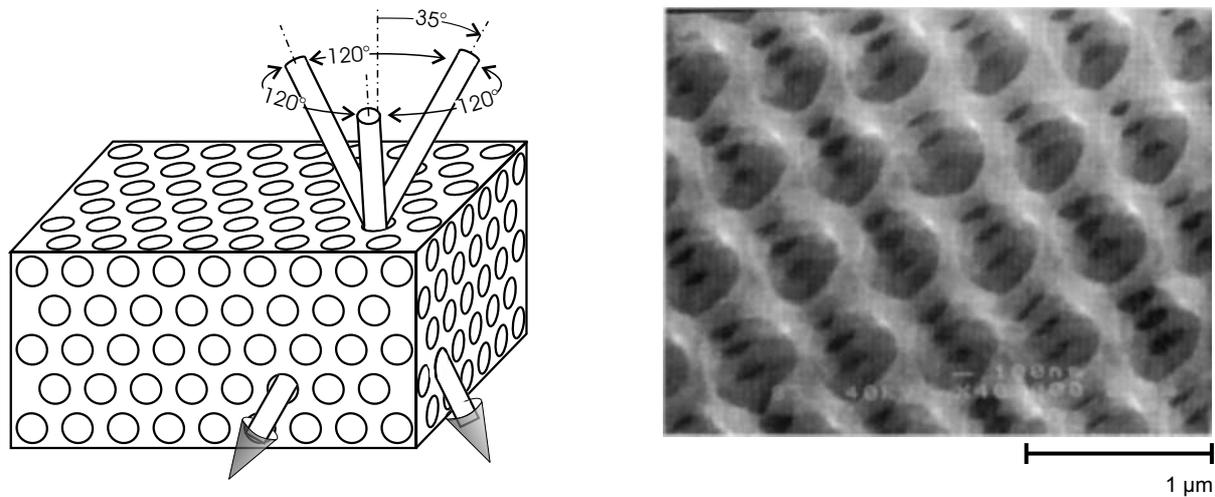


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des direkten Bohrens und Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der Struktur. An der gleichen Stelle der Oberfläche werden drei Bohrungen in drei Richtungen vorgenommen und erzeugen ein dreidimensionales Netzwerk von sich kreuzenden Luftporen mit Diamantsymmetrie. Nach [Yab91]. REM-Aufnahme eines Yablonoviten. Nach [Che96].

Kugeln basiert. Sie nimmt daher eine Sonderstellung ein, denn alle im folgenden kurz vorgestellten Techniken erfordern wenigstens einen Lithographieschritt.

Seit 1997 wird diese Methode stetig verfeinert [Bla00, Fen03, Kit03, PL04, Lod04, Mig03, Tet04, Vel97, Vla01, Wij98] um den hohen Anforderungen an eine vollständige Bandlücke gerecht zu werden. Die kürzlich erschienen interessanten Überblicksaufsätze zu dieser Herstellungsmethode zeigen, wie man die Selbstordnung unterstützen und optimieren kann [Lop03, Nor04].

2.3.2 Direktes Bohren/Ätzen

Der erste experimentell realisierte dreidimensionale photonische Kristall wurde nach seinem Erfinder Yablonovitch als Yablonovit benannt und weist eine Diamantstruktur auf [Yab91]. Mit einem makroskopischen Bohrer wurden sich durchdringende Poren unter verschiedenen Winkeln in eine Oberfläche gebohrt. Später setzte man dasselbe Verfahren noch einmal mit Trockenätzen um, um kleinere Strukturgrößen zu erzeugen [Che95, Che96]. Diese Methode erweist sich aber im mikroskopischen Bereich als sehr schwierig, da insbesondere an den Kreuzungspunkten der Poren keine Prozesskontrolle möglich ist. Dennoch erlebt die prinzipielle Herstellungsmethode des direkten Bohrens, seit einigen Jahren eine Renaissance. Man versucht mittels des photoelektrochemischen Ätzprozesses makroporöses Silizium mit sich kreuzenden Luftporen zu erzeugen [Föl02, Cha03]⁴.

⁴Es hat sich der Name Kielovit nach dem Herstellungsort Kiel eingebürgert - in Anlehnung an Yablonovitch/Yablonovit.

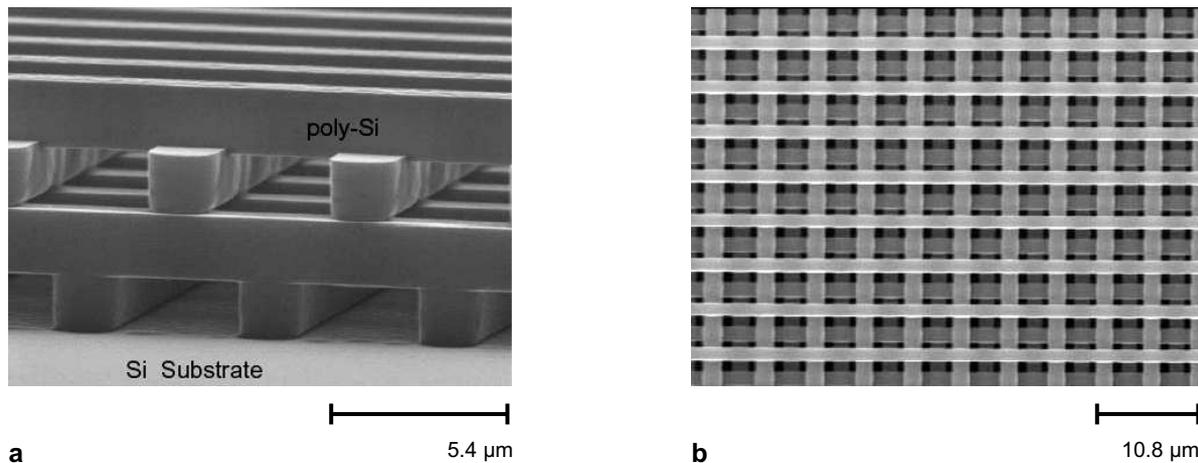


Abbildung 2.6: REM-Aufnahmen einer Holzstapelstruktur. a) Eine Gitterkonstante aufgebaut aus vier Lagen mit sich kreuzenden Stegen die alle eine halbe Gitterkonstante gegeneinander versetzt sind. b) Draufsicht. Nach [Lin98].

2.3.3 Holzstapelstruktur

Die neben den invertierten Opalen populärste Struktur ist die Holzstapelstruktur oder engl. Woodpile genannt. Auch sie weist eine Diamantstruktur auf. Eine Gitterkonstante besteht aus vier Lagen von parallelen Stegen, die jeweils 90° gegeneinander verdreht sind. Die Stege jeder zweiten Lage sind zwar parallel zueinander ausgerichtet, aber senkrecht dazu um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben. Die Herstellung ist sehr aufwendig⁵ und beruht auf einem schrittweisen Schichtprozess: Zuerst werden mittels Lithographie und Trockenätzen parallele Stege erzeugt. Im Nachhinein wird Siliciumdioxid aufgedampft und bildet dabei eine wellenartige Struktur auf der Oberfläche, die man bis auf die Stege wegpoliert. Eine ebene Schicht, aufgebaut aus einer abwechselnden Folge von Silizium- und Siliciumdioxid Stegen, ist hergestellt und dient als erste Lage des dreidimensionalen photonischen Kristalls. Für die zweite Schicht muss nun wieder Material durch Waferbonden oder andere Methoden deponiert werden, um die nächste Lage herzustellen. Nun beginnt man wieder mit Lithographie, gefolgt vom Trockenätzen, Füllen und Polieren. Ein besonders kritischer Schritt dabei ist das Justieren der Maske für die nachfolgenden Lithographiestritte.

Diese Methode erlaubt die Realisierung planar ausgedehnter photonischer Kristalle mit sehr großer Bandlücke und den gezielten Einbau von Defekten und aktiven (lichtemittierenden) Materialien [Lin98, Nod00b, Fle02, Oka02, Lin00, Lin03, Oga04], allerdings ist die Anzahl der Gitterkonstanten aufgrund des aufwendigen Herstellungsprozesses in Stapelrichtung äußerst limitiert.

Eine ebenfalls auf sehr aufwendiger Lithographie und einem langwierigen Schichtprozess fußende Methode wurde vom MIT entwickelt. Sie ist eng verwandt mit der Holzstapelstruktur und erlaubte eine Bandlücke von mehr als 20% relativer Breite [Qi04].

⁵Shawn-Yu Lin (Sandia National Labs.) sagte während der 2005 Photonics West Konferenz in San Jose: Eine Schicht einen Monat - schneller geht es nicht.

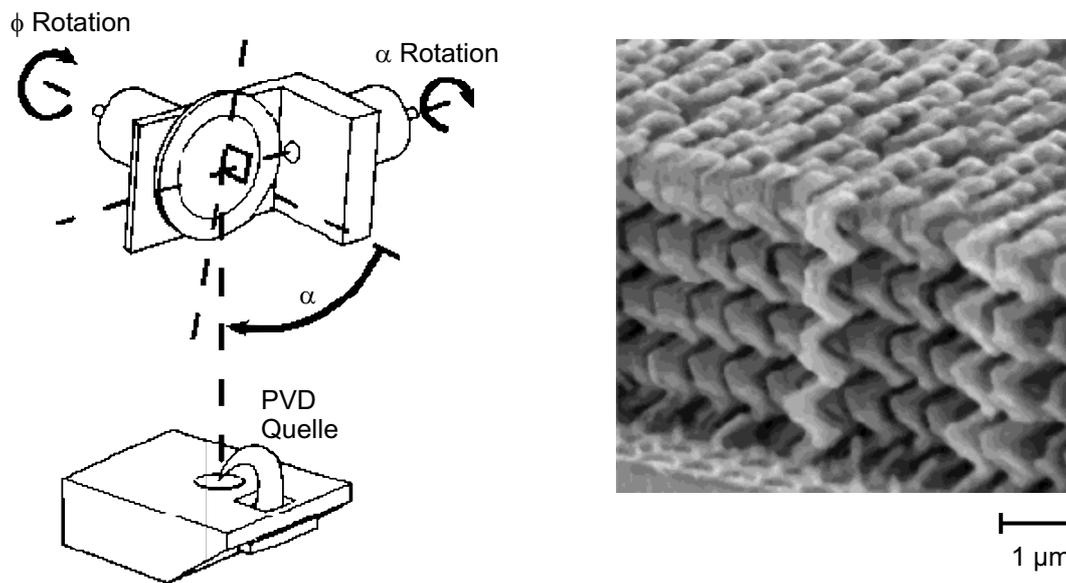


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der gerichteten Siliziumabscheidung auf ein um zwei Achsen rotierendes Substrat (glancing angle deposition - GLAD). Nach [Ken02].

2.3.4 Spiralstruktur

Die von Toader und John entwickelte Spiralstruktur ist tetragonaler Symmetrie [Toa01]. Lithographisch wird ein quadratisches Gitter von kleinen Erhebungen erzeugt, die ein gewisses Aspektverhältnis aufweisen müssen. Ein kollimierter Materialstrahl trifft unter einem sehr großen Winkel zur Oberflächennormalen streifend auf das Substrat, so dass die Erhebungen sich gegenseitig abschatten und auf ihnen aus der Dampfphase abgeschieden werden kann.

Um eine Spiralstruktur zu erzeugen, ist eine gerichtete Abscheidung bei gleichzeitiger Drehung des Substrates um zwei Achsen entscheidend [Ken02]. Man bezeichnet diese Methode auch als glancing-angle-deposition. Die Attraktivität der Struktur resultiert aus ihrer großen vollständigen Bandlücke, jedoch scheint der Herstellungsprozess schwierig zu sein, denn in bisherigen Publikationen waren nur wenige Gitterkonstanten realisiert. Es fällt bei dieser Methode besonders auf, dass ein stabilisierendes Element fehlt, das für eine gegenseitige Beeinflussung der Spiralen und damit für Homogenität sorgt.

2.3.5 Mikrorobotik

Die bisher vorgestellten Methoden konzentrieren sich auf die parallelisierte Fabrikation von großflächigen photonischen Kristallen. Einige Gruppen versuchen die Diamantstruktur [Ho90] mittels Mikrorobotik herzustellen [GS02]. Hierbei werden die Kugeln seriell an den entsprechenden Stellen positioniert. Dies erweist sich als langwierig und Messungen sind nach derzeitigem Kenntnisstand nicht publiziert.

Eine japanische Gruppe demonstrierte kürzlich die Herstellung eines Woodpiles mit 50 nm

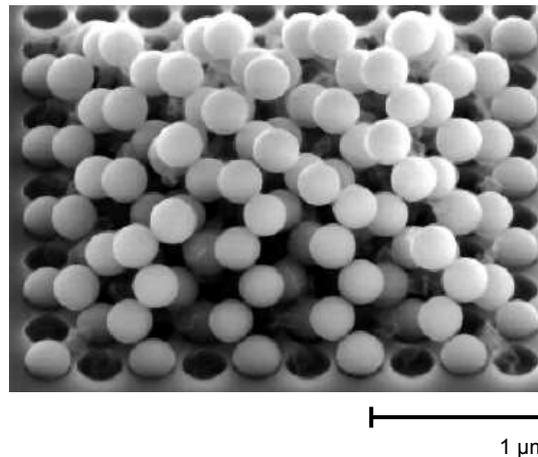


Abbildung 2.8: Mit Mikrorobotik erzeugtes Diamantgitter. Nach [GS02]

Präzision [Aok03]. Sie benutzten kolloidale Kugeln und Löcher als Justier- und Positionierhilfen. Bisherige optische Charakterisierungen zeigen eine breite Bandlücke um $4\ \mu\text{m}$. Die große Individualität und Flexibilität, die eine serielle Fertigung bietet, ist gleichzeitig auch ihr größter Nachteil, denn sie erfordert naturgemäß viel Zeit und erlaubt nur kleine Kristalle.

2.3.6 Hallit

Eine Kombination aus paralleler und serieller Fertigung stellt der Hallit dar⁶. Ausgangspunkt ist ein hexagonales Gitter tiefer Makroporen in Silizium. Ätzt man senkrecht dazu einen zweiten Satz von hexagonal geordneten Poren, so öffnet sich eine vollständige Bandlücke von bis zu 25% [Hil03]. Das Ätzen der Makroporen ist ein paralleler Prozess und wird im Detail im nächsten Kapitel vorgestellt (Kap. 3). Experimentell realisiert man den zweiten Satz von Poren durch Bohren mit einem fokussierten Ionenstrahl (focussed ion beam - FIB) [Sch05]⁷. Die erzeugten Strukturen zeigen die gewünschten optischen Eigenschaften im nahen Infrarotbereich. Allerdings ist die geometrische Ausdehnung der Strukturen sehr gering und eine weiterführende optische Untersuchung daher sehr aufwendig.

2.3.7 Interferenzlithographie und direktes Laserschreiben

Die folgenden beiden Methoden basieren auf der Herstellung einer dreidimensionalen Struktur im Fotolack durch Belichtung und anschließender, je nach Lackart (negativ oder positiv) ein- beziehungsweise zweimaligen Inversion.

⁶In Anlehnung an den Kieloviten, hier der Hallit, benannt nach dem Ort der Erfindung [Hil03].

⁷Diese Methode wurde parallel zu meiner Doktorarbeit am California Institute of Technology in enger Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik entwickelt.

Belichtet man Positiv-Fotolack (meist SU 8) mit einer Lichtintensität oberhalb einer bestimmten Schwelle, so wird das Polymer zerstört, *ohne* das sich zunächst sein Brechungsindex ändert. In einem zweiten sich anschließenden Tempersschritt kann das belichtete Polymer aushärten. Das restliche unversehrte Polymer wird mit einem Entwickler herausgelöst. Für dreidimensionale Strukturen müssen mindestens vier Lichtstrahlen interferieren, die jeder durch Intensität, Polarisation und Richtung definiert sind. Lokal interferieren diese vier Laserstrahlen konstruktiv und in ihrer Summe überschreiten sie die notwendige Schwelle und belichten den Fotolack. An anderen Stellen überlagern sie sich teilweise destruktiv und der Fotolack verbleibt unversehrt. Die Überlagerung der vier Lichtstrahlen erlaubt die Herstellung von unterschiedlichsten komplexen großflächige dreidimensionalen Strukturen [Cam00, Mal03, See05, Sha03, Sun99, Toa04, Ull04]. Werden diese invertiert und in einem Material mit hohem Brechungsindex gefertigt, so können sie auch sehr große Bandlücken aufweisen.

Neben der Herausforderung der Inversion ist auch das definierte Einbringen von Defekten schwierig. Die Gruppe um Campbell schlägt jedoch vor, in einem zweiten Schritt direkt nach der Interferenzlithographie das Polymer ein weiteres Mal mittels konfokaler Mikroskopie zu belichten. Dabei wird die materialabhängige Schwelle nur im Fokus überschritten. Dies ist möglich, weil die Belichtung die optischen Eigenschaften des Polymers nicht beeinflusst. Erste Bilder, präsentiert auf der Photonics West 2005, zeigen, dass diese Idee umsetzbar ist, jedoch sind optische Charakterisierungen nicht publiziert. Neben dieser parallelen Methode entwickelte sich auch ihre serielle Form - das direkte Laserschreiben.

Beim direkten Laserschreiben belichtet man den Fotolack mit einem stark fokussierten Strahl, so dass in Analogie zur oben erwähnten Defekterzeugung (Abs. 2.3.7) ein direktes Schreiben möglich ist. Schwierigkeiten bereitet die Geometrie des Fokus, denn diese gleicht eher einem Rotationsellipsoiden als einer Kugel. Erste Experimente zeigen die Realisierung der Diamantstruktur [Kan03], der Woodpile-Struktur [Deu04a] und der sogenannten „slanted pore“-Struktur (eine Verallgemeinerung des Halliten) [Deu04b, Toa03].

Während des Trocknes schrumpfen die Polymere, so dass die Qualität der auf ihnen basierenden Methoden gemindert wird. Man versucht diese Auswirkungen, durch lithographisches Definieren von Rahmen zu minimieren. Die Auflösung und Ausdehnung der Kristalle ist durch die Reproduzierbarkeit und Schrittweite des piezogetriebenen Positioniertisches gegeben.

2.3.8 Unkonventionelle Verfahren zur 3D Strukturierung

Recht interessant sind zwei weitere Verfahren mit denen dreidimensionale Strukturen im Mikrometermaßstab hergestellt werden können. So kann aus einer hyperfinen Nadel ein Polymer herauslaufen und in einem Flüssigkeitstropfen sekundenschnell erstarren. Bewegt man die Nadel während dieses Prozesses, so können dreidimensionale Netzwerke direkt geschrieben werden [Gra04].

Ähnlich faszinierend ist das Schreiben mit einem hochenergetischen Protonenstrahl in Silizium [Teo04]. Im Fokus werden durch die Protonen eine große Anzahl an Defekten in einer bestimmten Tiefe erzeugt. Sie erhöhen den spezifischen Widerstand des p-dotierten

Substrats und agieren als Ätzstop während der anschließenden Ätzung von porösem Silizium. Wird dies in einem weiteren Schritt mit Kaliumhydroxidlösung (KOH) entfernt, so verbleibt die in den Volumenkristall eingeschriebene dreidimensionale Struktur.

2.3.9 Zusammenfassung der Herstellungsmethoden

Die Liste der hier vorgestellten Methoden ist längst nicht vollständig, doch sie enthält die derzeit etablierten Methoden zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle. Das Spektrum reicht dabei von Selbstordnung sphärischer Partikel, über sehr zeitaufwendige lithographiebasierte Schichtungsmethoden, zu seriellen Fertigungstechniken und Mikrorobotik. Die Schwierigkeiten der einzelnen Techniken liegen einerseits in der erforderlichen Reproduzierbarkeit der realisierbaren Geometrien (Opale), dem sehr aufwendigen und langwierigen Schichtprozess (Holzstapelstruktur) oder im Schrumpfen der Polymere. Allen gemeinsam ist das Ziel, das Maß herstellungsbedingter Unordnung zu minimieren. Die Vielzahl der unterschiedlichen Fertigungstechniken reflektiert auch die große Bandbreite potentieller Anwendungen in Grundlagenforschung (Opale, Hallit) oder industriellen Anwendung (Interferenzlithographie und Holzstapelstruktur).

Trotz der herausragenden Experimente, die insbesondere an invertierten Opalen und der Holzstapelstruktur in den letzten Jahren gelangen, wäre eine Herstellungsmethode ideal, die flexible Geometrien erlaubt und dennoch einfach, schnell, reproduzierbar und präzise auf großen Flächen einsetzbar ist.

Auf dem Gebiet der zweidimensionalen photonischen Kristalle hat makroporöses Silizium Maßstäbe gesetzt und sich als ein Materialsystem erwiesen, welches sich durch einen hohen Grad an Perfektion und Flexibilität über große Flächen auszeichnet. Diese Eigenschaften basieren auf einem sich selbststabilisierenden Herstellungsprozess, der es außerdem erlaubt in ihrer Geometrie eingeschränkte dreidimensionale Strukturen zu erzeugen. Das folgenden Kapitel beschäftigt sich mit der elektrochemischen Ätzung von Silizium und gibt eine Einführung in dieses Materialsystem.

3. Ätzen von Silizium

Silizium ist das vermutlich am besten verstandene und in seiner reinsten Form hergestellte Material überhaupt. Es bildet die Grundlage zahlreicher Anwendungen, die zum großen Teil auf den vielfältigen Möglichkeiten beruhen, Silizium zu bearbeiten und zu strukturieren. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung von tiefen Makro- und Mesoporen sowie dem anisotropen Ätzen von Silizium.

3.1 Alkalisches Ätzen von Silizium

Das anisotrope Ätzen von Silizium wird in alkalischen Lösungen vorgenommen und ist eine weit verbreitete Technik zur Herstellung von mikromechanischen Bauelementen und Sensoren. Als Ätzmittel verwendet man wässrige Lösungen anorganischer Laugen, wie zum Beispiel: LiOH, NaOH, KOH, CsOH, sowie andere wasserhaltige Lösungen mit organischen Verbindungen wie Ethylenediamin und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH). Diese Ätzlösungen weisen eine Vielzahl gemeinsamer Eigenschaften auf, die vornehmlich von den enthaltenen OH⁻-Ionen und Wasser bestimmt werden und im folgenden kurz zusammengefasst sind:

- Alkalische Ätzmittel lösen Silizium anisotrop. Die Ätzrate für die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen eines Siliziumkristalls ist ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als die jeder anderen Richtung. Die $\{100\}$ -orientierten Flächen des Kristalls werden anderthalb mal so schnell geätzt wie die $\{110\}$ -orientierten. Siliciumdioxid (SiO₂) wird in Abhängigkeit von der Temperatur zwei bis drei Größenordnungen langsamer geätzt als die $\{100\}$ -orientierten Flächen eines Siliziumkristalls und dient daher häufig als Maskenmaterial [Sei90].
- Ist die Dotierung von p-Typ Silizium größer als $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, dies entspricht einem spezifischen Widerstand von $\rho = 0.02 \text{ } \Omega\text{cm}$, so gilt: Je höher die Dotierung umso geringer die Ätzrate [Leh02].
- Bei der Ätzung von Silizium in alkalischen Lösungen entsteht Wasserstoff (zwei Moleküle H₂ pro gelöstem Siliziumatom).
- Die Oberflächenbeschaffenheit von Silizium variiert auf $\{100\}$ - und $\{110\}$ -orientierten Flächen von rau, über mikroskopische Pyramiden bis zu glatten Oberflächen mit nanoskopischer Rauigkeit. Auf $\{111\}$ -orientierten Ebenen können atomar glatte Oberflächen erhalten werden [Hig90].

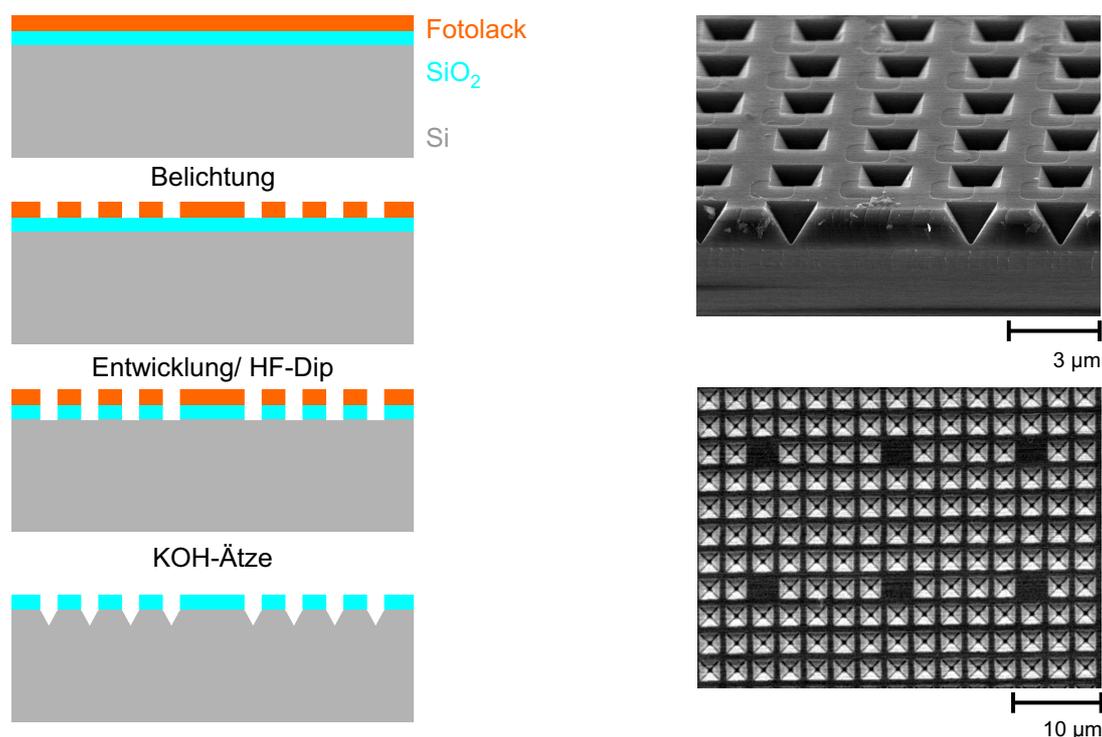


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der lithographischen Vorstrukturierung. REM-Aufnahme so erhaltener invertierter Pyramiden (KOH-pits). Die photolithographische Strukturierung erlaubt es auch einige KOH-pits gezielt auszulassen, wie schematisch angedeutet und auch experimentell realisiert, um definiert Defekte in den photonischen Kristall einzubringen.

- Während der Ätzung ist die Oberfläche mit H- oder OH- Gruppen terminiert [Leh02].

Die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumscheiben (Wafer) werden, um ein geordnetes und wohldefiniertes Makroporenwachstum zu ermöglichen, lithographisch vorstrukturiert (Abb. 3.1). Die Siliziumscheibe ist mit einer dünnen SiO_2 -Schicht und Fotolack überzogen. Lithographisch wird nun ein beliebiges zweidimensionales Gitter in den Fotolack belichtet und anschließend entwickelt. Mit Flusssäure wird dieses Gitter in die SiO_2 -Schicht übertragen und hinterher der Fotolack entfernt. Nachfolgend ätzt man Silizium anisotrop mit wässriger Kalilauge und erhält aufgrund der stark unterschiedlichen Ätzraten invertierte Pyramiden im Silizium (Abb. 3.1).

Durch thermisches Eintreiben von in CVD-Oxid enthaltenem Phosphor (CVD- chemical vapor deposition), wird auf der Rückseite des strukturierten Wafers noch ein optisch transparenter ohmscher Kontakt hergestellt. Die prozessierten Wafer dienen nun als Ausgangsmaterial für das in den folgenden Abschnitten dargestellte Makroporenwachstum.

3.2 Elektrochemisches Ätzen von Silizium

3.2.1 Einleitung

Die erste Untersuchung zu porösem Silizium stammt aus dem Jahr 1956. Uhlir beobachtete matt schwarze, braune oder rote Abscheidungen auf anodisiertem Silizium [Uhl56]. Solche, durch anodische Ätzung erzeugten porösen Filme, wurden kurze Zeit später von Turner im Detail untersucht. Er beobachtete, dass Elektropolitur von Silizium oberhalb einer kritischen Stromdichte J_{PS} stattfindet, die mit steigender Konzentration und Temperatur der Säure zunimmt [Tur58]. Unterhalb der kritischen Stromdichte stellte er die Bildung eines dicken farbigen Filmes fest und schrieb dies dem Wachstum einer SiF_2 -Verbindung zu. Die poröse Natur elektrochemisch geformter Filme wurde von Watanabe und Sakai 1971 publiziert [Wat71]. 1990 demonstrierten Lehmann und Föll geordnetes Makroporenwachstum in n-dotiertem Silizium [Leh90]. Ein Jahr später postulierten Lehmann und Gösele einen Quanteneffekt als Ursache für die Erzeugung von mikroporösem Silizium und Canham beobachtete die Photolumineszenz dieser Strukturen [Leh91, Can90].

Seit diesen Arbeiten zu Beginn der 90er Jahre entwickelte sich das Silizium-Flusssäure-System zu einem sehr attraktiven Forschungsgebiet. Die erzeugbaren Strukturen reichen von nanometergroßen schwammartigen Gebilden bis zu ausgedehnten und hochgeordneten Porenfeldern im Mikrometerbereich. Grundlage für das im folgenden vorgestellte Makroporenwachstum ist der Silizium-Flusssäurekontakt.

3.2.2 Silizium-Flusssäurekontakt (Si/HF-Kontakt)

Die freien Ladungsträger in der Flusssäure sind Ionen und die in Metallen Elektronen. Bringt man die Metallelektrode mit dem Elektrolyten in Kontakt, so kommt es zum Ausgleich der elektrochemischen Potentiale. Es sammeln sich solange Elektronen im Metall und Ionen im Elektrolyten an der Grenzfläche, bis die Potentialdifferenz ausgeglichen ist. Die entstehende elektrische Doppelschicht kann mit Hilfe des Modells der Helmholtzschicht beschrieben werden und erstreckt sich aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentrationen sowohl im Elektrolyten als auch im Metall über wenige Nanometer. Ersetzt man die metallische Elektrode durch eine halbleitende, wie zum Beispiel Silizium, so reduziert sich die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Ladungsträger je nach Dotierung um mehrere Größenordnungen. Die Ladungsneutralität im hier betrachteten Fall wird mittels ionisierter Dotieratome gewährleistet. Man bezeichnet diesen Prozess als Verarmung. Weil ionisierte Dotieratome im Gegensatz zu Elektronen ortsfest sind, bildet sich eine ausgedehnte Raumladungszone (RLZ) im Halbleiter aus. Sie kann je nach Dotierung bis zu einigen 10 Mikrometern betragen. Der Si/HF-Kontakt zeigt in erster Näherung ein dem Schottky-Kontakt ähnelndes Verhalten, weshalb die Breite der Raumladungszone W_{RLZ} unter der Annahme eines ebenen Schottky-Kontakts durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$W_{RLZ} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 U}{eN_D}}. \quad (3.1)$$

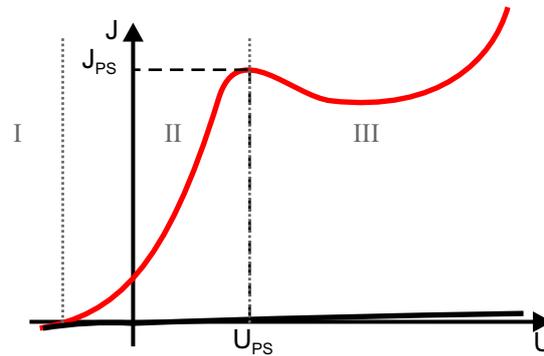
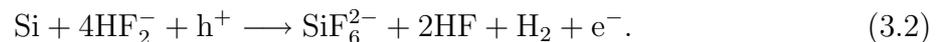


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Strom-Spannungskennlinie eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts. N-dotiertes Silizium unbeleuchtet (schwarz) und beleuchtet (rot) gegen Flusssäure. J_{PS} kennzeichnet die kritische Stromdichte. Die zugehörige Spannung gibt U_{PS} an. Die IU-Kennlinie ist in drei Bereiche I, II, III voneinander durch senkrechte und punktierte graue Linien getrennt.

Mit ε ($\varepsilon_{Si} = 11.9$) als die Dielektrizitätskonstante des Materials, der Elementarladung e und der Dotierkonzentration N_D . Die wirkende Spannung hängt Lehmann zufolge $U = U_{bi} - U_{an} - kT/e$ vom eingebauten Potential (in der verwendeten Konfiguration $U_{bi} \approx 0.5$ V), der angelegten Spannung (U_{an}) und kT/e ab.

3.2.3 Elektrochemische Auflösung

Die Strom-Spannungskennlinie eines solchen Si/HF-Kontakts wird maßgeblich durch die halbleitenden Eigenschaften der Elektrode und die ionischen und molekularen Bestandteile des Elektrolyten bestimmt. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Verlauf einer Strom-Spannungskennlinie von n-dotiertem Silizium gegen Flusssäure. Für negative Spannungen (kathodisch) ist der n-Typ Si/HF-Kontakt in Durchlassrichtung geschaltet. Der Strom wird hauptsächlich durch die Elektronen getragen und Siliziumatome sind nicht beteiligt. Interessanter ist der anodische Bereich II der Strom-Spannungskennlinie, wenn der n-Typ Si/HF-Kontakt in Sperrrichtung betrieben wird. Ein unbeleuchteter n-Typ Si/HF-Kontakt zeigt unter diesen Bedingungen einen vernachlässigbaren Dunkelstrom. Wird er hingegen beleuchtet, so fließen deutlich größere Stromdichten, die jedoch unterhalb der kritischen Stromdichte J_{PS} liegen. Man beobachtet die divalente Auflösung von Silizium gepaart mit der Entwicklung von Wasserstoff und der Injektion eines Elektrons. Im äußeren Stromkreis misst man zwei Elementarladungen pro gelöstem Siliziumatom. Folgende chemische Reaktion schlägt Lehmann als Auflösungsmechanismus vor:

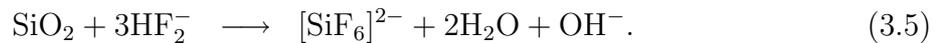
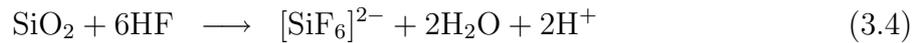


Es sei an dieser Stelle auf die Äquivalenz (im äußeren Stromkreis) zwischen dem Fließen eines Defektelektrons (h^+) vom Halbleiter in den Elektrolyten und umgekehrt dem Übergang eines Elektrons (e^-) vom Elektrolyten in den Halbleiter hingewiesen. Eine wesentliche Eigenschaft des divalenten Auflösungsmechanismus ist die Bildung von porösem Silizium. Er ist Ursache der Porenentstehung.

Für anodische Stromdichten oberhalb von J_{PS} (Bereich III) beobachtet man eine tetravalente Auflösung des Siliziums, die in zwei Schritten abläuft. Zuerst wird Silizium anodisch, mit dem Verbrauch von vier elektronischen Löchern, oxidiert:



Das gebildete Oxid wird hinterher chemisch abgelöst. Folgende Reaktionsgleichungen werden vorgeschlagen [Cam82]:



Die tetravalente Auflösungsreaktion des Siliziums hinterlässt eine glatte Siliziumoberfläche (im Gegensatz zur divalenten). Man bezeichnet daher diesen Mechanismus als Elektropolitur und den Bereich oberhalb der kritischen Stromdichte als Elektropoliturbereich des Siliziums. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur divalenten Auflösung ist, dass bei dieser Reaktion keine Wasserstoffentwicklung auftritt.

Ist der über die Grenzfläche fließende Ätzstrom oder Photostrom limitiert durch das Ladungsträgerangebot seitens der Elektrode, so sammeln sich Flusssäuremoleküle an der Oberfläche, jedes ankommende Defektelektron wird daher sofort konsumiert und bestehende Vertiefungen der Siliziumelektrode werden verstärkt. Diese divalente Auflösung ist erheblich an der Porenbildung beteiligt. Limitiert hingegen der diffusionsbegrenzte Transport der Moleküle und Ätzprodukte im Elektrolyten den Strom, so sammeln sich Ladungsträger an der Oberfläche der Elektrode und bestehende Hügel werden eingeebnet. Sind Ladungsträgerangebot und der Transport im Elektrolyten im Gleichgewicht, so fließt die kritische Stromdichte J_{PS} über die Grenzfläche.

Zur Charakterisierung der Auflösungsreaktion von Silizium in Flusssäure kann das Verhältnis von ausgetauschten Ladungsträgern über die Grenzfläche n_{he} zur Anzahl der abgelösten Siliziumatome $n_{Si,ab}$ herangezogen werden. Dies ist die sogenannte Auflösungsvalenz n_V der chemischen Reaktion:

$$n_V = \frac{n_{he}}{n_{Si,ab}} \quad (3.6)$$

Experimentell ist sie über gravimetrische Messungen der Siliziumscheibe vor und nach der Ätzung, mit Kenntnis der geflossenen Ladung, zugänglich. Die experimentelle Beobachtung zeigt, dass die Valenz Werte um $n_V=2$ für Stromdichten unterhalb von J_{PS} annimmt und für ansteigende Stromdichten um J_{PS} einen sehr steilen Übergang zu Werten von $n_V=4$ zeigt [Leh93]. Die Valenz der Reaktion wird in der folgenden Argumentation und in der Auswertung einiger Experimente von besonderer Bedeutung sein.

3.2.4 Ätzmodelle für Makroporen in Silizium

Die vorliegende Arbeit basiert auf der elektrochemischen Herstellung von Makroporen in n-dotiertem Silizium unter Rückseitenbeleuchtung und wasserhaltiger Flusssäure mit

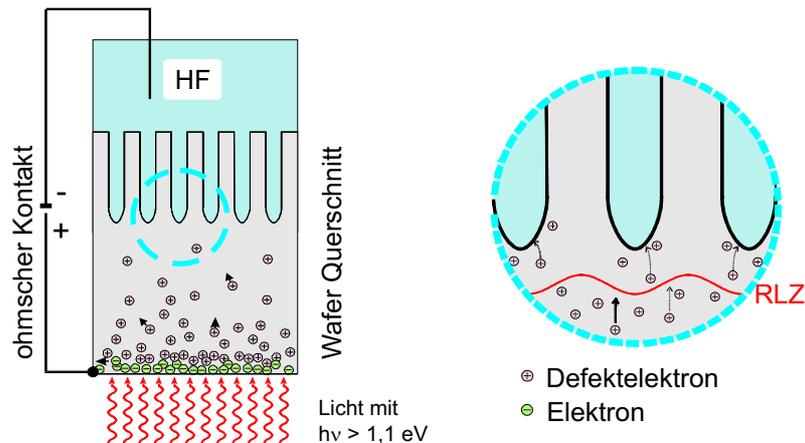


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Makroporenätzens.

moderaten HF-Konzentrationen. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer experimenteller Anordnungen, die Makroporen in Silizium ergeben. Der hervorragende Überblicksartikel von Föll und Mitarbeitern [Föll02] geht im Detail auf die verschiedenen Wachstumsregime und die resultierenden Poren ein.

Die qualitativ hochwertigsten und in ihrer Perfektion durch andere experimentelle Methoden bislang unerreichten zylindrischen Makroporen werden unter den im Abschnitt 3.2.5 dargestellten Bedingungen gewachsen. Das makroskopischen Raumladungszonen-Modell von Lehmann beschreibt den Wachstumsprozess unter stationären Bedingungen hervorragend [Föll02].

Föll entwickelte ein mikroskopisches Modell lokaler Stromdurchbrüche (Current-Burst Modell), welches sich dem Auflösungsmechanismus im Detail widmet und den dabei auftretenden Reaktionsschritten und ihrer Korrelation besondere Beachtung schenkt [Car00, Föll00]. Es sei an dieser Stelle noch auf die Arbeiten von Zhang verwiesen [Zha04, Zha01].

3.2.5 Makroporen in Silizium

Die Betrachtungen dieses Abschnitts konzentrieren sich ausschließlich auf n-dotiertes Silizium. Betreibt man den n-Typ Si/HF-Kontakt in Sperrrichtung, unter anodischen Bedingungen, so beobachtet man nur einen vernachlässigbar kleinen Dunkelstrom. Erst wenn man die Siliziumelektrode mit einer Energie oberhalb von 1,1 eV beleuchtet, werden durch Absorption Elektron-Loch-Paare erzeugt. Der Rückseitenkontakt (Abs. 3.2.6, S. 30) und die durch ihn entstehende Bandverbiegung bewirken, dass die photogenerierten Elektron-Loch-Paare auch räumlich getrennt werden. Die extern angelegte Spannung saugt die Elektronen ab, während die Minoritätsladungsträger – die elektronischen Löcher als Photostrom – de facto den gesamten fließenden Ätzstrom darstellen.

1990 demonstrierten Lehmann und Föll erstmalig geordnetes Makroporenwachstum in n-dotiertem (100)-orientiertem Silizium [Leh90] und drei Jahre darauf publizierte Lehmann sein auf Raumladungseffekten basierendes, phänomenologisches, makroskopisches

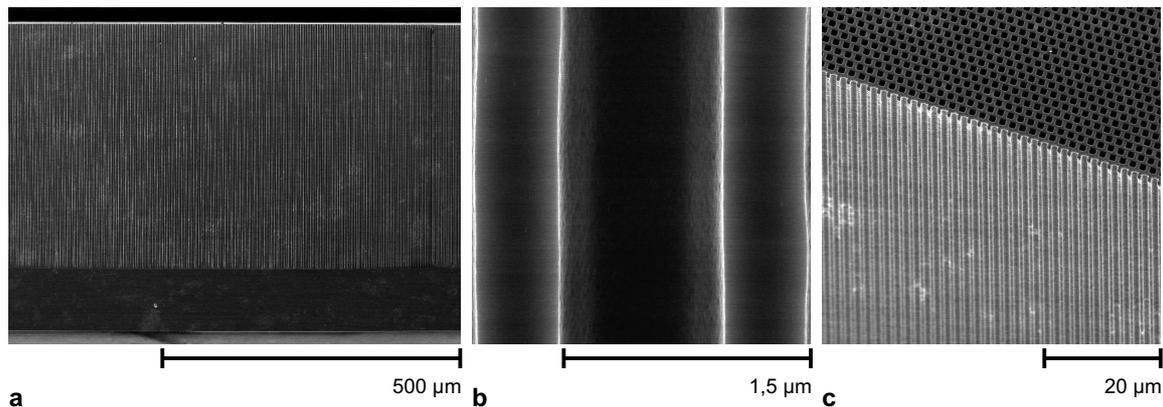


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen von zweidimensionalem makroporösem Silizium. Die hexagonal geordneten Poren (Gitterkonstante $a = 1.5 \mu\text{m}$, wurden in 5%iger HF-Lösung bei einer Temperatur $T = 8^\circ\text{C}$ geätzt. a) Seitenansicht der $420 \mu\text{m}$ tiefen Poren. b) Einzelne Pore. c) Vogelperspektive.

Wachstumsmodell [Leh93]. Die aus dem Modell abgeleiteten Voraussagen beschreiben das Wachstum zylindrischer Makroporen bei stationären Wachstumsbedingungen auf hervorragende Weise und ermöglichen eine genaue Steuerung der Herstellung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von dreidimensionalem makroporösem Silizium, das unter nichtstationären Bedingungen geätzt wird und daher über den Rahmen des Lehmannschen Modells hinausgeht. Ausgangsmaterial bildet eine vorstrukturierte einkristalline Siliziumscheibe, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Sie wird mit der strukturierten Frontseite mit Flusssäure in Kontakt gebracht und auf der Rückseite beleuchtet (Abb. 3.3). Zusätzlich legt man eine anodische Spannung zwischen Silizium - kontaktiert an der Rückseite - und dem Elektrolyten (Kontakt mittels Platindraht) an. Die Rückseitenbeleuchtung generiert je nach Intensität unterschiedlich viele Elektron-Loch-Paare. Aufgrund der extern angelegten anodischen Spannung und unterstützt vom Rückkontakt werden die Elektronen sofort abgesaugt. Die erzeugten Defektelektronen diffundieren, getrieben vom Konzentrationsgradienten, durch die gesamte Siliziumscheibe zur Grenzfläche von Silizium und Flusssäure.

An dieser Grenzfläche hat sich eine ausgedehnte Raumladungszone (RLZ) (vgl. Abs. 3.2.2) ausgebildet. Dieses statische elektrische Feld, dessen Feldlinien, geometrisch bedingt, auf die Porenspitzen zeigen, beeinflusst die Bewegung der ankommenden Defektelektronen maßgeblich. Sie werden hauptsächlich auf die Porenspitzen abgelenkt. Daher passiviert die RLZ die Porenwände vor dem Eindringen von elektronischen Löchern und schützt sie vor der elektrochemischen Auflösung. An den Porenspitzen findet die elektrochemische Auflösung des Siliziums gemäß der Gleichungen 3.2, 3.3 und 3.4 statt.

Abbildung 3.4 zeigt ein typisches Beispiel solcher zweidimensionaler Makroporenfelder, die mit Gitterkonstanten von $0,5 \mu\text{m}$ bis $6 \mu\text{m}$ hergestellt werden können. Sie zeichnen sich durch eine sehr ebene Ätzfront, das heißt gleich tiefe Poren, Poren mit praktisch identischem Durchmesser, geringer Oberflächenrauigkeit und großer Perfektion und Präzision aus. Diese Strukturen fanden eine Anwendung als zwei-dimensionale photonische Kristalle und es gelang eine vollständige zweidimensionale Bandlücke in Bereichen von $1,3 \mu\text{m}$

bis 10 μm Wellenlänge experimentell nachzuweisen [Sch01a]. Weiterhin wurde das externe Manipulieren der optischen Eigenschaften mittels Flüssigkristallinfiltration demonstriert [Leo00b]. Es konnten Wellenleiter realisiert [Leo00a] sowie der experimentelle Nachweis des opto-optischen Schaltens erbracht werden [Leo02b].

Im folgenden Abschnitt wird im Detail auf die zu erfüllenden Bedingungen für ein stabiles Makroporenwachstum eingegangen.

3.2.6 Bedingungen stabilen Wachstums

Die besonderen Eigenschaften des hier vorgestellten makroporösen Siliziums wie seine Perfektion und Homogenität haben ihre Ursache in einem sich selbst stabilisierenden Herstellungsprozess.

Experimentell zeigt sich anhand der Strom-Spannungskennlinie (I/U-Kennlinie), dass die elektrischen Eigenschaften eines beleuchteten, in Sperrrichtung betriebenen n-Typ Si/HF-Kontakts, neben der prinzipiellen Analogie zum Schottky-Kontakt weiterhin durch den diffusiven Transport der Moleküle in der Flusssäure sowie das Ladungsträgerangebot im Silizium bestimmt sind. Lehmann beobachtete, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Poren in [100]-Richtung $v_{[100]}$ nur von der Konzentration der Flusssäure c_{HF} und ihrer Temperatur T bestimmt wird. Dieser experimentelle Befund, schlussfolgert Lehmann, belegt, dass die Stromdichte J_{Tip} an der Porenspitze äquivalent zur kritischen Stromdichte J_{PS} ist, die die gleiche Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Flusssäure aufweist (vgl. 3.2.1, [Tur58]). Somit ergibt sich die Wachstumsgeschwindigkeit zu:

$$v_{[100]} = \frac{J_{\text{PS}}}{en_{\text{V}}N_{\text{Si}}} \quad (3.7)$$

Mit e der Elementarladung, n_{V} der chemischen Valenz und $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ der Teilchendichte des Siliziums. Empirisch bestimmte Lehmann die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von Konzentration und Temperatur:

$$J_{\text{PS}} = C c_{\text{HF}}^{1,5} e^{-\frac{E_{\text{a}}}{k_{\text{B}}T}} \quad (3.8)$$

Die Konstanten der empirisch ermittelten Beziehung für J_{PS} sind $C = 3,3 \text{ A/cm}^{-2} (\text{Gew}\%)^{-1,5}$ und die Aktivierungsenergie $E_{\text{a}} = 343 \text{ meV}$ und die Boltzmann-Konstante k_{B} . Die Flusssäurekonzentration c_{HF} wird in Gewichtsprozent (Gew-%) angegeben und die Temperatur in Kelvin.

Eine Konsequenz der geltenden Eigenschaft $J_{\text{Tip}} = J_{\text{PS}}$ ist, dass zylindrische Makroporen in einem stationären Wachstumsprozess hergestellt werden. Es kommt zu keiner Ladungs- oder Molekülakkumulation an der Grenzfläche, die die Passivierung der Porenwände zerstören könnte. Um diese willkommene Eigenschaft zu gewährleisten, muss die angelegte externe Spannung größer sein als U_{PS} (vgl. Abb. 3.2), um eine tetravalente Auflösungreaktion zu ermöglichen. Weiterhin kann man schlussfolgern, dass an jeder Porenspitze Silizium lokal elektropoliert wird und daher eine glatte Oberflächenmorphologie resultiert. Die Stromdichte nimmt allerdings von der Porenspitze zu den Porenwänden ab

und ist an den Porenwänden null. Sie spiegelt daher die Passivierung der Wände wieder. Infolgedessen ändert sich auch der Auflösungsmechanismus, denn J_{lokal} erreicht Werte unterhalb von J_{PS} und eine divalente Reaktion läuft ab, raue mit mikroporösem Silizium bedeckte Porenwände hinterlassend.

Bestimmt man die Valenz n_V bei der Herstellung des Porenwachstums, so erhält man einen Mittelwert gebildet aus tetra- und divalenter Auflösungsreaktion mit einem Wert $n_V \simeq 2,6$. Die Valenz zeigt, wie diskutiert (Abs. 3.2.2), einen scharfen Übergang von Werten um 2 nach 4 in der Umgebung von J_{PS} . Diese Eigenschaft wirkt stabilisierend, denn wenn mehr Ladungsträger angeboten werden, wird bevorzugt tetravalent geätzt, der Politurbereich ausgedehnt und folglich der Mittelwert der Valenz erhöht. Erst wenn diese *Störung* des Systems länger anhält, wirkt sie sich auf den Durchmesser der Poren aus (vgl. Abs. 6.2). Dies erklärt, weshalb alle Makroporen bei gleichen Anfangsbedingungen gleiche Durchmesser liefern (vgl. 6.5).

Weiterhin resultiert aus der Eigenschaft $J_{\text{Tip}} = J_{\text{PS}}$ und der Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Stromdichte, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Poren diffusionslimitiert ist. Aufgrund des Ätzens wird die Konzentration der Flußsäure an der Porenspitze $c_{\text{HF,Tip}}$ herabgesetzt:

$$c_{\text{HF,Tip}} = c_0 - \frac{F_{\text{HF}} l}{D_{\text{HF}}} \quad (3.9)$$

Dabei ist l die Länge der Poren, D_{HF} der Diffusionskoeffizienten der HF-Moleküle und F_{HF} der Fluss der HF-Moleküle, der proportional zur Stromdichte ist. Diese lineare Gleichung impliziert, dass die Porenwände vollständig passiviert sind. Diese Annahme ist nicht immer erfüllt, denn die Beimischung bestimmter Tenside beeinflusst den Dunkelstrom erheblich. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann die Größe dieses Effekts nicht vorhergesagt werden, jedoch kann man ihn messen und folglich bei der anschließenden Probe empirisch korrigieren. Die hier dargestellte Konzentrationsabhängigkeit erklärt, die beobachtete Homogenität in der Tiefe und die unter stabilen Bedingungen erhaltene identische Länge der Makroporen. Ist eine Pore aus welchem Grund auch immer ein wenig schneller gewachsen, so ist sie einerseits länger und hat dabei mehr Flußsäure verbraucht als die Poren in ihrer Umgebung. Andererseits wird sie kurzzeitig mehr Ladungsträger einfangen, als die sie umgebenden Poren, denn die geometrisch bedingte Modifikation der Raumladungzone vergrößert den Einfangsquerschnitt. Wegen des diffusionslimitierten Austauschs der Flußsäure und des Abtransports der Ätzprodukte verringert sich nach der kurzen Phase verstärkter Ätzung die Konzentration der Flußsäure an der Porenspitze der noch in Front liegenden Pore. Dies reduziert automatisch die kritische Stromdichte J_{PS} und folglich ihre Wachstumsgeschwindigkeit (vgl. 3.7). Aufgrund der höheren kritischen Stromdichte haben die umgebenden Poren die Chance die Pore zu überholen. Diese Wechselwirkung nivelliert Inhomogenitäten aus und resultiert in einer ebenen Ätzfront. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (Kap. 6) werden zeigen, dass diesem einfachen Argument weitere hinzugefügt werden müssen, die eine Wechselwirkung der Poren untereinander berücksichtigen. Dem vorweg greifend kann man den Ätzprozess als sich selbst stabilisierend bezeichnen.

Weiterhin beobachtet man ein stabiles Wachstum nur entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Si-Einkristalls, weil unter anderem in dieser Richtung die kritische Stromdichte und daher

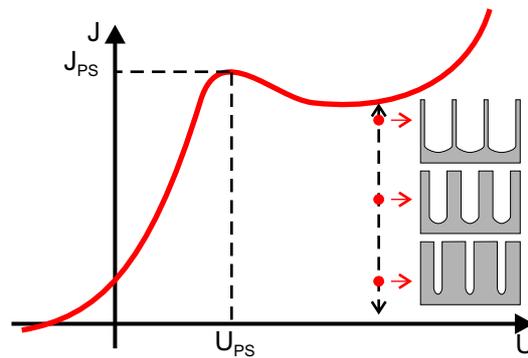


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Strom-Spannungskennlinie. Alle Punkte unterhalb der roten IU-Kennlinie sind erreichbar und entsprechen unterschiedlichen Porositäten.

die Wachstumsgeschwindigkeit relativ zu den anderen Richtungen ihren größten Wert annimmt, wenn moderate Flusssäurekonzentrationen ($c_{\text{HF}} \approx 5\%$) vorliegen ([Leh02], S. 62).

Neben dem Elektrolyten, der angelegten Spannung und der gewählten Stromdichte ist die Raumladungszone von größter Wichtigkeit. Sie schützt die Porenwände vor der chemischen Auflösung aufgrund ihrer fokussierenden Wirkung auf die elektronischen Löcher. Die Stärke dieses elektrischen Feldes, seine Ausdehnung und seine Krümmung werden auch durch die Dotierung des Substrates bestimmt (Gl. 3.1). Ein stabiles Wachstum ist nur möglich, wenn die gewählte Gitterkonstante zur Dotierung des Substrates passt [Leh93, Leh02].

Experimentell müssen darüber hinaus folgende Punkte beachtet werden:

- Die Diffusionslänge des Substrates muss vergleichbar mit seiner Dicke sein, damit eine hinreichende Anzahl der über Absorption erzeugten Ladungsträger auch die Porenspitzen erreicht. Aus diesem Grund verwendet man im Fließzonenverfahren hergestelltes Silizium, das sehr lange Lebensdauern und Diffusionslängen der elektronischen Löcher erlaubt.
- Eine homogene Beleuchtung der Rückseite.
- Es muss eine hohe Fließgeschwindigkeit der HF über die Frontseite der Siliziumscheibe garantiert werden, um sich am Porenausgang bildende Wasserstoffbläschen sofort abzulösen und ein Verstopfen der Poren zu verhindern.
- Ein hochdotierter n^+ -Rückkontakt führt zu einer Bandverbiegung nahe der Oberfläche, so dass die photogenerierten Elektron-Loch-Paare räumlich getrennt werden und die Elektronen zur Scheibenrückseite driften. Dies verhindert die Rekombination sehr effizient.

3.2.7 Makroporenwachstum mit Durchmesservariation

Der in den vergangenen Abschnitten eingehend beschriebene Herstellungsprozess für zylindrische Makroporen in Silizium eröffnet eine faszinierende Möglichkeit, das Spektrum der

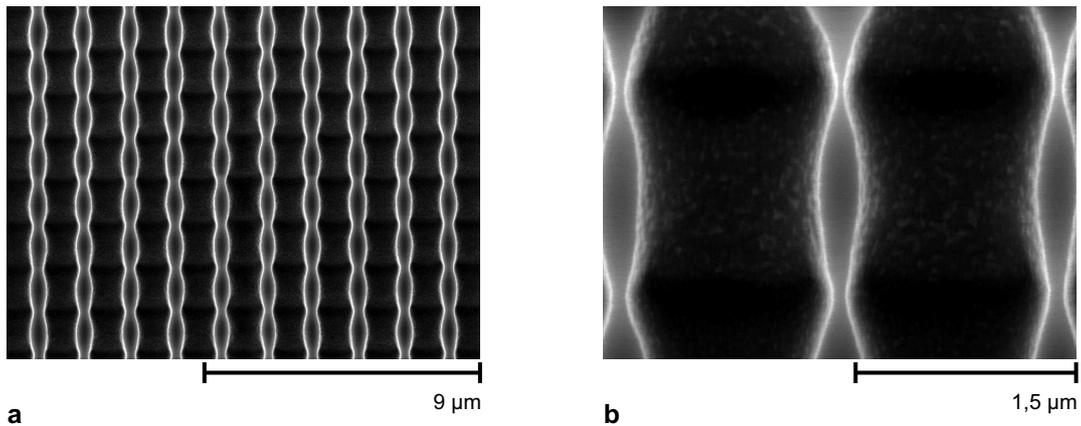


Abbildung 3.6: REM-Aufnahme von dreidimensionalem makroporösem Silizium. Herstellungsparameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 10^\circ\text{C}$, $a = 1,5 \mu\text{m}$, quadratisch. a) Überblick. b) Einzelne sinusförmige Modulation.

erzeugbaren Strukturen auszudehnen und wird in diesem Abschnitt kurz und an späterer Stelle sehr ausführlich behandelt. Elektronische Löcher stellen die Minoritätsladungsträger in n-dotiertem Silizium dar. In der verwendeten experimentellen Konfiguration kann ihre Anzahl über die Intensität der Rückseitenbeleuchtung extern eingestellt werden. Daraus resultiert, dass nicht mehr eine einzige Strom-Spannungskennlinie existiert, sondern stattdessen alle Punkte unterhalb der Strom-Spannungskennlinie maximaler Beleuchtung durch geeignete Wahl der Lichtintensität erreicht werden können (Abb. 3.5).

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Makroporen ist gegeben durch die kritische Stromdichte (Gl. 3.7). Ein verstärktes oder abnehmendes Ladungsträgerangebot beeinflusst die Ätzgeschwindigkeit daher in erster Näherung nicht, sondern vergrößert oder verringert den Ätzstrom, folglich die Menge des chemisch aufgelösten Siliziums und daher den Porendurchmesser. Diese Eigenschaft wurde schon 1993 von Lehmann als Tiefenmarkierung während des Makroporenätzens benutzt [Leh93]. Eine periodische Variation der Beleuchtungsintensität variiert ebenso periodisch die Anzahl der generierten Elektron-Loch-Paare, moduliert den Ätzstrom und folglich den Porendurchmesser (Abb. 3.6). Ähnliche Ergebnisse bezüglich der periodischen Durchmessermodulation zeigen die Arbeiten von Lehmann und Lau [Lau96, Leh97]. Zur Herstellung ausgedehnter dreidimensionaler photonischer Kristalle wurde diese Methode erstmals von Schilling verwendet [Sch01b]. Allerdings gelang es nur, Strukturen ohne vollständige Bandlücke herzustellen.

Das Kapitel 6 wird sich ausführlich mit der Herstellung dreidimensionaler Strukturen beschäftigen und daher im Detail auf die Eigenschaften dieser modifizierten Herstellungsmethode eingehen. Es sei an dieser Stelle nur darauf hingewiesen, dass sich die gezeigte sinusförmige Modulation durch eine Modifikation des angelegten Ätzstromprofils nur geringfügig verändern lässt. Diese Methode erlaubt es daher nicht, den Durchmesser beliebig zu manipulieren. Makroporen mit einem variierenden Porendurchmesser werden nicht mehr in einem stationären Ätzprozess erzeugt. Je größer die Abweichungen von konstanten Bedingungen während der Ätzung sind, umso größer sind folglich auch die Abweichungen vom Lehmannschen Modell [Leh93].

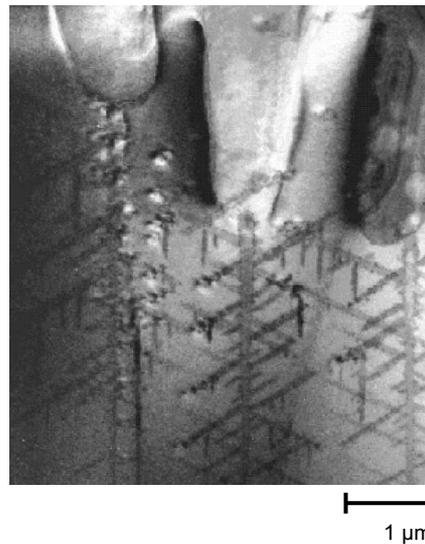


Abbildung 3.7: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme von Makroporen mit mesoporösem Silizium. (Nach [Föl02]). Die kristallographische Orientierung der Mesoporen tritt deutlich hervor.

3.2.8 Meso- oder Durchbruchsporen

Neben den Makroporen kann man in Silizium auch kleinere Strukturen im Nanometerbereich erzeugen. Sie werden in drei Kategorien gemäß den Konventionen der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eingeteilt: Mikro- (kleiner als 2 nm), meso- (2 nm bis 50 nm) und makroporös (größer als 50 nm), je nach mittlerem Porendurchmesser [Mül72]. Diese sich an geometrischen Dimensionen orientierende Klassifizierung erweist sich im gegenwärtigen Fall als ungünstig, denn sie unterscheidet nicht nach den Mechanismen der Porenerzeugung.

Mikroporöses Silizium, dessen Herstellung auf Quanteneffekten beruht [Leh91], genügt der IUPAC-Konvention. Auch das bisher betrachtete Makroporenwachstum passt in diese Einteilung. Im Größenbereich von 2 nm bis 500 nm können ebenfalls Poren in Silizium erzeugt werden. Diese gehören laut Konvention nicht alle zur Klasse der Mesoporen, obwohl ihnen allen der Wachstumsmechanismus gemein ist, der auf elektrischem Durchbruch beruht. Aus diesem Grund werden diese Poren im folgenden als Durchbruchsporen bezeichnet.

Mesoporen in n-dotiertem Silizium können für Dotierkonzentrationen ab $N_D = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ geätzt werden. Der wesentliche Unterschied verglichen mit der Makroporenherstellung ist der Mechanismus der Ladungsträgergenerierung, denn es ist keine rückseitige Beleuchtung notwendig. Die Raumladungszone (RLZ) am Siliziumhalbleiterkontakt basiert auf der Anpassung ihrer elektrochemischen Potentiale und der resultierenden Ionisierung der Dotieratome. Mit steigender Dotierkonzentration nimmt die Breite der RLZ ab (Gl. 3.1) und erlaubt ein direktes Tunneln der Ladungsträger durch die RLZ. Für einen ebenen Siliziumkontakt liegt die Durchbruchfeldstärke im Bereich von 100 V bei einer Dotierung von $N_D = 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Neben der Dotierung und der angelegten Spannung wird das elektrische Feld wesentlich durch die Geometrie bestimmt. Eine Vertiefung der Elektrode verringert die Breite der RLZ, erhöht die Feldstärke und daher die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger [Zha91]. Dieser Effekt dominiert, wenn die Krümmung der Pore kleiner als die Breite der RLZ wird. Lehmann berechnete für verschiedene Krümmungsradien und Dotierungen die Durchbruchsspannung an der Porenspitze und der Porenwand [Leh00, Leh02]. Die erhaltenen Werte zeigen, dass

- sich die Durchbruchsspannung für Dotierkonzentrationen von $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einem Krümmungsradius $r_{\text{Tip}} = 100 \text{ nm}$ auf $U_{\text{Durch}} = 8 \text{ V}$ und bei $r_{\text{Tip}} = 50 \text{ nm}$ auf $U_{\text{Durch}} = 3 \text{ V}$ reduziert,
- für sehr kleine Krümmungsradien Tunneln und für größere Stossionisation (Avalanche-Durchbruch) dominieren, und
- die Durchbruchsspannung an den Wänden 2 bis 5 mal größer ist, als an der Porenspitze.

Abbildung 3.7 zeigt ein typisches Beispiel für mesoporöses Silizium. Die Poren besitzen sehr kleine Durchmesser, wachsen hauptsächlich entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Kristalls und verzweigen sich immer wieder. Ihre Morphologie hängt aber entscheidend von der Dotierung des verwendeten Substrates ab.

3.2.9 Zusammenfassung Ätzen

Geordnete Makroporen werden in einem sich selbst stabilisierenden photoelektrochemischen Ätzprozess hergestellt der im Prinzip auf großen Flächen und sogar kompletten 150 mm Wafern umgesetzt werden kann. Jede invertierte Pyramide eines zweidimensionalen lithographisch definierten Gitters auf der Siliziumoberfläche agiert als Ausgangspunkt einer Pore. Diese flexible Positionskontrolle der Poren ermöglicht somit ein definiertes Einbringen von Defekten, die als Wellenleiter, Punktdefekte und ähnliches agieren können. Darüber hinaus ist die Makroporenätzung schnell, vergleicht man sie mit dem Lithographie- und Polierprozess der Woodpilestruktur oder dem mehrtägigen Eintrocknungsprozess der Polymerkugeln.

Die Makroporenätzung vereint daher die im vorangegangenen Kapitel angesprochenen Vorteile und gewünschten Eigenschaften einer Herstellungsmethode für dreidimensionale photonische Kristalle. Das kommende Kapitel wird sich der theoretischen Untersuchung von einfach kubischen Strukturen widmen, deren experimentelle Realisierung mit makroporösem Silizium möglich scheint.

4. Methoden und Materialien

4.1 Photoelektrochemisches Ätzen von Silizium

Für den photoelektrochemischen Porenätzprozess wurde die in Abbildung 4.1 gezeigte Durchflusszelle verwendet. Das mittig eingeklemmte Siliziumsubstrat teilt den Aufbau in die vordere und hintere Halbzelle. Die vordere Halbzelle enthält zwei Anschlüsse für den Ein- und Auslass der Flusssäure sowie den Platindraht als Elektrode. Den positiven Pol bringt man mittels Krokodilklemmen direkt an der Siliziumscheibe an, die einen niederohmigen n^+ Rückkontakt besitzt.

Die Flusssäure strömt kontinuierlich an der Frontseite der Siliziumscheibe vorbei und sorgt für eine konstante HF-Konzentration und das Ablösen sich entwickelnder Wasserstoffbläschen. Die Probenrückseite wird mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda \approx 880$ nm beleuchtet. Licht dieser Wellenlänge zeigt ein Absorptionsmaximum hinter dem Rückkontakt in circa 20 μm Tiefe, so dass die Elektron-Loch-Paare sehr weit von den Porenspitzen entfernt erzeugt werden (Scheibendicke 300 μm oder 525 μm) und nicht innerhalb der Porenwände. Zudem hilft der lange Diffusionsweg eine homogene Ladungsträgerverteilung zu gewährleisten.

Als Spannungsquelle und Strommessgerät dient ein Keithley Sourcemeter 2400. Die Beleuchtungseinheit wird von einem FUG MCN 140-200 mit Strom versorgt und die Temperatur über ein PT100 in Verbindung mit einem Keithley Multimeter K2000 ermittelt. Der Ätzprozess verläuft computergesteuert und erlaubt die gezielte Beeinflussung der wesentlichen Ätzparameter in situ. Dies betrifft insbesondere die extern angelegte Spannung sowie den Ätzstrom, so dass beliebige Strom-Spannungsprofile (I/U-Profile) während der

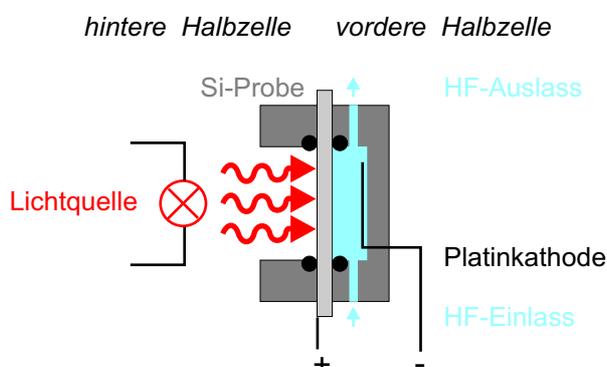


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Durchflusszelle für die Herstellung der Makroporen.

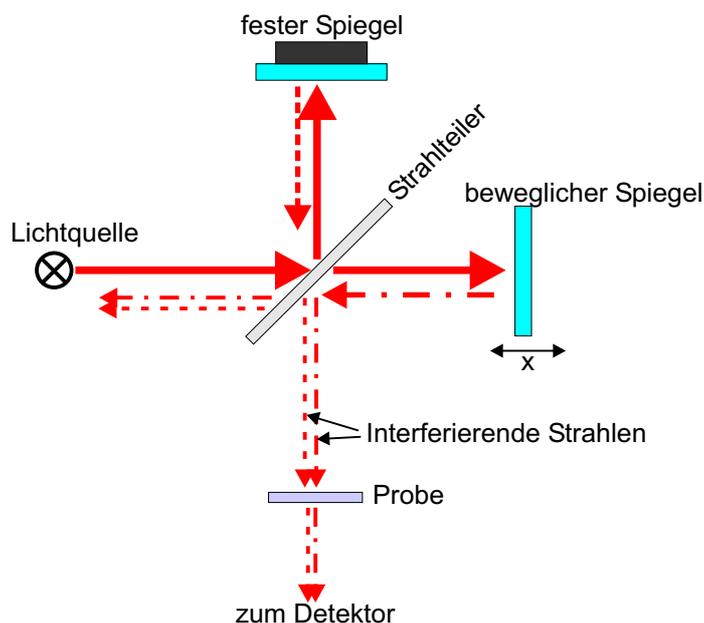


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Michelson-Interferometers - Kernstück des FTIRs.

Ätzung benutzt werden können.

4.2 Reflektions- und Transmissionsmessungen

Die optischen Untersuchungen wurden im nahen und mittleren Infrarot mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) durchgeführt. Das Kernstück des Spektrometers (Bruker IFS 66) bildet das Michelson-Interferometer (Abb. 4.2).

Das weiße Licht der Quelle wird mit dem Strahlteiler in zwei Komponenten aufgespalten. Diese beiden Strahlen werden jeweils an einem Spiegel reflektiert, passieren den Strahlteiler ein zweites Mal, überlagern sich in einer Richtung und interferieren. Während ein Spiegel des Interferometers fest steht, ist der andere beweglich und erlaubt es, eine Weglängendifferenz zwischen beiden Strahlen zu realisieren. Für jede Position x des Spiegels gibt es eine Weglängendifferenz Δl . Alle Wellenlängen mit $\Delta l = m\lambda$ interferieren konstruktiv und die Wellenlängen mit $\Delta l = (m + \frac{1}{2})\lambda$ überlagern sich destruktiv und löschen sich aus. Ein kontinuierliches Verfahren des Spiegels erlaubt es immer andere Wellenlängen zu verstärken oder auszulöschen. Der Detektor misst integral die Intensitäten aller Wellenlängen in Abhängigkeit von der Spiegelposition x . Die Fouriertransformierte dieses Spektrums ist, bei strenger mathematischer Betrachtung, gerade das Spektrum im Frequenzraum, welches man durch Rücktransformation mit dem Computer erhält.

Transmissionsmessung

Bei der Transmissionsmessung wird die Probe in den Strahlengang der interferierenden Strahlen gebracht. Die Transmissionseigenschaften werden durch Division eines Spektrums *mit* Probe durch ein Referenzspektrum *ohne* Probe erhalten. Für Messungen im mittleren Infrarotbereich diente ein glühender Siliziumkarbid-Stab (Globar) als Lichtquelle und ein beschichteter Kaliumbromid-Kristall (KBr) als Strahlteiler. Als Detektor wurde ein MCT-Detektor verwendet.

Transmissions- und Reflexionsmessungen im IR-Mikroskop

Mit dem IR-Mikroskop (IR-scope II, von Bruker) wurden orts aufgelöste Messungen durchgeführt. Das Mikroskop ist an das FTIR angeschlossen, welches als Lichtquelle dient. Die beiden interferierenden Strahlen werden über eine Spiegeloptik auf die Probe fokussiert. Der Öffnungswinkel des Mikroskops beträgt dabei 30° und bestimmt die Divergenz der auftreffenden Strahlen. Durch die Blende im Strahlengang des Mikroskops können kleine Probenbereiche bis $50\ \mu\text{m}$ und darunter bestrahlt werden.

Ein computergesteuerter xy-Tisch erlaubt es, die Transmissionseigenschaften der Probe in einem zweidimensionalen Bereich aufzuzeichnen. Dabei ist die Schrittweite mit reproduzierbar ansteuerbaren $5\ \mu\text{m}$ nach unten begrenzt. Die Anzahl der Messpunkte ist frei wählbar. Mittels einer Auswertungsroutine können dann charakteristische Merkmale der Spektren automatisch ausgewertet werden.

4.3 Messungen des Dotiergradienten

Zur elektrischen Charakterisierung der verwendeten Siliziumscheiben wurde die Laterale-Photoscanning-Methode (LPS) angewendet [Sch98]. Diese erlaubt es, Dotiergradienten im Halbleiter zu bestimmen.

Licht einer Photonenenergie oberhalb der energetischen Bandlücke des Halbleiters wird auf die Probenoberfläche fokussiert und generiert freie Elektron-Loch-Paare, die im Volumenkristall diffundieren (Abb. 4.3). Die mittlere Länge der Diffusion l_D korreliert mit der Lebensdauer τ der Elektron-Loch-Paare:

$$l_D = \sqrt{D\tau} \quad (4.1)$$

D ist der Diffusionskoeffizient. Treten im Halbleiter laterale interne elektrische Felder, hervorgerufen durch Änderungen des elektrischen Widerstandes auf, so unterliegen die Elektron-Loch-Paare einer lateralen Drift, um dieses Feld durch ihre Raumladungszonen zu kompensieren.

Diese Störung der Neutralitätsbedingung führt zu kleinen Potentialunterschieden ($\approx 1\ \mu\text{V}$) zwischen den parallelen ohmschen Kontakten am Rand der Probe. Diese Spannung kann mittels Lock-in Technik gemessen werden. Die Größe der Spannung hängt vom lateralen Widerstandsgradienten ab.

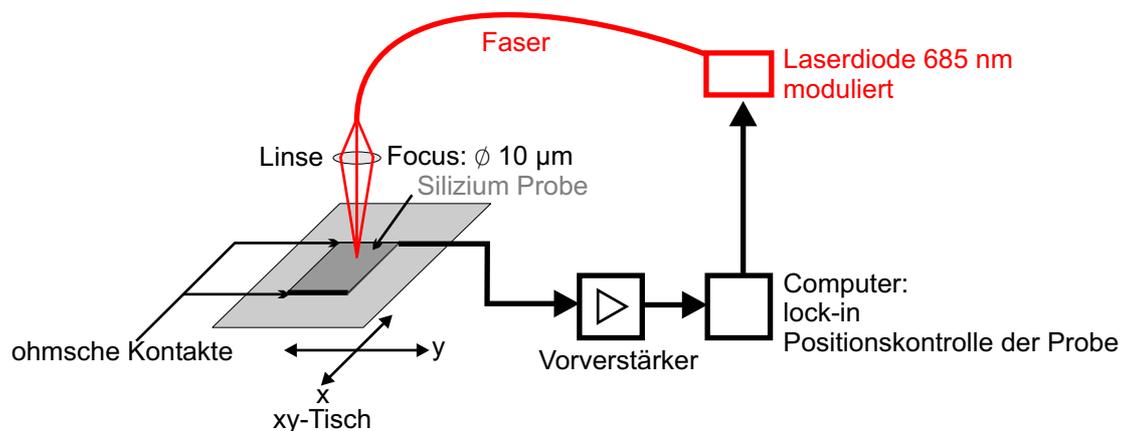


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Lateralen Photoscanning-Messung (LPS).

Das Licht einer gepulsten Laserdiode wird auf eine kreisrunde Fläche mit einem Durchmesser von 10 µm auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Probe befindet sich auf einem xy-Tisch, der ebenso wie die Diode und die Spannungsmessungen computergesteuert ist. Die LPS-Messungen liefern die relative Änderung des elektrischen Widerstandes (der Dotierkonzentration) im Halbleiter mit sehr hoher Ortsauflösung (30 µm).

4.4 Widerstandsmessung

Eine weitere Methode der elektrischen Charakterisierung des Siliziums ist die sogenannte Spreading Resistance (SR) Methode, die in den 60er Jahren entwickelt wurde [Ken60]. Im Gegensatz zur LPS-Messung erlaubt sie es, den elektrischen Widerstand absolut zu bestimmen. Man misst den Ausbreitungswiderstand im Halbleitermaterial zwischen zwei auf der Probenoberfläche aufgesetzten Messspitzen. Der Ausbreitungswiderstand ist hauptsächlich durch die beiden Metall-Halbleiterkontakte bestimmt. Sind diese in Reihe hintereinander geschaltet, so wird immer eine der beiden unabhängig von der angelegten Spannung in Sperrrichtung betrieben und daher auch die Messanordnung. Unter Berücksichtigung einiger Korrekturfaktoren kann der spezifische Widerstand ρ der Probe aus dem Ausbreitungswiderstand berechnet werden.

Die elektrischen Messungen, die in dieser Arbeit enthalten sind, wurden am Institut für Kristallzüchtung (IKZ) in Berlin in der Arbeitsgruppe um Dr. Riemann und Dr. Lüdke durchgeführt.

4.5 Siliziumscheiben

Wie in Abschnitt 3.2.5 erwähnt, benutzt man n-dotiertes Silizium (Phosphordotierung), welches im Fließzonen-Verfahren hergestellt wurde. Die Scheiben weisen eine (100)-Orientierung auf. Kristallographisch bedingt kann man diese Scheiben äußerst leicht

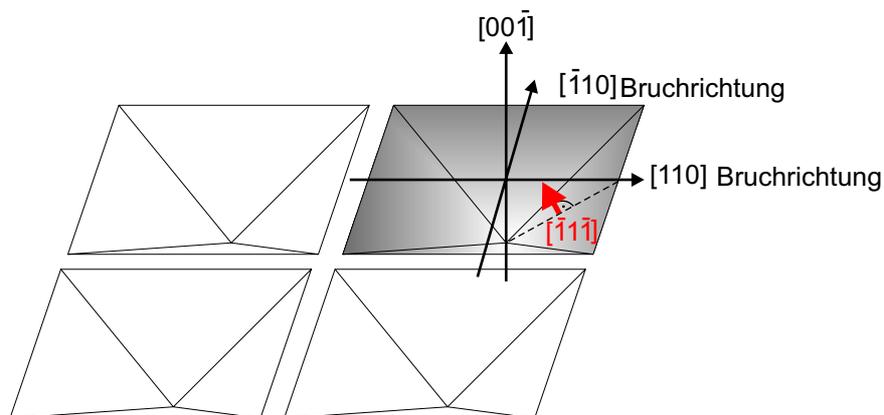


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der verwendeten Siliziumsubstrate mit invertierten Pyramiden.

brechen: ein kleiner Ritzer mit dem Diamanten (wenige Millimeter) und eine mit zwei Pinzetten ausgeübte Biegespannung genügen und der Riss breitet sich entlang der $\{110\}$ -Richtungen des Kristalls aus. Abbildung 4.4 zeigt schematisch ein quadratisches Gitter aus invertierten Pyramiden und die zugehörigen kristallographischen Richtungen.

5. 3D Bandstrukturen

Dieses Kapitel ist den dreidimensionalen kubischen Strukturen gewidmet, die potentiell mit makroporösem Silizium hergestellt werden können. Eine eingehende Betrachtung der aus der Literatur bekannten einfach kubischen Anordnung überlappenden Luftkugeln (vgl. Abs. 2.2.6, [Söz93, Leo02a]), erweist sich aufgrund der anschließenden experimentellen Realisierung und der Abschätzung der einzuhaltenden Fertigungstoleranzen als sinnvoll.

Darüber hinaus wurden zwei neue dreidimensionale Strukturen entwickelt, die auf quadratischen Porenquerschnitten basieren und ebenfalls vollständige Bandlücken aufweisen. Eine dritte neue Geometrie mit vollständiger Bandlücke, die in Zusammenarbeit mit R. Hillebrand und F. Müller entstand [Hil05], besteht aus einem invertierten Diamantgitter von Kugeln, die in einer Richtung durch Poren miteinander verbunden sind. Alle Bandstrukturberechnungen nehmen als Basismaterial Silizium mit einem Brechungsindex von $n_{\text{Si}} = 3,42$, das von Luft mit einem Brechungsindex von $n_{\text{Luft}} = 1$ umgeben ist, an.

5.1 Einfach kubische Strukturen

Ausgangspunkt für die Herstellung von makroporösem Silizium ist ein vorstrukturierter Wafer, mit einer Vielzahl von identischen, periodisch angeordneten invertierten Pyramiden. Die Stabilität und Homogenität des Fabrikationsprozesses garantieren, dass identische Anfangsbedingungen auch zu gleichen Ergebnissen führen, demnach alle Poren die gleiche Form in gleicher Tiefe aufweisen. Unter dieser Bedingung - gleiche Form in gleicher Tiefe für alle Poren - wurde eine Vielzahl von dreidimensionalen Bandstrukturberechnungen durchgeführt, denen eine hexagonale Anordnung der Poren innerhalb der xy-Ebene zugrunde liegt. Den experimentellen Betrachtungen zuvorkommend sei hier gesagt, dass geeignete Nachbehandlungen der porösen Strukturen zu Kugeln und Quadern oder Rotationsellipsoiden führen können. Das hexagonale Arrangement von Kugeln und Rotationsellipsoiden beziehungsweise Quadern in der xy-Ebene, die in der z-Richtung direkt übereinander gestapelt sind, öffnet nach unserem besten Wissen keine vollständige Bandlücke. Aufgrund der Limitation des Herstellungsprozesses, bedingt durch gleiche Anfangsbedingung, erreicht man eine vollständige Bandlücke vermutlich nur, wenn man sich auf einfach kubische Strukturen beschränkt.

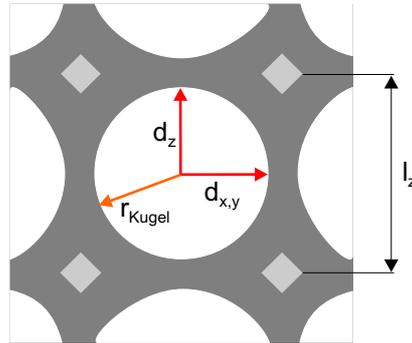


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Querschnitts der kubisch primitive Struktur überlappender Luftkugeln in Silizium sowie der wichtigen Strukturparameter ($d_{x,y,z}$ Exzentrizität in die verschiedenen Richtungen, r_{Kugel} Kugelradius und l_z Gitterkonstante in z-Richtung).

5.1.1 Luftkugeln in Silizium

Obwohl diese Struktur bisher schon in zwei Arbeiten theoretisch untersucht wurde [Söz93, Leo02a], ist es für die spätere experimentelle Realisierung wichtig, die Herstellungstoleranzen für eine vollständige Bandlücke zu kennen. Die entscheidenden Parameter dieser Struktur sind einerseits der Radius der überlappenden Kugeln r_{Kugel} , die erlaubte Verzerrungen der Gitterkonstante - besonders in z-Richtung (Wachstumsrichtung) - l_z und andererseits, von der Kugel abweichende überlappende Rotationskörper (Abb. 5.1).

Die Gitterkonstante der Struktur ist in der x,y-Ebene durch die lithographische Vorstrukturierung definiert. In der Wachstumsrichtung hingegen sind zwei Störungen der Geometrie (überlappende Luftkugeln im einfach kubischen Gitter) denkbar, die ebenfalls kombiniert auftreten können:

- zum einen kann die Gitterkonstante l_z von der Gitterkonstante der xy-Ebene abweichen und dennoch eine Luftkugel realisiert werden
- zum anderen kann eine Verstreckung der Luftkugeln entlang der Wachstumsrichtung zu einem Rotationsellipsoiden führen, während die Gitterkonstante in allen drei Raumrichtungen identisch ist. Der Rotationsellipsoid wird durch seine Exzentrizität charakterisiert, diese ist identisch in x- und y-Richtung ($d_{x,y}$) und variiert in z-Richtungen in Einheiten von $d_{x,y}$ ($d_z = t d_{x,y}$, t Faktor).

Im Gegensatz zu den unterschiedlichen Kugelradien reduzieren die eben vorgestellten Fehler die Symmetrie der Struktur. Daher muss die irreduzible Brillouin-Zone eines tetragonalen Gitters nun zur Berechnung herangezogen werden. Abbildung 5.2 zeigt die Auswertung der Bandstrukturberechnungen bezüglich der relativen Breite der resultierenden Bandlücken für die unterschiedlichen Geometrien. Abweichungen des Kugelradius um mehr als $\pm 8\%$ schließen die vollständige Bandlücke (Abb. 5.2a). Abbildung 5.2b zeigt, dass ein Übergang von einer Kugel hinzu einem entlang einer Richtung verstreckten Rotationsellipsoiden *gleichen* Volumens, die Bandlücke bei mehr als $\pm 10\%$ Verstreckung oder Stauchung und optimalem Füllfaktor schließt. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn der Füllfaktor der Struktur vom *idealen* Wert abweicht. Der negative Einfluss der Ro-

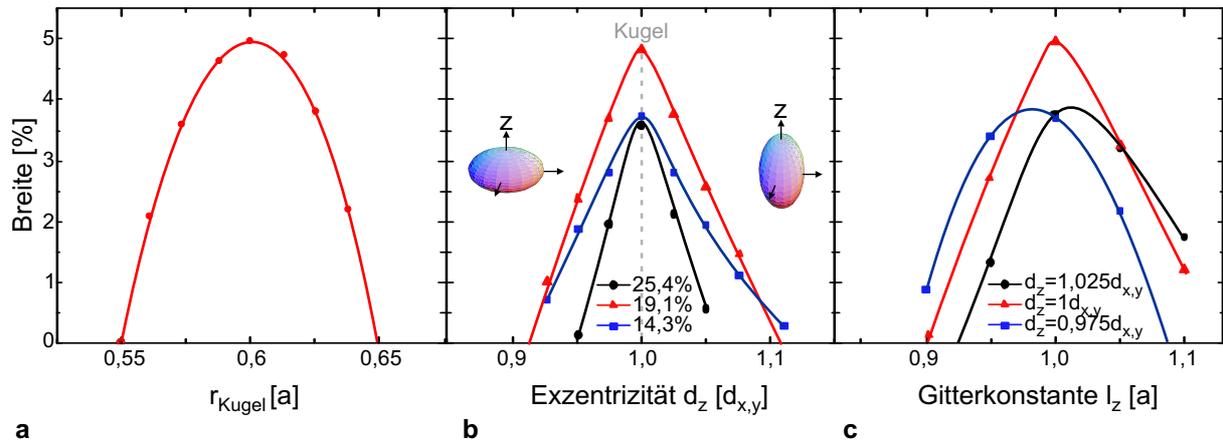


Abbildung 5.2: Fertigungstoleranzen für eine Struktur aus überlappenden Luftkugeln. a) Relative Breite der Bandlücke bei variierendem Kugelradius r_{Kugel} und kubischer Symmetrie. b) Breite bei variierender Exzentrizität d_z der überlappenden Rotationsellipsoiden, für verschiedene Füllfaktoren (Volumenanteil von Silizium) und identischer Gitterkonstante in allen Richtungen. ($r_{\text{Kugel}} = 0,625a = 14,3\%$, $r_{\text{Kugel}} = 0,605a = 19,1\%$, $r_{\text{Kugel}} = 0,575a = 25,1\%$) c) Breite bei variierender Gitterkonstante l_z für Kugel ($r_{\text{Kugel}} = 0,605a$) und zwei Rotationsellipsoiden mit gleichem Füllfaktor wie die Kugel. Rechnungen: R. Hillebrand.

tationsellipsoiden auf die Breite der Bandlücke kann nicht, durch eine geeignet gewählte Gitterkonstante in Wachstumsrichtung, kompensiert werden (Abb. 5.2c). Im Falle einer Kugel mit optimalem Füllfaktor besitzt die Struktur bei einer Abweichung der Gitterkonstanten l_z von mehr als $\pm 10\%$ keine vollständige Bandlücke mehr.

Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so erlaubt die kubische Anordnung von überlappenden Luftkugeln ungefähr $\pm 10\%$ Abweichungen eines beliebigen Strukturparameters, bis sich die Bandlücke schließt, wenn ansonsten alle anderen perfekt passen. Treten die verschiedenen Abweichungen kombiniert auf, so sind die zulässigen Toleranzen deutlich geringer.

5.1.2 Gerüststruktur aus Siliziumstäben

Die Sensibilität einer photonischen Bandlücke gegenüber einer beliebigen Art von Unordnung hängt auch entscheidend von der Position¹ der Bandlücke ab. Beträgt die Abweichung der realen von der idealen Struktur 5%, so wirkt diese sich auf die Bandlücke erster Ordnung doppelt so stark aus wie auf die fundamentale. Daher gilt, je tiefer die Bandlücke, desto größer die Stabilität. Dieses Kriterium erfüllen Gerüststrukturen einfach kubischer Symmetrie, denn sie weisen typischerweise eine sehr tiefe Bandlücke zwischen Band 2 und 3 auf.

Sie sind aus Stäben entlang der drei Achsen des kartesischen Koordinatensystems aufgebaut, die sich in einem Punkt durchdringen. Abbildung 5.3 zeigt ein Beispiel, von identischen quadratischen Stäben entlang der drei Raumrichtungen, die 45° um ihre Achse

¹gemeint sind die Bandindizes zwischen denen die vollständige Bandlücke auftritt.

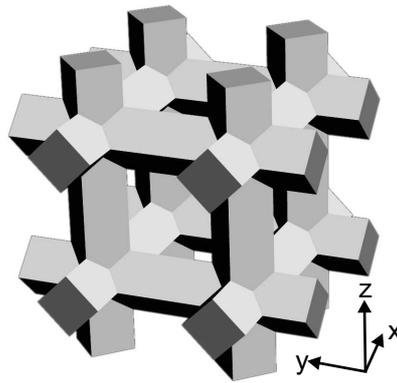


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Gerüststruktur. Dielektrische Stäbe entlang der kartesischen Achsen, die sich in einem Punkt durchdringen, bauen diese Struktur auf.

verdreht sind, verglichen mit der bekannten Gerüststruktur (vgl. Abs. 2.2.6). Nimmt man für alle Stäbe eine Kantenlänge $s = 0,28a$ an, so öffnet diese Struktur eine vollständige Bandlücke zwischen Band 2 und 3 von einer maximalen Breite von 5% (Abb. 5.4a). Die Kantenlänge s_{Stab} kann um $\pm 30\%$ variieren, ohne dass sich die vollständige Bandlücke schließt (Abb. 5.4b) und verdeutlicht die hohe Stabilität, wenn eine kubische Symmetrie gewahrt bleibt. Diese Struktur ist realisierbar, wenn man quadratische Querschnitte der Poren herstellen kann.

Vergleicht man die ermittelten Fertigungstoleranzen dieser Struktur mit sehr tiefer Bandlücke mit denen der kubisch primitiven Anordnung von überlappenden Luftkugeln in Silizium (Abs. 5.1.1), so bestätigen sie die eingangs erwähnte Regel der positionsabhängigen Stabilität der Bandlücke.

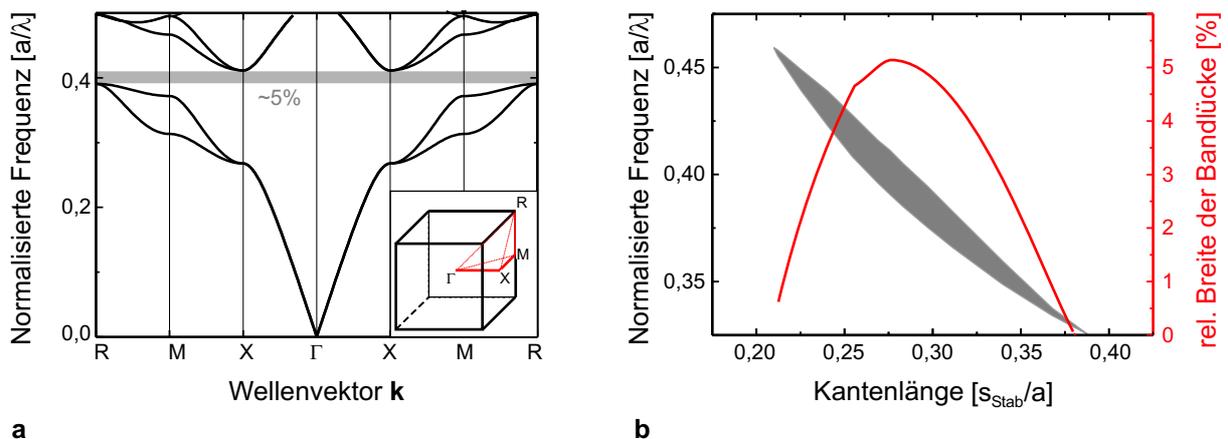


Abbildung 5.4: Bandstruktur und *gap map* der Gerüststruktur. a) Bandstruktur für quadratische Stäbe der Kantenlänge $s_{\text{Stab}} = 0,28a$ und kubische Symmetrie. Das Inset zeigt die irreduzible Brillouin-Zone. b) *Gap map* und Breite der Bandlücke für variierende Kantenlängen (Breiten) der Stäbe s_{Stab} .

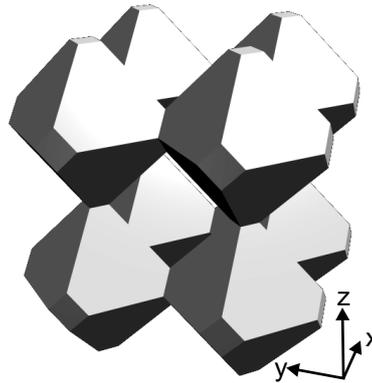


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Struktur aus überlappenden Luftoktaedern.

5.1.3 Luftoktaeder in Silizium

Neben den beschriebenen Gerüststrukturen sind auch andere Netzwerke einfach kubischer Symmetrie denkbar, deren Materialverteilung äußerst kompliziert ist. Es erscheint daher für die Vorstellung einfacher, statt des Siliziums das komplementäre Luftvolumen zu beschreiben. Ein bereits bekanntes Beispiel solcher Gebilde aus kubisch primitiv angeordneten Luftkörpern, die auch die einfach kubische Symmetrie erhalten, sind die überlappenden Luftkugeln. Diese Struktur ist nicht optimal im Hinblick auf die Größe der Bandlücke. Es sind Strukturen bekannt, die eine relative Breite der Bandlücke von 12% ermöglichen und der einfach kubischen Symmetrie genügen (vgl. Abs. 2.2.6).

Platziert man Luftoktaeder in einem einfach kubischen Gitter, die miteinander überlappen (Abb. 5.5), so öffnet sich für diese Struktur eine große Bandlücke zwischen den Bändern 5 und 6 von 10% (Abb. 5.6a). Einziger Parameter ist die Kantenlänge des Luftoktaeders, die mit $s_{\text{Luftoktaeder}}$ bezeichnet wird. Die erhaltene Bandlücke ist ebenfalls stabil gegenüber einer Änderung der Kantenlänge von ungefähr $\pm 10\%$.

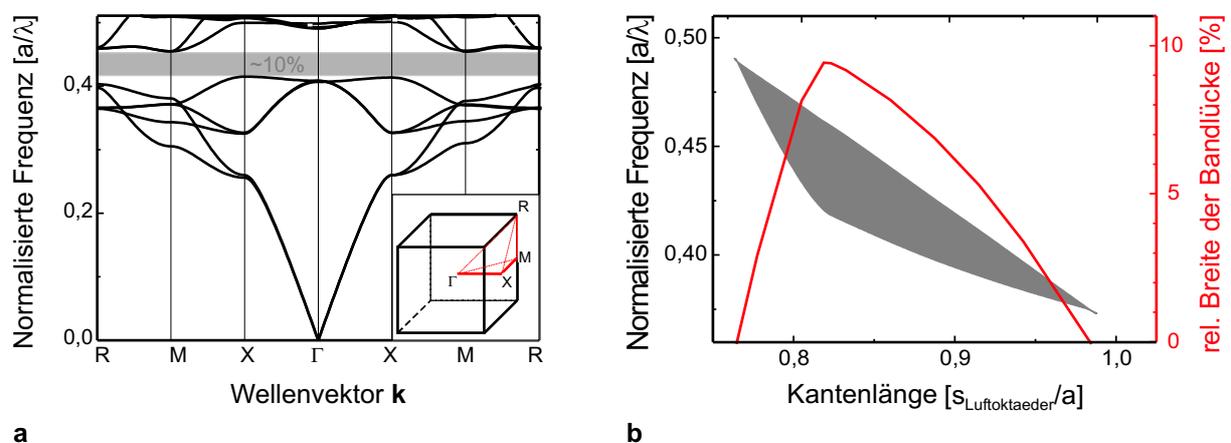


Abbildung 5.6: Bandstruktur und *gap map* der Luftoktaederstruktur. a) Bandstruktur für Luftoktaeder der Kantenlänge $s_{\text{Luftoktaeder}} = 0,83a$ und kubische Symmetrie. b) *Gap map* und Breite der Bandlücke für variierende Kantenlängen der Luftoktaeder.

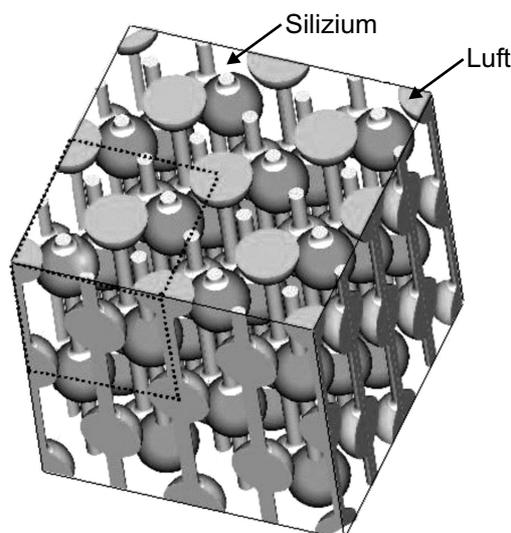


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der invertierten Diamantstruktur mit verbindenden Poren entlang der (001)-Richtung des Kristalls. In dieser Skizze ist das Luftvolumen dargestellt und das Silizium unsichtbar. Nach [Hil05].

5.2 Invertierte Diamantstruktur in Silizium

Bisher ging man davon aus (Abs. 5.1), dass die identischen Anfangsbedingungen (identische KOH-pits auf vorstrukturiertem Wafer) und die daher resultierenden Porenformen nur dann eine vollständige Bandlücke in drei Dimensionen erlauben, wenn sie der einfach kubischen Symmetrie genügen. Aus den Betrachtungen des Abschnitts 2.2.5 ging hervor, dass Strukturen mit Diamantsymmetrie die größten Bandlücken öffnen. Verschiedene Anfangsbedingungen für die Poren, wie zum Beispiel ein in der Tiefe kontrollierter $a/4$ -Versatz der Starthöhe der Poren, realisiert durch unterschiedliche Größen der invertierten Pyramiden der vorstrukturierten Wafer, könnte die bestehende Beschränkung - gleiche Form in gleicher Tiefe - aufweichen. Unter dieser Annahme ließe sich ein Versatz zwischen den Poren verwirklichen und eine invertierte diamant-ähnliche Struktur wäre herstellbar.

Die Realisierung einer invertierten Diamantstruktur in makroporösem Silizium ist dann möglich, wenn Poren die Kugeln entlang einer Raumrichtung verbinden. Generell ist dies für viele Richtungen denkbar, aber vom experimentellen Standpunkt aus gesehen nur für die [100]-Richtung sinnvoll. Hier beträgt der Abstand der Kugeln genau eine Gitterkonstante. Die unterschiedlichen Anfangsbedingungen würden einen Versatz in der Höhe zwischen den Poren realisieren und die Ätzung in verschiedenen Tiefen beginnen lassen. Somit gilt die erwähnte Beschränkung - gleiche Form in gleicher Tiefe - zwar weiterhin, aber die unterschiedlichen Ausgangshöhen und die Periodizität von einer Gitterkonstanten a für die Durchmessermodulation lassen die invertierte Diamantstruktur herstellbar erscheinen (Abb. 5.7).

Im folgenden werden invertierte diamantartige Strukturen betrachtet, die aus Luftkugeln und verbindenden notwendigen „Restporen“ in Silizium aufgebaut sind. Verbindet man die Kugeln $r_{\text{Kugel}} = 0,3a$ entlang der [001]-Richtung mit dünnen zylindrischen Poren

$r_{\text{Pore}} = 0,1a$, so erhält man eine vollständige Bandlücke von 5,7%. Verglichen mit der invertierten Diamantstruktur ohne verbindende Poren, die bei gleichem Kugelradius 25% Bandlücke besitzt, ist dies eine erhebliche Reduktion (Abs. 2.2.5, [Hil05]).

Verringert man den Radius der verbindenden Poren geringfügig auf $r_{\text{Pore}} = 0,09a$ und staucht die Luftkugeln entlang der Wachstumsrichtung (d ist die Exzentrizität parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung, $d_{\perp} = 1,6d_{\parallel}$) so vergrößert sich die vollständige Bandlücke auf über 10%. Diese theoretischen Untersuchungen [Hil05] motivierten erste Schritte einer experimentellen Realisierung, die im Abschnitt 6.5 vorgestellt werden.

5.3 Zusammenfassung der Strukturen

Die Suche nach neuen Strukturen mit vollständiger photonischer Bandlücke wurde unter dem Gesichtspunkt der experimentellen Realisierung in makroporösem Silizium durchgeführt. Dabei wurde den entwickelten Methoden der chemischen Behandlung von makroporösem Silizium Rechnung getragen. Drei kubische primitive Strukturen, davon zwei neuentwickelte, scheinen realisierbar und weisen Bandlücken von 5% bis 10% auf. Vielversprechend ist ebenfalls die invertierte Diamantstruktur. Das folgende Kapitel befasst sich mit der experimentellen Herstellung von makroporösem Silizium und seiner Umwandlung in dreidimensionale photonische Kristalle.

Seit einigen Jahren suchen die Arbeitsgruppen um John (Toronto) und Maldovan (MIT) konsequent nach neuartigen Geometrien mit vollständiger dreidimensionaler Bandlücke und berücksichtigen dabei auch die spezifischen Stärken der Herstellungsmethode. Besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten zur Interferenzlithographie (vgl. Abs. 2.3.7). Auch mit dieser Methode ist prinzipiell eine einfach kubische Struktur mit einer vollständigen Bandlücke von 12% möglich [Ull04]. Sie ähnelt der Lufokatederstruktur, zeichnet sich aber durch abgerundete Kanten aus und wird in der Literatur als P-Struktur bezeichnet.

6. Herstellung komplexer 3D Porenstrukturen in Si

Makroporöses Silizium hat sich als ein sehr geeignetes Materialsystem zur Herstellung ausgedehnter zweidimensionaler photonischer Kristalle erwiesen. Zudem ist bekannt, dass eine eingeschränkte Modulation des Porendurchmesser möglich ist. Dieses Kapitel widmet sich der photoelektrochemischen Ätzung und anschließenden Nachbehandlung, um komplexe dreidimensionale poröse Strukturen zu erzeugen. Hierzu gehören die bekannte Struktur überlappender Luftkugeln sowie die neu entwickelten dreidimensionalen photonischen Kristalle mit vollständiger Bandlücke.

6.1 Modulation des Porendurchmessers

Die Makroporenätzung in n-dotierten Substraten erlaubt es, die Porosität der Struktur während des Wachstumsprozesses gezielt zu ändern (vgl. Abs. 3.2.7). Für eine durch die Nukleationskeime (KOH-pits) bestimmte, feste Anzahl von Poren ist die Porosität mit dem Porendurchmesser korreliert. Der Ätzstrom hängt von der Intensität der Rückseitenbeleuchtung ab. Ein periodisches Variieren der Beleuchtungsstärke moduliert den Ätzstrom daher ebenfalls periodisch und ändert folglich auch den Porendurchmesser. Die Periodizität entlang der Wachstumsrichtung wird durch die Periodendauer und die Ätzgeschwindigkeit bestimmt. In der verwendeten experimentellen Konfiguration (Abs.

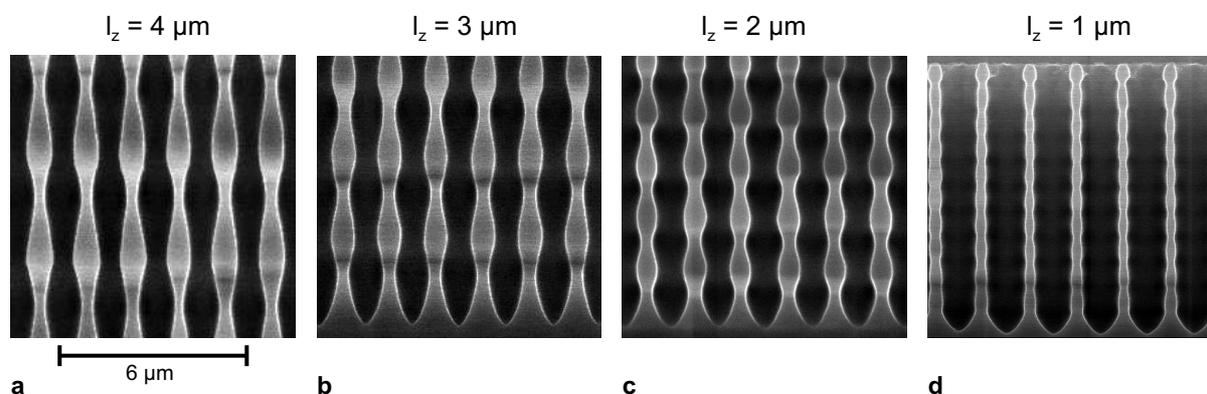


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen von moduliertem makroporösem Silizium. Die Länge der beabsichtigten Modulation beträgt 4 μm bis 1 μm . Die Proben wurden mit einem dreieckförmigen oder zick-zack Stromprofil erstellt. Nach [Sch02b, Mat05].

4.1) ist die Temperatur der Flusssäure konstant und die Abnahme der Konzentration mit der Porentiefe durch die Computersteuerung berücksichtigt (Abs. 3.2.6). Daher muss die Ätzgeschwindigkeit vorerst nicht mehr berücksichtigt werden und allein die Beleuchtungsintensität bestimmt die Modulation des Porendurchmessers. Die Periodendauer τ_{Modul} der Beleuchtung legt direkt die Modulationsperiode l_z der Poren fest. Die Periodizität in der xy-Ebene wird durch das lithographisch aufgebrachte Gitter definiert.

6.1.1 Experimenteller Befund

Die erste systematische Untersuchung zum modulierten Ätzen von Silizium wurde von Schilling im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt [Sch02a]. Er modulierte die Beleuchtungsintensität mit einem Dreiecks- oder zick-zack-Profil und bestimmte in Abhängigkeit von der gewählten Periodendauer τ_{Modul} , die Periodenlänge und die Amplitude der resultierenden Durchmessermodulation (Abb. 6.1, [Sch02a, Sch02b, Mat05]). Die experimentellen Parameter waren: $c_{\text{HF}} = 4\%$, $T = 17^\circ\text{C}$, $U = 1,5\text{ V}$. Die beabsichtigten Modulationsperioden betragen $l_z^{\text{Theorie}} = 1\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ und $4\ \mu\text{m}$. Hierbei entsprach die Länge des Anstiegs des Ätzstromes der Länge des Abfalls. Die Auswertung am Rasterelektronenmikroskop ergab folgende wesentliche Ergebnisse:

- Die resultierenden Periodenlängen l_z^{exp} sind 10% bis 16% kürzer, als vom stationären Modell Lehmanns vorhergesagt. Die Abweichungen vom Erwartungswert und dem experimentellen Ergebnis sind umso größer, je kürzer die eingestellte Periodendauer ist.
- Die erhaltene Durchmesservariation ist sinusförmig. Das angelegte zick-zack-Stromprofil wird nicht direkt in eine Durchmesseränderung übertragen, sondern verschmiert.
- Die Amplitude der Durchmesservariation ($D_{\text{max}} - D_{\text{min}}$) nimmt mit kürzer werdender Periodendauer stark ab.

Im Hinblick auf die Herstellung eines dreidimensionalen photonischen Kristalls mit einfach kubischer Symmetrie, der aus überlappenden Luftkugeln aufgebaut ist, muss demnach eine möglichst starke Amplitude der Durchmesservariation realisiert werden. Gleichzeitig muss die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung identisch der lithographisch definierten sein $l_z = l_{x,y}$.

Weil der Ätzstrom die Porenform bestimmt, wurden unterschiedliche Stromprofile bei konstanter angelegter Spannung untersucht. Ein stabiles Wachstum¹ wurde nur für das in Abbildung 6.2a dargestellte Stromprofil beobachtet. Es ist aus drei Phasen aufgebaut: Der Vergrößerung des Ätzstromes, der Verringerung und daran anschließend ein konstanter Ätzstrom. Besonders wichtig für ein stabiles Wachstum sind die Phasen 2 und 3. Sind diese zu kurz, so fallen zahlreiche Poren nach wenigen Modulationen aus. Obwohl das dargestellte Profil asymmetrisch ist, resultieren symmetrische Poren. Dies weist ebenfalls auf einen ausgeprägten Verschmierungseffekt hin.

¹Einfachstes Kriterium: 10 bis 20 identische Modulationen des Durchmessers in der Tiefe.

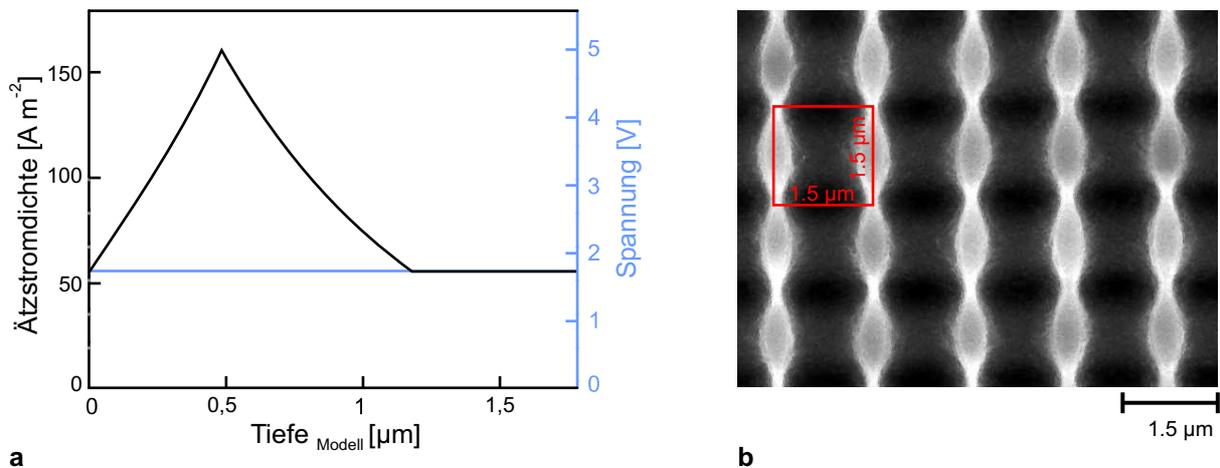


Abbildung 6.2: Profil des Ätzstromes und REM-Aufnahme der Struktur. a) Angelegtes Stromprofil bei konstanter Spannung für die Ätzung einer Modulation. b) Resultierende Struktur mit sinusförmiger Modulation und gleichen Gitterkonstanten in allen Raumrichtungen.

Mit diesem Stromprofil und konstanter Spannung wurde die größte beobachtete Amplitude der Durchmesservariation geätzt (Abb. 6.2b, Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, $U = 1,8 \text{ V}$). Die verringerte Temperatur der Flußsäure hatte zu Folge, dass sich die beobachtete Verschmierung graduell reduziert. Die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung stimmt mit der lithographisch definierten überein. Der minimale und maximale Durchmesser betragen: $D_{\text{min}} = 1 \mu\text{m}$ und $D_{\text{max}} = 1,4 \mu\text{m}$.

6.1.2 Isotrope Aufweitung schwach modulierter Poren

Diese dreidimensionale Struktur weist noch keine vollständige Bandlücke auf. Erst wenn die Poren untereinander verbunden sind, ist dies den theoretischen Rechnungen zufolge möglich (Abs. 5.1.1). Eine homogene und isotrope Aufweitung, die die existierende runde Form der Poren bewahrt, gelingt am besten, wenn die Probe bei $T = 900^\circ\text{C}$ oxidiert und anschließend in Flußsäure das entstandene thermische Siliciumdioxid entfernt wird. Typischerweise wählt man hohe Temperaturen und oxidiert für 2 Stunden unter Luftatmosphäre. Die entstandene Dicke der SiO_2 -Schicht beträgt dann ungefähr 100 nm. Je größer die Schichtdicke, umso langsamer oxidiert das Silizium. Daher erhält man in wenigen langen Oxidations- und Ätzschritten eine homogenere Aufweitung der Poren als in vielen kurzen². Man könnte daher annehmen, dass eine sehr lange Oxidation bei sehr hohen Temperaturen eine Option zur Herstellung der gewünschten Strukturen darstellt. Das aufwachsende Siliciumdioxid verursacht jedoch Verspannungen. Diese nehmen mit ansteigender Dicke der Oxidschicht und größer werdender poröser Oberfläche zu und führen zu makroskopischen Verformungen des porösen Wafers und schließlich zu mikroskopischen Brüchen der Probe. Daher ist es notwendig, die oben genannten Prozessschritte mehrfach zu wiederholen, um den optimalen Füllfaktor zu erreichen. Um diesen exakt zu reali-

²Dies zeigt sich insbesondere an den optischen Spektren, die im letzteren Fall kaum Transmission für Frequenzen oberhalb des ersten Stopbandes erlauben.

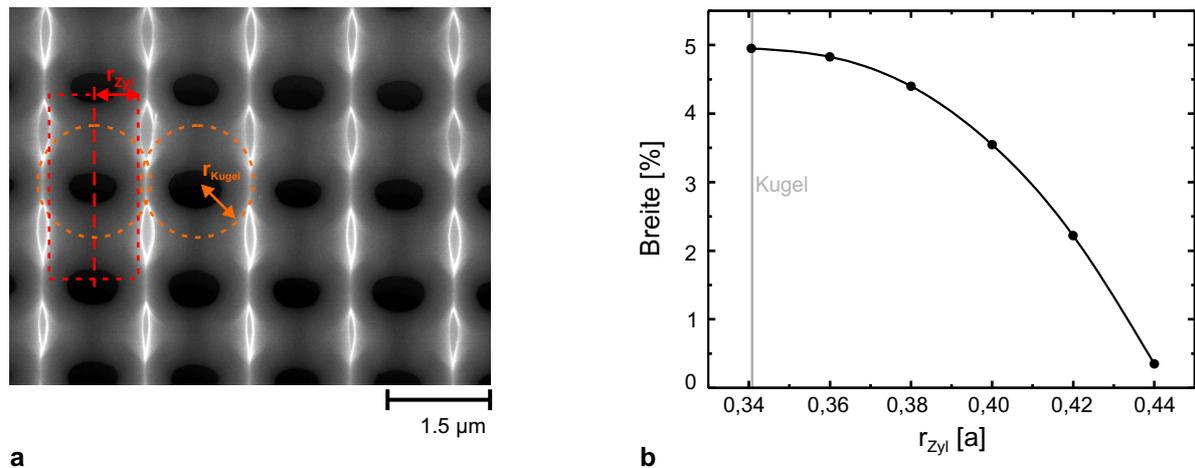


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme einer isotrop aufgeweiteten Probe und Rechnung. a) Isotrop aufgeweitete Probe aus Abb. 6.2b. Schematisch dargestellt sind die überlappenden Kugeln mit Radius r_{Kugel} sowie der zusätzlich im mathematischen Modell angenommene Zylinder mit r_{Zyl} . b) Abhängigkeit der Breite der Bandlücke vom Zylinderradius.

sieren, kann mittels verringerter Temperatur und Oxidationszeit die entstehende SiO_2 -Schichtdicke reduziert werden. Mit einem gut kalibrierten Ofen sind dabei Schrittweiten der Durchmesserergrößerung von $\Delta r_{\text{Pore}} = 10 \text{ nm}$ möglich.

Abbildung 6.3 zeigt die isotrope Aufweitung der Probe aus Abbildung 6.2. Das entstandene Netzwerk besteht aus untereinander entlang der drei Raumrichtungen verbundenen Poren. Der Durchbruch zu den umliegenden Poren ist in der x,y-Ebene nicht kreisrund, wie im Modell angenommen, sondern elliptisch. Ursache ist der Überlapp von Poren, die einen quadratischen Querschnitt mit abgerundete Ecken aufweisen. Weiterhin weicht der Querschnitt der resultierenden Siliziumstege in der x,y-Ebene deutlich vom bisher diskutierten Modell ab. Die sinusförmig modulierten Poren ergeben dann linsenförmige Siliziumstege. Die Symmetrie der Struktur ist daher tetragonal.

Um zu überprüfen, ob diese Geometrie überhaupt eine vollständige photonische Bandlücke öffnet, wurde ausgehend von der idealen Struktur (Luftkugeln mit $r_{Kugel} = 0,605a$) im modifizierten Modell ein Luftzylinder in der z-Richtung mit einem Radius r_{Zyl} eingebaut. Bei einem Zylinderradius $r_{Zyl} \leq 0,34a$ entspricht das Modell gerade der idealen Geometrie überlappender Luftkugeln mit kubischer Symmetrie. Berechnet man für steigende Radien des Luftzylinders die Breite der vollständigen photonischen Bandlücke, so zeigt sich, dass oberhalb von $r_{Zyl} > 0,44a$ keine vollständige Bandlücke auftritt (Abb. 6.3b). Der experimentell ermittelte Radius des Luftzylinders beträgt $r_{Zyl}^{\text{exp}} = 0,45a$. Die realisierte Struktur besitzt daher keine vollständige Bandlücke, denn die geätzte Amplitude der Durchmessermodulation ist zu gering.

6.2 Modell zu strommodulierter Ätzung

In diesem Abschnitt wird ein phänomenologisches Modell zur Ätzung durchmessermodulierter Makroporen vorgestellt. Es gilt dabei, auf die drei beobachteten Effekte, Verkürzung der Periodenlänge (verglichen mit zylindrischen Poren), die beobachtete Verschmierung der Poren und die Abnahme der Modulationsamplitude einzugehen.

Der modifizierte Ätzprozess basiert auf einer variierenden Anzahl von ankommenden elektronischen Löchern an der Grenzfläche Silizium-Flusssäure. Die Auflösung des Siliziums findet nun in einem nicht-stationären Prozess statt, so dass neuartige Effekte auftreten.

Betrachtet man die Spitze einer modulierten Pore zum Zeitpunkt $t = 0$ (zu Beginn einer neuen Modulationsperiode) bei minimalem Ätzstrom, so wird nur eine kleine Fläche um die Porenspitze elektropoliert (Oxid 1, Abb. 6.4b). Die Raumladungszone (RLZ) fokussiert einen Großteil der ankommenden Defektelektronen auf diesen Bereich. Die elektronischen Löcher oxidieren das Silizium, welches dann durch die Flusssäure aufgelöst wird. Erhöht man den Ätzstrom, so kann die vergrößerte Zahl an elektronischen Löchern nicht direkt an der Porenspitze konsumiert werden, da dort bereits die maximale Stromdichte J_{PS} fließt. Es sammeln sich Ladungsträger an der Porenspitze, bauen ein Gegenfeld zur RLZ auf und nachfolgende Defektelektronen diffundieren weiter in die Porenwand. Der Passivierungseffekt der Raumladungszone wird daher teilweise aufgehoben und der Elektropoliturbereich dehnt sich aus (Oxid 2, Abb. 6.4b). Weiterhin nimmt die über der Grenzfläche abfallende Spannung in Richtung der Porenwände ab und sinkt unterhalb U_{PS} (divalent, Abb. 6.4b). Dies erlaubt nur noch eine divalente Auflösungsreaktion. Letztlich werden diese Effekte zusätzlich durch den großen Abstand der kleinen Poren begünstigt.

Eine Erhöhung des Ätzstromes verringert immer die Passivierungswirkung der RLZ und resultiert in einer nachträglichen Ätzung bereits bestehender Porenbereiche. Je größer der Anstieg des Ätzstromes ist, desto weiter dringen die Ladungsträger in die Porenwand ein. Daher nimmt die Amplitude der Durchmesservariation für kürzer werdende Modulationsperioden ab. Dehnt man den Elektropoliturbereich bis auf die Porenwand durch den erhöhten Ätzstrom aus, so sind die Ätzgeschwindigkeit in z-Richtung und senkrecht dazu identisch. Dies limitiert den maximal möglichen Winkel α zwischen Porenachse und Porenwand auf ungefähr $\alpha = 45^\circ$ (Abb. 6.4b).

Die beobachtete Verkürzung der modulierten Poren, verglichen mit den unter stationären Bedingungen gewachsenen geraden Makroporen, entsteht, aufgrund der zusätzlich variierenden Konzentration der Flusssäure. Während der Phase der Durchmesserergrößerung wird die chemische Reaktion intensiviert und damit mehr Silizium aufgelöst. Deswegen steigt die Konzentration der Ätzprodukte. Gleichzeitig nimmt jedoch die Konzentration der Flusssäure ab. Folglich sinkt auch die kritische Stromdichte J_{PS} und die Poren wachsen langsamer, als vom stationären Modell angenommen, das der Computersteuerung zugrunde liegt. Wird der Ätzstrom verringert, so nimmt die Verarmung an Flusssäure an den Porenspitzen ab und J_{PS} wieder zu. Daher steigt die Ätzgeschwindigkeit und nimmt Werte nahe des empirischen Modells von Lehmann an (Abs. 3.2.5). Die Verkürzung ist daher Folge des erhöhten Flusssäurebedarfs während der Durchmesserergrößerung.

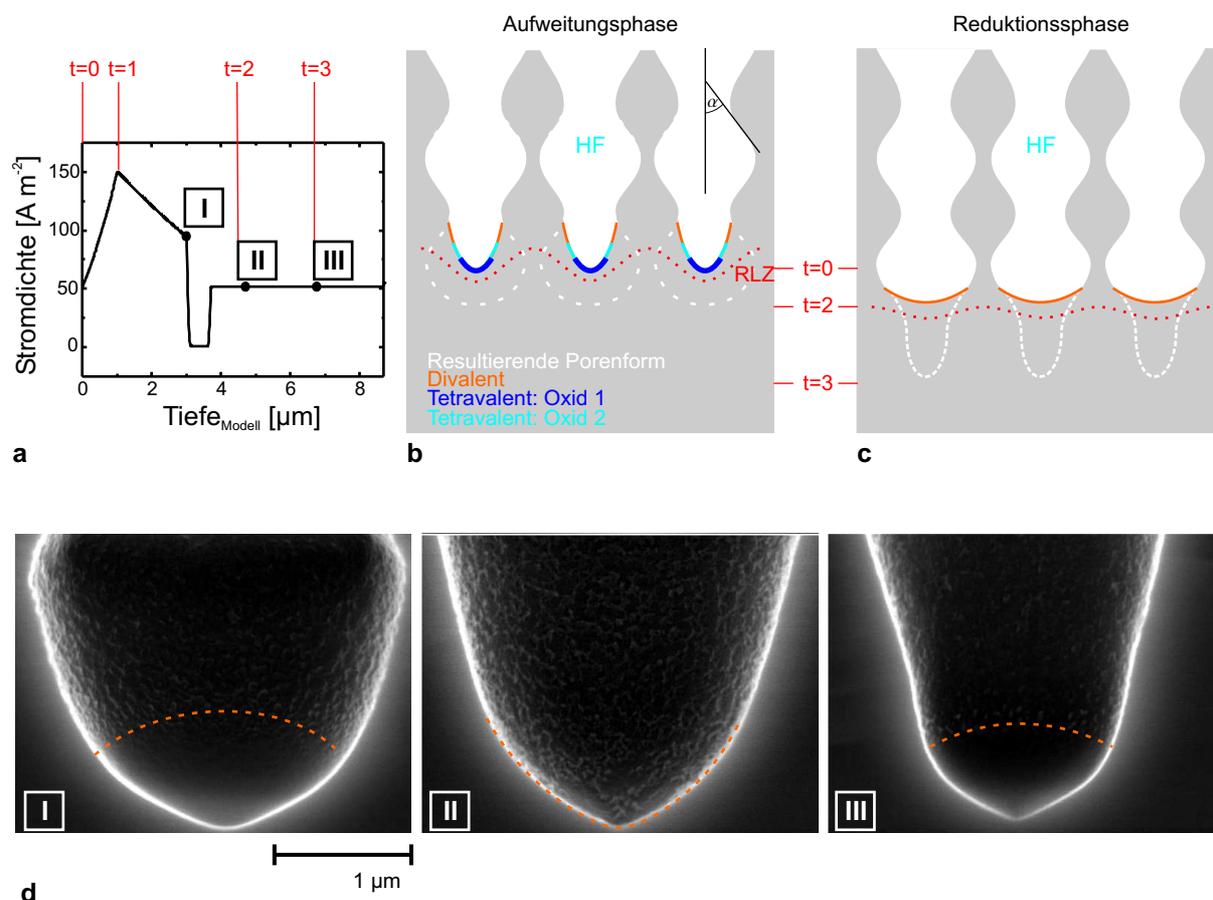


Abbildung 6.4: Erklärung der Modulation. a) Experimentell angelegtes Stromprofil zur Herstellung der Proben aus (d). Mit römisch I bis III sind einzelne Zeitpunkte des Stromprofils gekennzeichnet, an denen die Ätzung unterbrochen wurde. Die zugehörigen REM-Aufnahmen finden sich in d). b) Schematische Darstellung der Porenspitzen und RLZ (Raumladungszone) bei $t = 0$ und ansteigendem Ätzstrom. Oxid 1 ist ursprünglicher Bereich tetravalenter Auflösung bei minimalem Strom. Oxid 2 Ausdehnung der Elektropolitur. In orange gezeichneten Bereichen wird Silizium divalent aufgelöst (hinterlässt raue Porenwände). Gestrichelt die resultierende Porenform. c) Schematische Darstellung der Porenspitzen und RLZ zum Zeitpunkt $t = 2$. d) REM-Aufnahmen der Poren in verschiedenen Phasen des Stromprofils aus (a). Die orangene Linie kennzeichnet den Übergang von tetra- nach divalenter Auflösung.

Während die Verhältnisse beim Aufweiten des Porendurchmessers in dieser Argumentation gut verstanden sind und mit den experimentellen Befunde gut übereinstimmen, wird im folgenden näher auf die Reaktionen eingegangen, die während der Durchmesserreduzierung auftreten. Betrachtet man die Porenspitzen zum Zeitpunkt $t = 2$ (Abb. 6.4c) nach dem der Ätzstrom seinen maximalen Wert annahm, so beobachtet man, dass die Spitzen der Poren rund sind und die Wände zwischen den Poren sehr dünn sind. Diese Geometrie beeinflusst die sich ausbildende Raumladungszone maßgeblich. Im Gegensatz zur RLZ der weit entfernten kleinen Poren, zeigt diese kaum Struktur. Sie weist keine starke Krümmung auf und ist eher eben. Daher ist ihre Fokussierungswirkung eingeschränkt.

Um dieses Verhalten experimentell zu demonstrieren, wurden drei Proben mit dem Strom-

profil aus Abbildung 6.4a geätzt und die Herstellung zu unterschiedlichen Zeiten abgebrochen. Abbildung 6.4d(I) zeigt, dass ein sanft verringerter Ätzstrom sowohl tetravalente (Elektropolitur), wie divalente Auflösungsreaktionen erlaubt. Ein stabiles Wachstum liegt daher vor, wenn beide Reaktionen ablaufen. Das gewählte Stromprofil unterbricht anschließend die Ätzung, um den Austausch der Ätzprodukte zu beschleunigen. Fortgesetzt wird es mit einem kleinen konstanten Ätzstrom. Dieser entspricht dem minimalem Porendurchmesser. Betrachtet man die Porenspitze zum Zeitpunkt $t = 2$ (Abb. 6.4d(II)), so fällt auf, dass die komplette Oberfläche rau und mit mikroporösem Silizium überzogen ist. Dies entsteht in einer divalenten Auflösung und belegt, dass keine Elektropolitur stattfindet. Die gewählten Parameter sind demzufolge instabil. Die elektronischen Löcher werden auf dem runden Porenboden verteilt und nirgends kann die kritische Stromdichte erreicht werden. Darüber hinaus zeigen die Experimente, dass es mehrere Mikrometer dauert, bis der stabile Durchmesser wieder erreicht ist und Elektropolitur am Boden auftritt (Abb. 6.4d(III), Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, $U = 2,3\text{V}$, $a = 4,2\ \mu\text{m}$).

Mit dieser Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird auch verständlich, weshalb die Phasen 2 und 3 des Ätzstromprofils in Abbildung 6.2 (S. 48) – Reduktion des Ätzstroms und konstanter Ätzstrom – so wichtig für die Stabilität sind, denn sie garantieren die Elektropolitur des Porenbodens. Dies ist die wichtige Voraussetzung für Makroporen in Silizium.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass alle Beobachtungen des modulierten Makroporenwachstums im Rahmen dieser empirischen Modellvorstellung erklärt werden können. Man kann schlussfolgern, dass ein weiteres Experimentieren in der Phase des ansteigenden Ätzstromes nicht zu grundsätzlich neuen Ergebnissen führen wird, denn die Abschwächung der Passivierung der RLZ und die damit verbundenen physikalischen Effekte sind unvermeidbar. Hingegen zeigt sich bei der Verringerung des Ätzstromes, dass es gegenwärtig unmöglich ist, eine aufgeweitete Pore mit rundem Boden, mit einem deutlich geringeren Durchmesser fortzusetzen, denn die ankommenden Defektelektronen werden auf eine große Fläche verteilt. Man beobachtet deswegen auch keine Elektropolitur. Der folgende Abschnitt wird demonstrieren, wie dies experimentell umgangen werden kann.

6.3 Starke Durchmesservariation

In den bisher gezeigten Experimenten werden sowohl während der Vergrößerung als auch Verkleinerung des Porendurchmessers die Defektelektronen nicht nur an der Porenspitze konsumiert. Insbesondere wenn der Ätzstrom stark verringert wird, beobachtet man nur eine divalente Auflösung des Siliziums. Um Elektropolitur zu erreichen, müssen die Ladungsträger, trotz der geometrisch bedingt schwach gekrümmten RLZ, auf die Porenspitze konzentriert werden. Betrachtet man abweichend von den vorliegenden Verhältnissen die Porenspitzen im Modell eines eindimensionalen Schottky-Kontakts, so ist die Breite der RLZ proportional zur Quadratwurzel der angelegten Spannung (Gl. 3.1). Erhöht man demnach die Spannung, so dehnt sich die Raumladungszone weiter in das Silizium aus und die elektronischen Löcher durchlaufen eine längere Strecke dieses elektrische Feld.

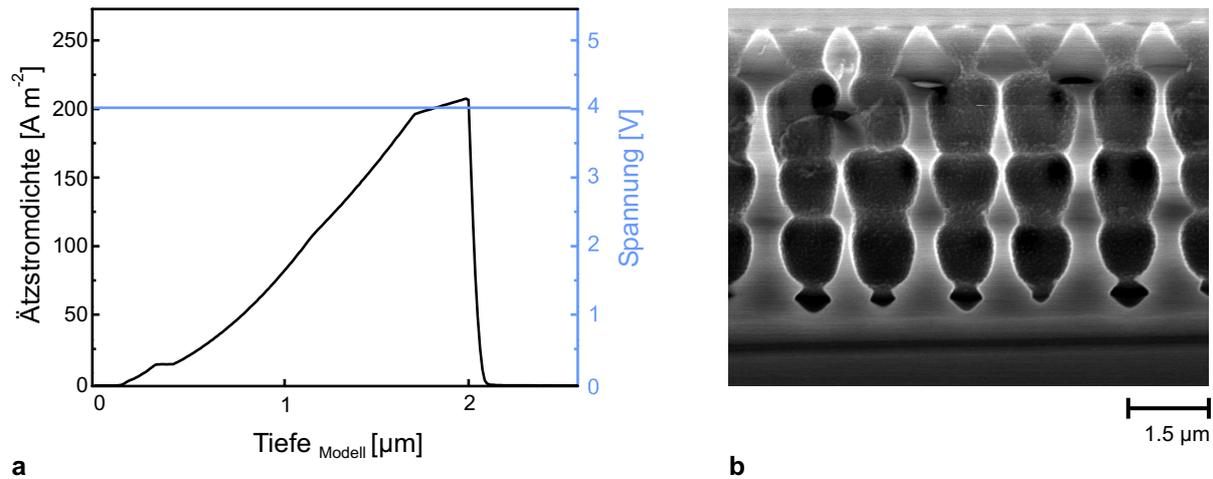


Abbildung 6.5: Profil des Ätzstromes und resultierende Struktur. a) Stromprofil und konstante hohe Spannung. b) REM-Aufnahme der Struktur.

Folglich werden sie stärker beeinflusst und können besser auf die Porenspitzen konzentriert werden. Man kann Elektropolitur ermöglichen.

Abbildung 6.5 zeigt die experimentelle Umsetzung. Eine konstante, hohe Spannung wird kombiniert mit einem sägezahnförmigen Stromprofil (Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, $U = 4\text{ V}$, $a = 1,5\ \mu\text{m}$). Eine ausführliche Begründung für das modifizierte Stromprofil wird in Abschnitt Kapitel 7.4 gegeben. Die Untersuchung der geätzten Probe zeigt, dass es mit dieser Methode tatsächlich möglich ist, Porenformen herzustellen, die von sinusförmigen abweichen und scharfe Ecken aufweisen. Die Amplitude der Durchmesservariation ist mit $D_{\text{min}} \sim 0,9\ \mu\text{m}$ und $D_{\text{max}} \sim 1,3\ \mu\text{m}$ dennoch unverändert gering. Zudem ist der große Vorteil der beeindruckenden Homogenität des makroporösen Siliziums nicht mehr gegeben, denn alle Poren sehen unterschiedlich aus. Der Wachstumsprozess bei konstant hoher Spannung ist instabil, weil unter anderem Ladungsträger durch die hohe Spannung über elektrischen Durchbruch generiert werden.

Experimentell kann man die angesprochenen Nachteile vermeiden, indem man die Ausdehnung der Raumladungszone dem Ladungsträgerangebot anpasst und mit variabler Spannung ätzt. Das geeignete Zusammenspiel von Strom und Spannung definiert dann die resultierende Porenform. Abbildung 6.6a zeigt eine Serie von sieben Proben, die mit dem gleichen Strom-Spannungsprofil (Abb. 6.6b) hergestellt und in unterschiedlichen Phasen des Wachstums gestoppt wurden (Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, $a = 1,5\ \mu\text{m}$). Der Zeitpunkt oder equivalent dazu die angenommene Tiefe, der zu den jeweiligen Bilder gehörenden Pore, ist mit einer Nummer angegeben. Zu Beginn jeder Modulationsperiode wird ein geringer Ätzstrom mit einer hohen Spannung kombiniert. Die angelegte Spannung liegt in der Größenordnung der Durchbruchsspannung (Abs. 3.2.8). Ein beträchtliche Anzahl an Ladungsträgern wird in dieser Phase zusätzlich zur Rückseitenbeleuchtung über Tunnelprozesse generiert. Hierbei spielt die gekrümmte Geometrie des Silizium-Flusssäure-Kontakts eine wesentliche Rolle, der die Durchbruchsspannung auf $U_{\text{Durch}} = 4 - 6\text{ V}$ reduziert [Zha91, Leh00]. Das Zusammenspiel von hoher Spannung und niedrigem Ätzstrom erlaubt es, die stark aufgeweitete Pore mit einem sehr runden und flachen

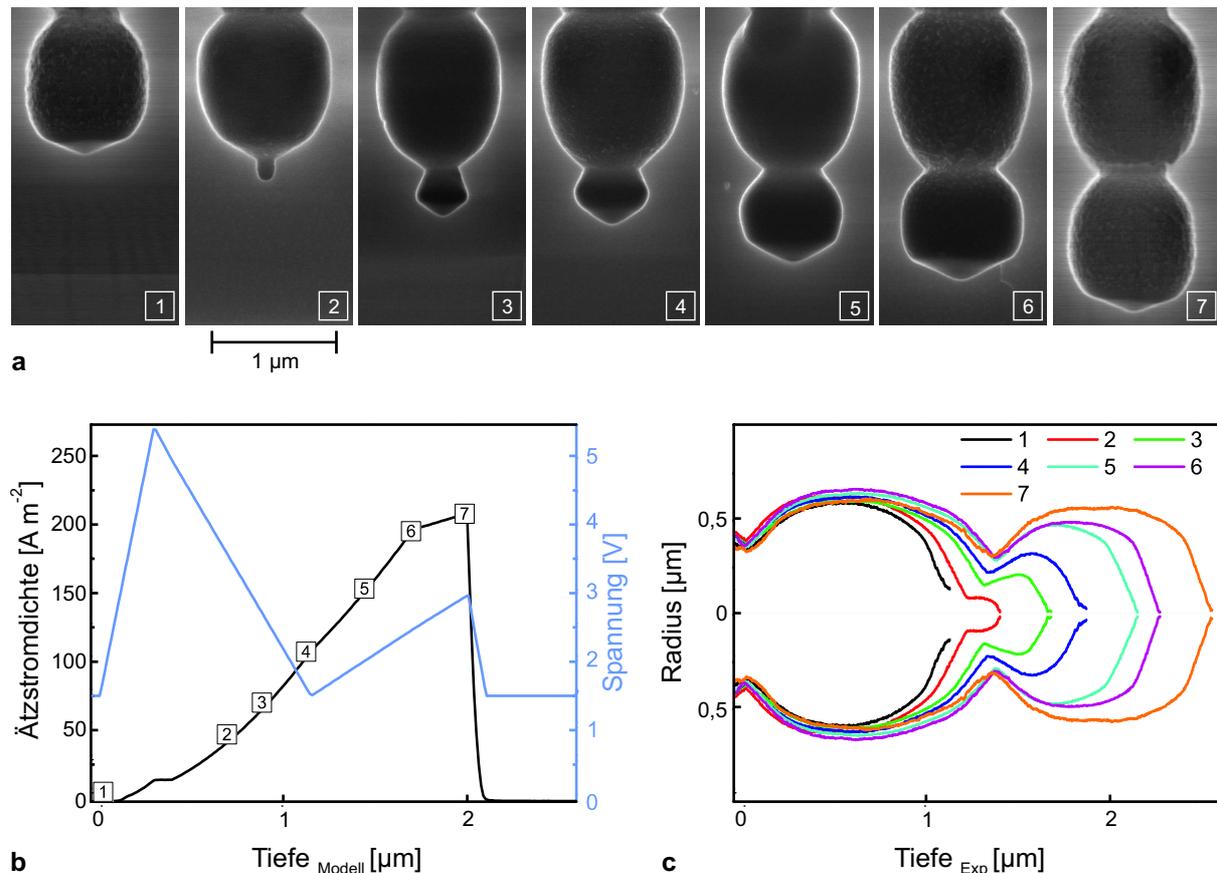


Abbildung 6.6: Sequenz des Porenwachstums. a) Serie aus 7 REM-Aufnahmen (nummeriert) zu unterschiedlichen Tiefen im Stromprofil aus (b). b) Strom-Spannungsprofil der geätzten Struktur. Tiefe des Abbruchs der Ätzung für jeweiliges REM-Bild mit Nummer gekennzeichnet. c) Aus REM-Bild extrahierte Porenform. Nummern geben zugehöriges REM-Bild an. Nach [Mat05].

Porenboden mit einem kleinen Kanal von 170 nm im Durchmesser und 220 nm Tiefe fortzusetzen. Dies ist der Schlüssel, um eine neuartige Porenform zu erzeugen.

Im nächsten Schritt wird der Ätzstrom erhöht, um den Durchmesser zu vergrößern. Gleichzeitig reduziert man die anliegende Spannung, um zu einem stabilen Wachstumsregime zurückzukehren. Die Bilder zeigen, wie die anfängliche kleine Pore mehr und mehr aufgeweitet wird. Innerhalb der zweiten Hälfte der Modulation wird die Spannung abermals linear erhöht, um eine Spitze für die nachfolgende Periode zu formen und die Fokussierung der elektronischen Löcher auf die Porenspitze zu verbessern. Am Ende jeder Periode wird die Ätzung kurz unterbrochen, um Konzentrationsgradienten der Ätzprodukte und -edukte abzubauen.

Die Grenzfläche zwischen Silizium und Pore ist mit hinreichender Genauigkeit durch die weiße Linie in den REM-Aufnahmen (Abb. 6.6a), verursacht durch den Kanteneffekt bei der Rasterelektronenmikroskopie, gegeben. Extrahiert man die Position des Maximums der Helligkeit aus den REM-Aufnahmen und ordnet die erhaltenen Kurven derart an, dass die Verengung der vorangegangenen Modulationsperiode den Ursprung bildet, so erhält

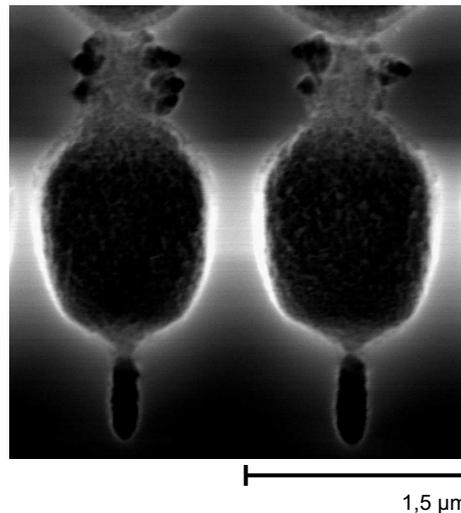


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen von Durchbruchsporen an der Verengung zur vorangegangenen Modulation, die durch ein zu langes Ätzen unter Durchbruchbedingungen entstehen.

man Abbildung 6.6c. Diese Grafik betont die Details des Porenwachstums während der unterschiedlichen Phasen. Die Periodenlänge der letzten Modulation (Kurve 1 oder Kurve 7) beträgt ungefähr $1,2 \mu\text{m}$. Das Ätzen der kleinen Pore zu Beginn (Kurve 2) und die anschließende Erhöhung des Ätzstromes (Kurve 3 bis 4) verlängern die Modulation signifikant auf ihre finale Länge von $1,5 \mu\text{m}$. Ursache ist hier die Verschmierung aufgrund der abgeschwächten Passivierungswirkung der RLZ (Abs. 6.2). Während der Stadien 5 bis 7 wird hauptsächlich die aktuelle neue Modulation geätzt und die vorangegangene hat ihre endgültige Form angenommen. Experimente dieser Art erfordern ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und Genauigkeit - sowohl vom Ätzprozess als auch von der sich anschließenden Nachbehandlung. Die Verteilung der Porenformen der ersten Modulation verdeutlicht dieses Verhalten. Zusätzlich muss man beachten, dass ein Brechen der Siliziumscheibe die Poren nicht in allen Fällen zentral entlang des Durchmessers teilt und daher zu kleineren beobachteten Querschnitten führt.

Der wichtigste Schritt um solch starke Durchmesservariationen zu erreichen, ist die Herstellung der kleinen Pore (Abb. 6.6, Kurve 2). Versucht man längere Poren unter den gewählten Bedingungen zu erzeugen, so bilden sich Durchbruchsporen entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, die verstärkt an der Verengung der vorangegangenen Modulationsperiode auftreten (Abb. 6.7).

Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 6.8 gezeigt (Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, $a = 1,5 \mu\text{m}$). Es wurde ein maximaler Durchmesser von $D_{\text{max}} = 1,35 \mu\text{m}$ und ein minimaler mit $D_{\text{min}} = 0,58 \mu\text{m}$ bei einer Periodenlänge von $1,5 \mu\text{m}$ realisiert.

In der bisherigen Argumentation wurde auf die speziellen Wachstumsbedingungen zu Beginn jeder Modulationsperiode hingewiesen. Die gekrümmte Grenzfläche des Si/HF-Kontakts in Kombination mit der hohen Dotierkonzentration der verwendeten Substrate setzen die Durchbruchsspannung bis auf wenige Volt herab. Um die bisher angesprochenen Effekte der Fokussierungswirkung der RLZ als auch den Durchbruch eingehender

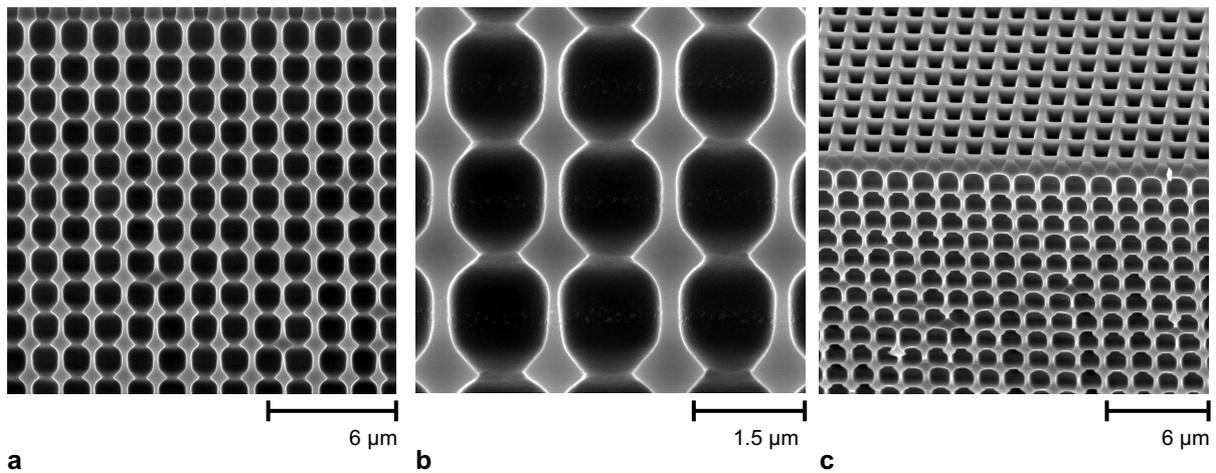


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen von geätzten Proben mit Strom- und Spannungsmodulation. a) Seitenansicht von 20 Modulationen. b) Vergrößerung von 3x3 Modulationen. c) Vogelperspektive. Nach [Mat04].

zu untersuchen, wurde eine Probe mit *konstantem* Ätzstrom, aber dem Spannungsprofil aus Abbildung 6.6b gefertigt. Es resultiert trotz des konstanten Ätzstromes eine schwach modulierte Probe mit $D_{\max} = 1 \mu\text{m}$ und $D_{\min} = 0,87 \mu\text{m}$ (Abb. 6.9a). Die Porosität $P^{2D} = \frac{A_{\text{Pore}}}{A_{\text{Elementarzelle}}} = \frac{\pi r_{\text{Pore}}^2}{a^2}$ schwankt demnach bei einer Spannungsvariation von 1,5 V auf 5,5 V beziehungsweise von 1,5 V auf 3 V um 25%, wenn die gemessenen Durchmesserschwankungen der Berechnung zugrunde liegen.

Schwach variierende Porendurchmesser können trotz eines konstanten Ätzstromes aufgrund der wirkenden Fokussierung der RLZ erreicht werden, denn diese dehnt die Fläche tetravalenter Auflösung aus und lässt den Bereich divalenter Auflösung schrumpfen. Somit erhöht sich der Mittelwert der pro Siliziumatom für die Ätzung benötigten elektronischen Löcher, das heißt die Valenz der chemischen Reaktion n_V nimmt zu und daher der Durchmesser der Poren ab.

Darüber hinaus liegt die hohe angelegte Spannung in Kombination mit der stark gekrümmten Grenzfläche in der Größenordnung der Durchbruchspannung. Es können daher Ladungsträger durch Tunnelprozesse, in Analogie zum Mesoporen- oder Durchbruchporenwachstum (Abs. 3.2.8), generiert werden. Aus diesem Grund wurde der Lampenstrom, der für die Beleuchtung der Rückseite benötigt wird, gemessen. Die Computersteuerung kontrolliert den Lampenstrom und passt die Intensität der Rückseitenbeleuchtung an, damit der gewünschte Ätzstrom fließt (Abs. 4.1). Die verwendete Lampe besteht aus einem Gitter von Leuchtdioden und garantiert eine lineare Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität vom Lampenstrom. Abbildung 6.9b verdeutlicht die starke Korrelation zwischen Lampenstrom und angelegtem Spannungsprofil. Erhöht man die Spannung so reduziert sich der Lampenstrom deutlich, damit ein konstanter Ätzstrom fließt. Dies beweist, dass unter den gewählten Bedingungen ein wesentlicher Anteil der Ladungsträger über Durchbruch erzeugt wird. Besonders hervorzuheben ist, dass in diesem Experiment der Krümmungsradius $r_{\text{Krümmung}} \sim 0,5 \mu\text{m}$ beträgt und deutlich größer ist als die 90 nm für die kleine Pore (Abb. 6.6, Kurve 2). In dieser Konfiguration sind die Auswirkun-

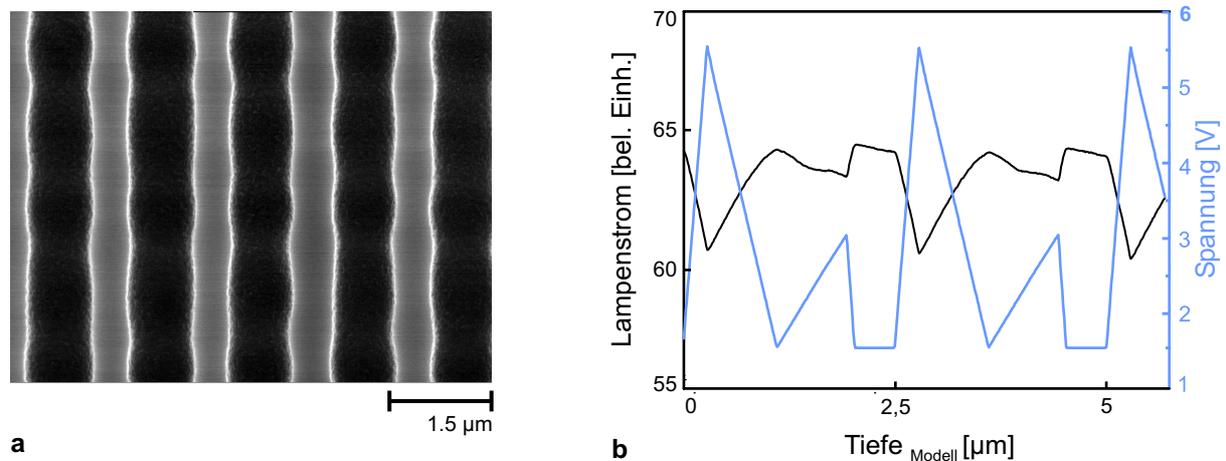


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme einer spannungsmodulierten Probe. a) Schwache Modulation des Durchmesser trotz konstanten Ätzstromes. b) Korrelation der angelegten Spannung und des Lampenstroms (Intensität der Rückseitenbeleuchtung) für konstanten Ätzstrom. Nach [Mat05].

gen der hohen Spannungen noch stärker betont, denn die Durchbruchsspannung bei einem Krümmungsradius von 0,5 µm beträgt ungefähr 20 V und ungefähr 6 V bei einem Krümmungsradius von 90 nm [Leh02](S. 168).

Das wesentliche Ergebnis dieses Abschnitts ist, dass es mit einer signifikanten Weiterentwicklung des etablierten Ätzprozesses von Lehmann [Leh90, Leh93] erstmalig gelungen ist, starke Modulationen des Porendurchmesser zu realisieren, wenn die Periodenlängen identisch dem lithographisch definierten Gitter ist. Diesen Fortschritt ermöglichen eine kontinuierliche Anpassung der Raumladungszone an das Ladungsträgerangebot und die Generierung von Ladungsträgern über Tunnelprozesse. Die erhaltenen Strukturen dienen im folgenden als Ausgangsmaterial für die Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle.

6.4 Aufweitung von 3D Makroporen

6.4.1 Isotrope Aufweitung

Im Abschnitt 6.1.2 dieses Kapitels wurde erstmalig die Möglichkeit demonstriert, mit Hilfe eines schrittweisen, homogenen und isotropen Aufweitungsprozesses den Porendurchmesser zu vergrößern. Es entstand ein Netzwerk aus untereinander verbundenen Poren. Mit dem gleichen Verfahren werden im folgenden die stark modulierten Poren aus Abbildung 6.8 aufgeweitet.

In 5 Schritten wurden die Porendurchmesser vergrößert (Parameter: $t_{\text{Oxidation}} = 2$ h, $T_{\text{Oxidation}} = 900^\circ\text{C}$, $c_{\text{HF}} = 5\%$). In Abbildung 6.10a,b ist gezeigt, wie eine Periode der Ausgangsstruktur in ein Netzwerk kubischer Symmetrie überführt wird. Die Gitterkonstante der resultierenden Struktur ist identisch für alle Raumrichtungen und beträgt $l_{x,y,z} = 1,5$ µm. Die Fläche des Durchbruchs zur dahinterliegenden Pore kann

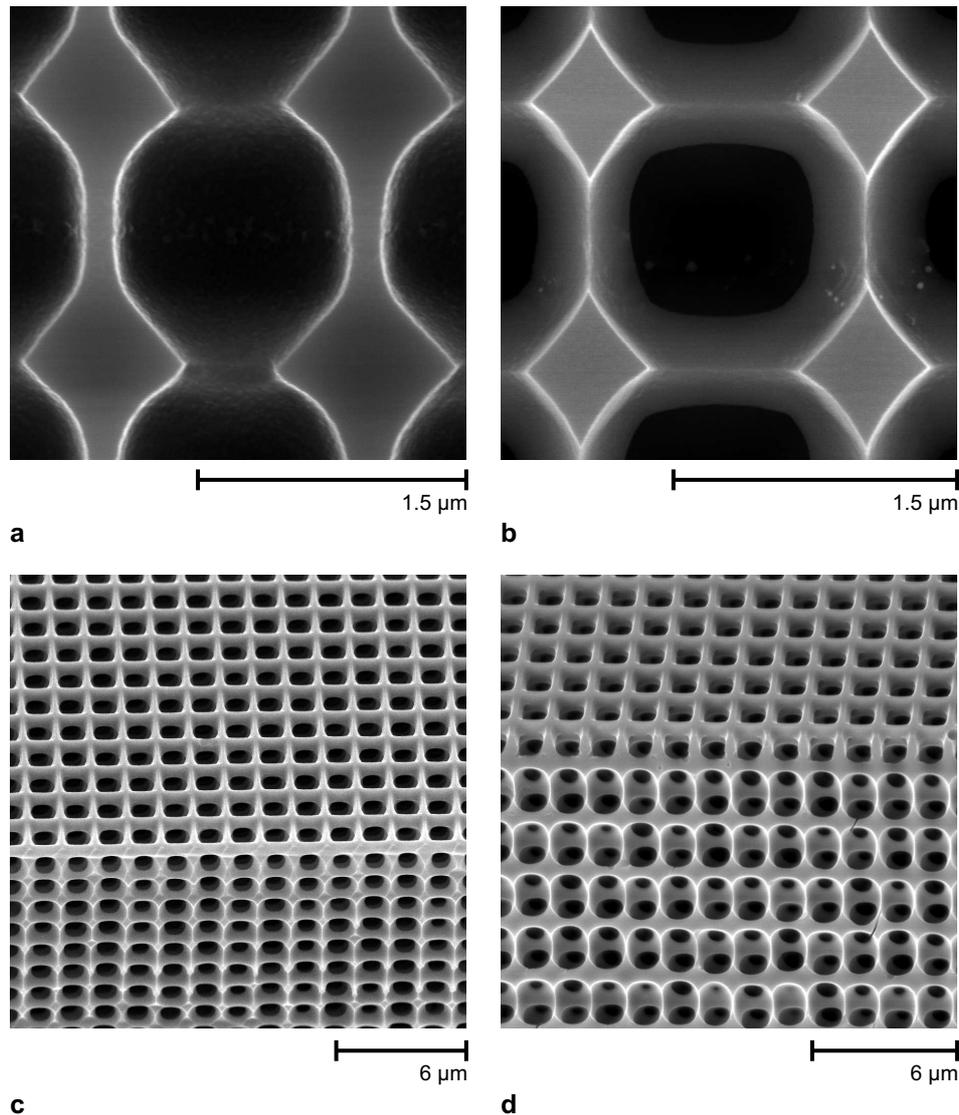


Abbildung 6.10: REM-Aufnahme isotrop aufgeweiteter stark modulierter Poren. a) Ausgangssituation. b) Nach isotroper Aufweitung - kubisches Netzwerk untereinander verbundener Poren. c) Vogelperspektive: Oberer Teil (001)-Oberfläche des photonischen Kristalls, unterer Bereich (100)-Oberfläche. d) Vogelperspektive: Oberer Teil (001)-Oberfläche, unterer Bereich (101)-Oberfläche des Kristalls. Nach [Mat04].

mit einem Kreis angenähert werden (Abb. 6.10b). Der Radius dieses Kreises wurde zu $r_{\text{Durch}} = 0,32a$ aus den REM-Aufnahmen experimentell bestimmt. Den Radius der überlappenden Luftkugeln $r_{\text{Kugel}}^{\text{REM}}$ erhält man dann aus dem pythagoreischen Satz $r_{\text{Kugel}}^{\text{REM}} = \sqrt{r_{\text{Durch}}^2 + (a/2)^2} = 0,59a$. Die Radien sind in normalisierten Einheiten bezogen auf die Gitterkonstante a der Struktur angegeben, um einen direkten Vergleich mit den Rechnungen aus dem vorangegangenen Kapitel (Abs. 5.2) zu ermöglichen.

Dennoch beobachtet man gewisse Abweichungen der realen Struktur vom idealen Modell aus Abbildung 2.4, S. 12. So ist die Verbindungsfläche zur nächsten Pore nur in erster

Näherung mit einem Kreis zu beschreiben und weist eher einen quadratischen Querschnitt mit stark abgerundeten Ecken auf. Die Auswirkungen dieser geometrischen Modifikationen werden im anschließenden Kapitel eingehender diskutiert.

Die Abbildung 6.10c zeigt ausgedehnte Bereiche der realisierten Luftkugelstruktur mit 12 Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung. Im oberen Bildbereich ist das lithographisch definierte und im unteren das geätzte Quadratgitter abgebildet. Aus der Vogelperspektive erkennt man daher sowohl die (001)- als auch die (100)-Fläche des dreidimensionalen photonischen Kristalls.

Für die Abbildung 6.10d wurde die Kante der Probe vor der Aufweitung unter einem Winkel von 45° auf einer Glasplatte poliert. Dies erlaubt es, neben der (001)- auch die (101)-Fläche des photonischen Kristalls sowohl mit dem Rasterelektronenmikroskop als auch optisch (Abs. 7.2, S. 73) zu charakterisieren. Die hier gezeigten Strukturen sind hochporös. Sie bestehen zu 80% aus Luft.

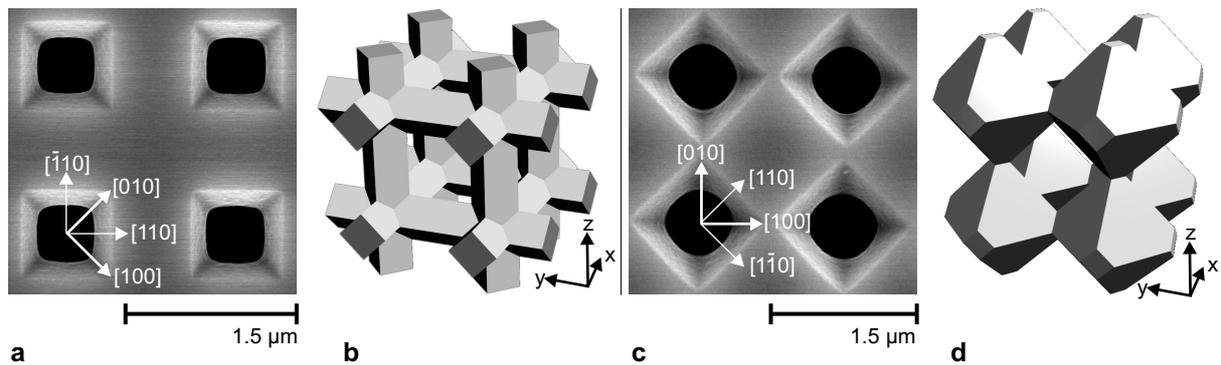


Abbildung 6.11: Anisotrope Aufweitung modulierter Strukturen. a) REM-Aufnahme des lithographisch definierten Quadratgitters: Die Seitenkanten der invertierten Pyramiden (KOH-pits) sind parallel zu den Achsen des Quadratgitters. b) Gerüststruktur. c) REM-Aufnahme des lithographisch definierten Quadratgitters: Die Seitenkanten der invertierten Pyramiden (KOH-pits) sind um 45° gegenüber den Achsen des Quadratgitters verdreht. d) Luftoktaederstruktur.

6.4.2 Anisotrope Aufweitung

Die vielfältigen Möglichkeiten, einkristallines Silizium zu formen und zu strukturieren, beschränken die realisierbaren dreidimensionalen Strukturen aber nicht allein auf die kubisch primitive Anordnung überlappender Luftkugeln. Es sind ebenso Poren mit einem quadratischen Querschnitt und eckiger Modulation möglich, wenn man die Kristallographie des einkristallinen Siliziumsubstrats nutzt. Hierzu eignen sich insbesondere alkalische Lösungen, deren Eigenschaften in Absatz 3.1 vorgestellt wurden und die Silizium anisotrop ätzen.

Quadratische Porenquerschnitte verletzen die bisher als gültig angesehene Rotationssymmetrie der Poren. Der Anordnung der Poren kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Einerseits können die Seitenkanten der lithographisch definierten invertierten Pyramiden (KOH-pits) parallel zu den Achsen des quadratischen Gitters ausgerichtet sein (Typ 1, Abb. 6.11a) und anderenfalls um einen Winkel von 45° gegenüber den Achsen des Quadratgitters gedreht sein (Typ 2, Abb. 6.11c). In beiden Fällen werden die Seitenflächen der invertierten Pyramiden durch die $\{111\}$ -Flächen des Siliziumeinkristalls gebildet. Die KOH-pits des Typ 2-Gitters sind daher nicht gegenüber dem Siliziumsubstrat verdreht. Man kann sich dieses Typ 2-Gitter aus dem ursprünglichen Typ 1-Gitter, der parallel zum Quadratgitter orientierten Seitenkanten, aufgebaut denken, wenn jede zweite Pore lithographisch nicht definiert wurde.

Gerüststruktur

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Gerüststruktur vorgeschlagen. Sie wird aus Stäben entlang der kartesischen Achsen gebildet, die sich in einem Punkt durchdringen (Abb. 6.11b). Die durchgeführten Rechnungen prognostizieren eine vollständige Bandlücke von 5% für das dargestellte Modell (Abs. 5.1.2).

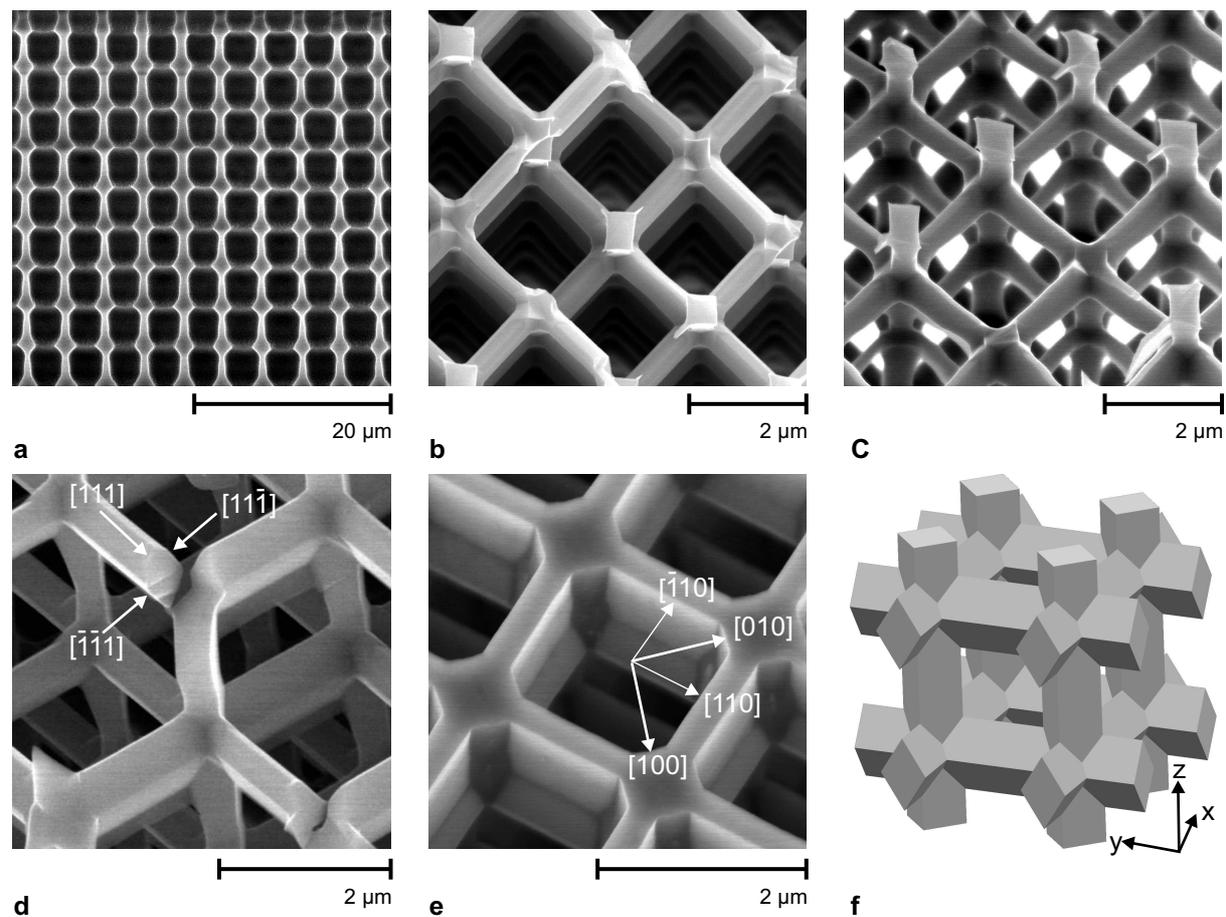


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen der Gerüststruktur. a) Ausgangsmaterial mit schwacher Modulation, aber scharfen Ecken. b) c) d) Rhombischer Querschnitt der Siliziumstäbe in der x,y -Ebene. Deren Oberfläche ist durch die $\{111\}$ -Flächen des Siliziumkristalls gegeben. e) Quadratischer Querschnitt der Siliziumstäbe entlang der z -Richtung. Die Oberfläche ist durch die $\{100\}$ -Flächen des Siliziums gegeben. f) Modifiziertes Modell, das den unterschiedlichen Stabquerschnitten Rechnung trägt.

Für die anisotrope Aufweitung benutzt man Kalilauge (KOH) mit einer Konzentration von $c_{\text{KOH}} = 2 \text{ wt.}\%$. Der bei der Auflösung entstehende Wasserstoff bildet außerhalb der Poren Blasen, die an der Oberfläche des makroporösen Siliziums haften bleiben. Um dem Verstopfen und der resultierenden Inhomogenität der Struktur entgegen zu wirken, setzt man der KOH-Lösung ein Netzmittel zu (Isopropanol, $V_{\text{Isopropanol}} = 1/2V_{\text{KOH}}$, mit $V \dots$ Volumen). Obwohl die Reaktion bei Raumtemperatur und der geringen Konzentration sehr langsam abläuft, ist die Wasserstoffentwicklung aufgrund der sehr großen Oberfläche der porösen Struktur ausgeprägt.

Der Austausch der Reaktionsprodukte und der Kaliumhydroxidlösung erfolgt über Diffusion und basiert daher auf einem Konzentrationsgradienten. Experimentell beobachtet man, dass die geringere Konzentration an der Porenspitze (Tiefe ungefähr $20 \mu\text{m}$) eine geringere Ätzrate und folglich eine inhomogene anisotrope Aufweitung verursacht. Um dies zu vermeiden, wird eine Membran aus makroporösem Silizium hergestellt. Dies erlaubt es,

einen kontinuierlichen Fluss der Kalilauge durch die poröse Struktur und eine homogene Aufweitung zu garantieren. Eine detaillierte Beschreibung der Rückseitenätzung findet sich in Referenz [Mat02].

Die nach einer Ätzzeit von 26 min resultierenden Strukturen sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Die vorgeschlagene Gerüststruktur kann tatsächlich auch experimentell realisiert werden. Die Siliziumstäbe durchdringen einander und der Querschnitt der Stäbe in Wachstumsrichtung (z-Richtung) ist, wie im Modell angenommen, quadratisch (Abb. 6.12). Die Oberflächen werden von den $\{100\}$ -Flächen des Siliziumkristalls gebildet. Betrachtet man jedoch die Struktur genauer, so fällt auf, dass dies nicht auf die Stäbe entlang der x- und y-Richtung des photonischen Kristalls zutrifft, denn diese werden von den $\{111\}$ -Flächen des Siliziumkristalls begrenzt. Sie stehen nicht senkrecht aufeinander, und der resultierende Stab besitzt aufgrund dessen einen rhombischen Querschnitt.

Die unterschiedlichen kristallographischen Richtungen des Siliziumkristalls, welche die Stäbe des photonischen Kristalls begrenzen, erschweren die Herstellung zusätzlich. Die Ätzrate für die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Siliziums liegt zwei Größenordnungen über der für die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen (Abs. 3.1). $\{100\}$ -Flächen sind instabil in alkalischen Lösungen. Folglich musste das Ausgangsmaterial angepasst werden und deutlich geringere Amplituden der Durchmesservariation aufweisen.

Die hier gezeigte Gerüststruktur ist aus Stäben mit einer Seitenlänge s von $s = 0,23a$ aufgebaut. Die Seitenlänge ist ungefähr gleich für alle Stäbe, unabhängig von deren Ausrichtung.

Luftoktaederstruktur

Sind die Seitenkanten der KOH-pits um 45° gegenüber dem quadratischen Gitter verdreht, so ermöglicht die anisotrope Aufweitung modulierter Poren die Luftoktaederstruktur (Abs. 5.1.3). Für das hier gezeigte Experiment, wurde genauso verfahren, wie im vorigen Abschnitt am Beispiel der Gerüststruktur geschildert.

In Analogie zur Gerüststruktur ermöglicht die Kristallographie des Siliziumsubstrats zwar grundsätzlich eine dem Modell ähnliche Struktur, jedoch tritt auch hier eine Symmetriereduktion auf (Abb. 6.13). Die Grenzflächen des geätzten Netzwerkes werden von den $\{111\}$ -Flächen des Siliziumkristalls gebildet. Diese stehen wiederum nicht senkrecht aufeinander und daher auch nicht die Seitenflächen der Luft-Doppelpyramide. Diese Verzerrung bricht die kubische Symmetrie. Zusätzlich beobachtet man parallel zur Wachstumsrichtung dielektrische Stäbe, die die Streuzentren aus Silizium verbinden. Die REM-Untersuchung zeigt gravierende Abweichungen von der beabsichtigten idealen Oktaederstruktur. Ob diese überhaupt erreichbar ist, wird im folgenden Kapitel untersucht.

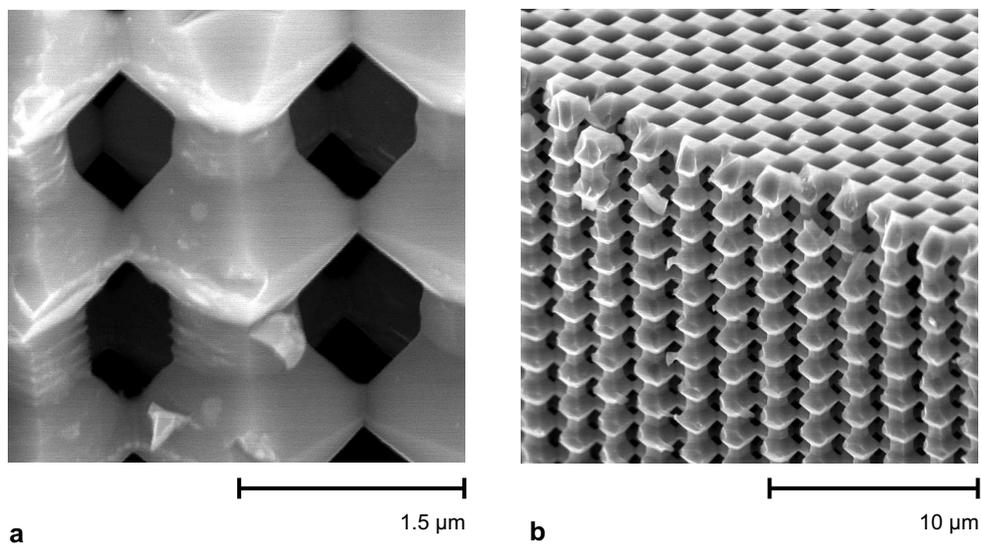


Abbildung 6.13: a,b) REM-Aufnahmen von aufgeweitetem makroporösen Silizium mit lithographisch aufgeprägtem Typ 2-Gitter (Die Seitenkanten des Quadratgitters sind um 45° gegenüber den Seitenkanten der KOH-pits geneigt).

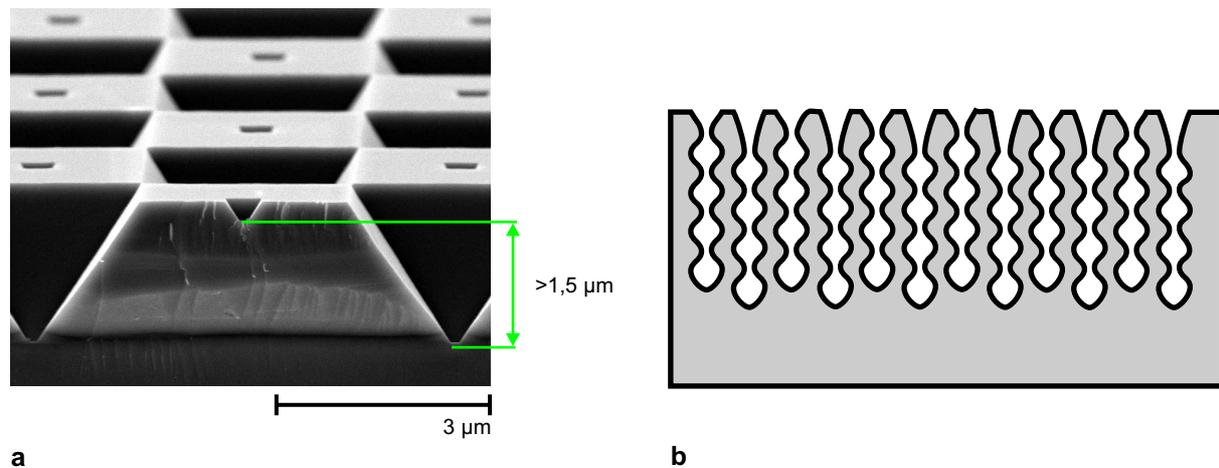


Abbildung 6.14: a) REM-Aufnahme eines Siliziumwafers, dessen Oberfläche mit zwei Sets von KOH-pits vorstrukturiert wurde. b) Schematische Darstellung der angestrebten Porenstruktur.

6.5 Hierarchisch vorstrukturierte Substrate

Im vorangegangenen Kapitel wurde, neben den soeben diskutierten einfach kubischen photonischen Kristallen, auch eine invertierte Diamantstruktur vorgestellt (Abs. 5.2). Sie basiert auf der Idee, durch eine unterschiedliche Größe der KOH-pits lokal variierende Anfangsbedingungen zu erzeugen. Dies könnte einen Versatz in der Ausgangshöhe der Poren generieren. Eine periodische Modulation des Ätzstromes sollte es erlauben, in benachbarten Poren die minimalen und maximalen Durchmesser aufeinander abzustimmen und um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander zu verschieben.

Abbildung 6.14a zeigt die erstmalige Realisierung von unterschiedlich großen KOH-pits auf einem Siliziumwafer, die mit der in Abschnitt 3.1 skizzierten Methode, kombiniert mit einer modifizierten Photomaske, gefertigt wurden. Die Gitterkonstante beträgt $a = 6 \mu\text{m}$ und der Abstand der kleinen zu den großen invertierten Pyramiden genau $3 \mu\text{m}$. Die Kantenlänge der großen KOH-pits beträgt ebenfalls $3 \mu\text{m}$. Es wurden zwei Felder mit (10 mm mal 5 mm Kantenlänge) definiert. Im ersten ist die Kante der kleinen KOH-pits $0,5 \mu\text{m}$ lang und im zweiten $0,7 \mu\text{m}$. Der Höhenunterschied zwischen den Spitzen der unterschiedlichen KOH-pits ist größer als $1,5 \mu\text{m}$. Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Siliziumsubstrat. In den hier vorgestellten Experimenten wurden Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $1 \Omega\text{cm}$ verwendet. Ein stabiles Porenwachstum wird mit dieser Dotierung nur für Gitterkonstanten von $1,5 \mu\text{m}$ bis $2,5 \mu\text{m}$ beobachtet [Leh02]. Deswegen ist ein Porenabstand von $3 \mu\text{m}$ zwar sehr groß, aber notwendig, um einen so deutlichen Höhenunterschied zwischen den Ausgangspunkten zu gewährleisten.

6.5.1 Gerade Poren

Betrachtet man die enormen Größenunterschiede der invertierten Pyramiden (Abb. 6.14a), so erscheint es als sehr fraglich, ob diese Idee überhaupt umsetzbar ist. Grundvorausset-

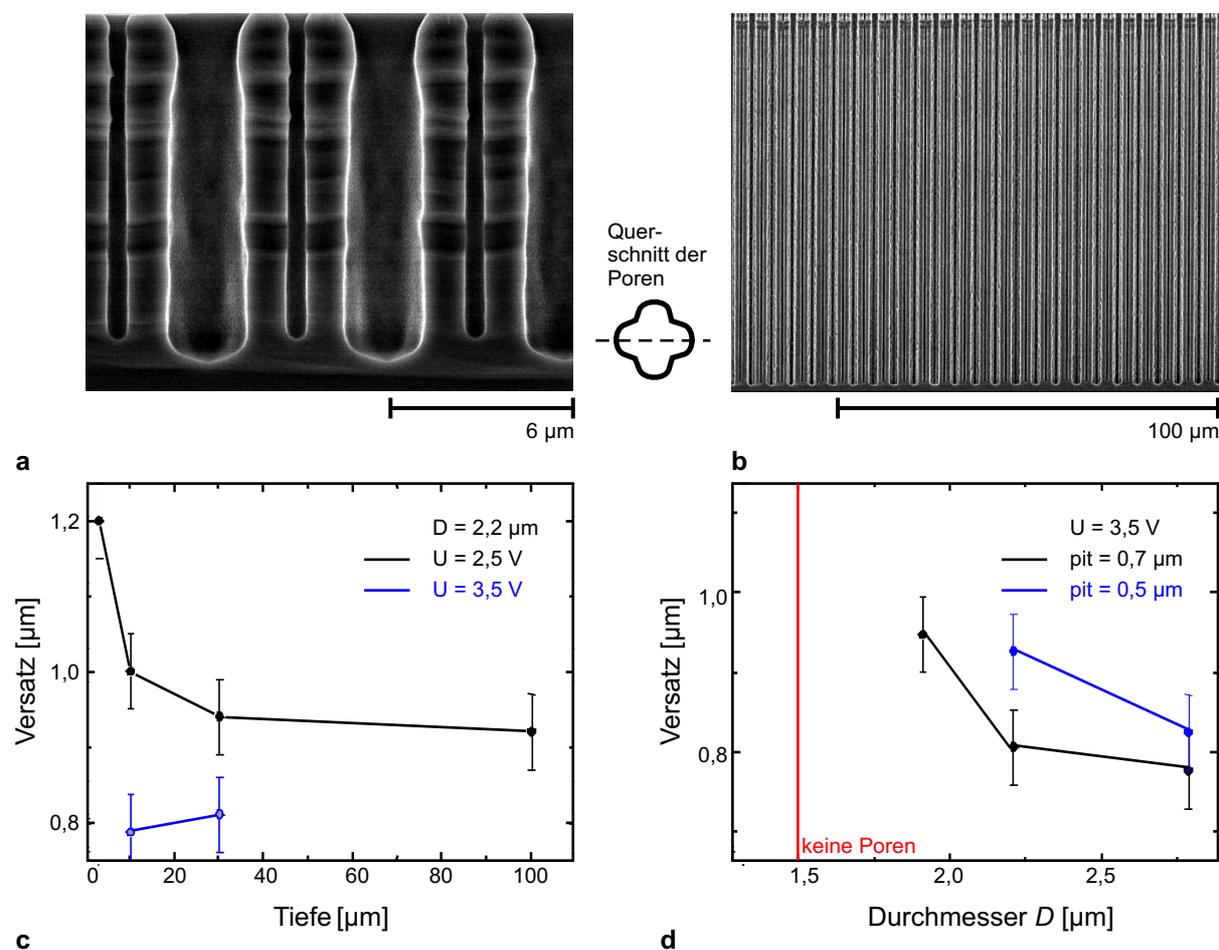


Abbildung 6.15: REM-Aufnahmen von geraden Poren mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen. a) Stabiler Versatz in der Höhe nach 10 µm. Die schematische Darstellung zeigt den Querschnitt der Poren, der erheblich vom kreisförmigen abweicht. Dies ist bedingt durch die hohe Dotierung und die dazu relativ große Gitterkonstante der vorstrukturierten KOH-pits. b) Stabiler Versatz in der Höhe nach 100 µm. c) Abhängigkeit der Höhe des Versatzes von der Tiefe bei unterschiedlichen angelegten konstanten Spannungen. d) Abhängigkeit der Höhe des Versatzes vom gewählten Durchmesser, bei unterschiedlichen Größen der KOH-pits.

zung ist die hohe Dotierung, denn nur sie erlaubt eine starke Krümmung der Raumladungszone und den generierten Ladungsträgern bis zu Porenspitze der kleinen KOH-pits vorzudringen. In Experimenten mit Substraten eines spezifischen Widerstandes von $5 \Omega cm$ konnte keine Porenbildung an den kleinen KOH-pits beobachtet werden. Für Substrate der hohen Dotierung (spez. Widerstand $1 \Omega cm$) wachsen die Poren stabil (Abb. 6.15a,b; Parameter: $c_{HF} = 5\%$, $T = 8^\circ C$, $U = 3,5 V$ und $D_{theorie} = 2,2 \mu m$). Wertet man für unterschiedlich tiefe Poren den finalen Höhenunterschied aus, so zeigt sich, dass dieser ab 10 µm Tiefe konstant ist. Dies bestätigt, dass die Ätzgeschwindigkeit nur von Konzentration und Temperatur der Flusssäure abhängen und gleich lange Poren, auch unabhängig vom Durchmesser, gleich schnell wachsen. Weiterhin beobachtet man eine starke Abhängigkeit des resultierenden Höhenunterschieds von den weiteren Wachstumsbedingungen:

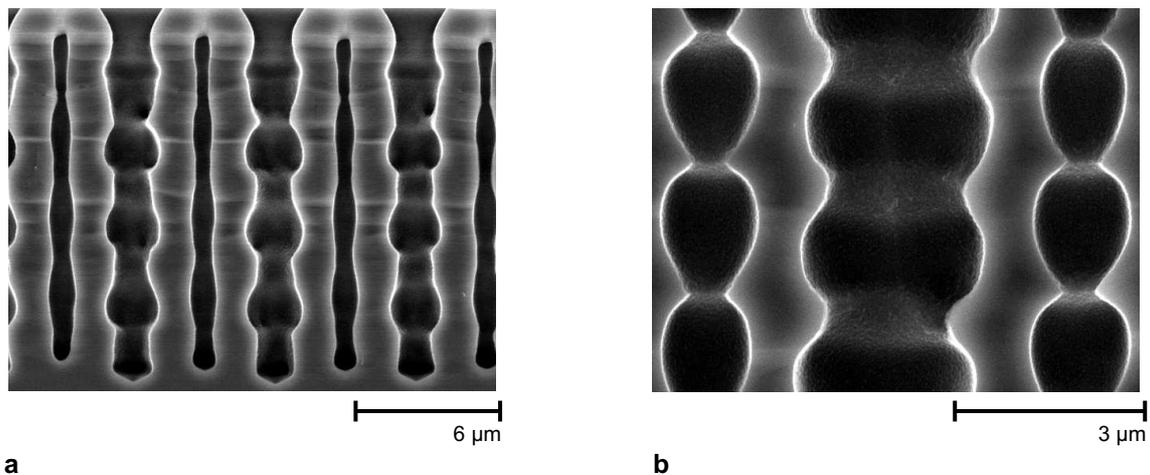


Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen modulierter Poren mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen. a) Strommodulierte Probe. b) Strom- und spannungsmodulierte Probe.

- Je kleiner der eingestellte Durchmesser, umso größer ist der Versatz.
- Je kürzer die Seitenkante des kleinen KOH-pits, umso größer der Versatz.
- Je höher die angelegte Spannung, umso kleiner ist der Versatz.

Man kann aus diesen Daten eine minimal notwendige Spannung sowie einen minimalen Durchmesser ableiten, die noch ein Wachstum aller Poren gestatten: $U_{\text{minimal}} \approx 2,3 \text{ V}$, $D_{\text{minimal}} \approx 1,9 \mu\text{m}$. Die große Abhängigkeit von den strukturellen Ätzparametern eröffnet die Möglichkeit, während der Ätzung den Versatz zu variieren.

Betrachtet man die Auswirkungen der unterschiedlichen KOH-pits auf die Porenstruktur, so fällt auf, dass die aus den großen KOH-pits hervorgehenden Poren auch einen deutlich größeren Porendurchmesser aufweisen ($D_{\text{gross}} = 3,5 \mu\text{m}$, $D_{\text{klein}} = 0,9 \mu\text{m}$). Der mittlere Durchmesser beträgt die beabsichtigten $2,2 \mu\text{m}$. Aufgrund der hohen Dotierung tendieren insbesondere die Poren mit sehr großem Durchmesser dazu, sich zu teilen. Der Querschnitt ist daher nicht kreisrund, sondern sternförmig. Ein großer KOH-pit legt a priori einen großen Einfangquerschnitt für die ankommenden Ladungsträger fest. Das Verhältnis der Kantenlängen l_{gr} von großem zu kleinem KOH-pit l_{kl} beträgt in dem hier betrachteten Experiment mit stabilem Versatz $l_{\text{gr}} : l_{\text{kl}} = 3 : 0,7 \approx 4 : 1$ und entspricht damit dem Verhältnis der resultierenden Durchmesser.

Im folgenden wird das Wachstum modulierter Poren ausgehend von unterschiedlichen KOH-pits beschrieben.

6.5.2 Modulierte Poren

Die bisher beobachteten Effekte treten ebenso bei modulierten Poren auf. So bestimmt auch hier die Größe des Querschnitts den nachfolgenden Porendurchmesser. Die strommodulierte Probe (Abb. 6.16a) zeigt eine starke Variation des Durchmessers der großen Poren, aber nur eine schwache für die kleinen (Parameter: $U = 2,5 \text{ V}$, $c_{\text{HF}} = 5\%$,

$T = 8^\circ\text{C}$, Stromprofil ähnlich dem aus Abb. 6.2a). Die zunehmende Amplitude der Modulation bei der kleinen Pore deutet darauf hin, dass noch keine stabilen Verhältnisse erreicht sind.

Kombiniert man Strom- und Spannungsmodulation, so kann auch in der kleinen Pore eine starke Amplitude der Durchmessermodulation erzielt werden (Abb. 6.16b).

Eine zukünftige detailliertere Untersuchung wird zeigen, inwieweit eine Modifikation der Ausgangslage der Poren ihr weiteres Wachstum bestimmt. Bisher kann man zusammenfassend sagen, dass sich mit unterschiedlich großen KOH-pits allein keine invertierte Diamantstruktur realisieren lassen wird. Sie eröffnen jedoch die Möglichkeit, makroporöses Silizium gezielt, mit unterschiedlichen Porendurchmessern zu fertigen und das Spektrum der zugänglichen zwei- und dreidimensionalen Strukturen erheblich zu erweitern. So kann über ein neues Design für Monomode-Wellenleiter, Kavitäten und ähnliches nachgedacht werden, um kontrolliert deren optische Eigenschaften zu modifizieren. Wesentlich ist, dass das stabile Verhältnis der Porendurchmesser, welches sich während des Ätzens einstellt, durch die Ausgangsgröße der KOH-pits bestimmt wird. Darüber hinaus gilt, dass alle Poren unabhängig vom Durchmesser gleich schnell wachsen. Verglichen mit den vom Durchmesser abhängenden Ätzraten beim Trockenätzen, kann dies ein Vorteil sein. Auch im Hinblick auf Durchmesserschwankungen und Unordnungseffekte in den zwei- und dreidimensionalen Porenstrukturen muss die Größe der KOH-pits beachtet werden, denn sie beeinflusst anschließend die Porosität der Poren.

6.6 Selbstordnungseffekte

Im vorigen Abschnitt wurde die Auswirkung unterschiedlicher Anfangsbedingungen auf das Porenwachstum untersucht. Hauptsächliches Ziel war es, das Spektrum realisierbarer Strukturen zu vergrößern, um mit makroporösem Silizium neue photonische Kristallstrukturen herzustellen. Eine Einschränkung dieses Materialsystems ist, dass sich in Poren gleicher Tiefe immer die gleiche Porosität und somit der gleiche Durchmesser einstellt. Dieser Abschnitt stellt eine weitere Möglichkeit vor, diese Limitierung zu überwinden. Fluktuationen und kleine Inhomogenitäten können unterschiedliche Porenformen in gleicher Tiefe initiieren und verdeutlichen darüber hinaus die Wechselwirkung der Poren untereinander.

Im Abschnitt 6.3 wurde gezeigt, dass eine große Amplitude der Durchmessermodulation möglich ist, wenn man die Raumladungszone (RLZ) an das aktuelle Ladungsträgerangebot anpasst und Ätzstrom sowie Spannung gleichzeitig moduliert und aufeinander abstimmt. Die Spannungsmodulation und insbesondere die Phase hoher Spannung sind elementar für dieses Resultat, denn der Prozess basiert auch auf der Generierung von Ladungsträgern über Tunnelprozesse. Somit ist es nicht verwunderlich, dass bei konstanter kleiner oder schwach modulierter Spannung ($U_{\text{max}} \approx 3\text{ V}$, U_{max} maximal anliegende Spannung) keine starke Modulation auftritt.

Reduziert man jedoch die Spannung auf ungefähr $U_{\text{max}} = 4\text{ V}$ und verkürzt die Phase der Hochspannung, so erlaubt dieser Bereich zwischen den typischen Parametern für starke und schwache Modulation unter Umständen das gleichzeitige Auftreten beider Regimes

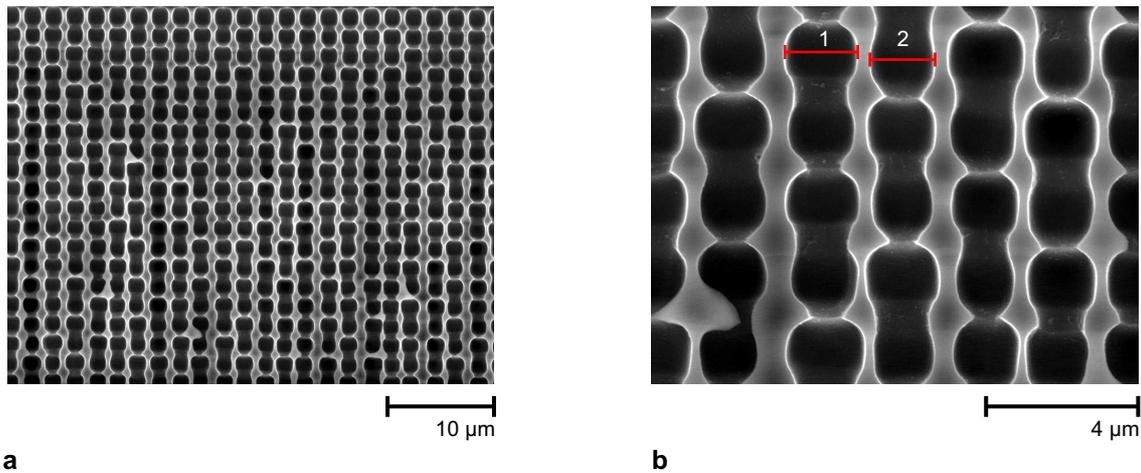


Abbildung 6.17: REM-Aufnahmen einer Probe geätzt mit Strom- und Spannungsmodulation und identischen Anfangsbedingungen. a) Seitenansicht. b) Vergrößerung.

(Abb. 6.17, Parameter: $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 8^\circ\text{C}$, $U_{\text{max}} = 4\text{ V}$, I/U-Profil ansonsten wie in Abb. 6.6). Werden noch in der ersten Modulation überall Durchbrüche geätzt und treten folglich starke Variationen des Durchmessers mit scharfen Ecken auf, so ist dies für die zweite Periode schon nicht mehr der Fall. Vereinzelt treten kleine Fluktuationen zum Beispiel des Porendurchmessers auf und verdeutlichen die Instabilität der Verhältnisse, denn plötzlich werden an manchen Stellen die Durchbrüche und scharfen Ecken nicht mehr erzeugt. Diese Poren scheinen gerade zu wachsen, um dafür in der darauf folgenden Periode wieder scharfe Ecken aufzuweisen.

Betrachtet man beispielsweise die Poren 1 und 2 in Abbildung 6.17b, so beträgt der maximale Durchmesser der ersten Periode von Pore 1 $D_{\text{max},1} = 1,91\ \mu\text{m}$ und von Pore 2 $D_{\text{max},2} = 1,71\ \mu\text{m}$. Dieser geometrische Unterschied beeinflusst die Raumladungszone. In Pore 1 ist der Porenboden rund und die Fokussierungswirkung der RLZ genügt nicht, um eine Spitze zu erzeugen und *die kleine Pore* zu ätzen (vgl. Abb. 6.6a(2)). Im Gegensatz dazu ist dies in Pore 2 möglich. In der anschließenden Aufweitungphase konsumiert Pore 1 anfänglich mehr Ladungsträger als Pore 2 aufgrund des runden und ausgedehnten Porenbodens. Daher sinkt die Flusssäurekonzentration gegenüber der in Pore 2. Folglich nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit ab, so dass Pore 1 zurückbleibt. Der Ätzstrom fließt nun überwiegend über Pore 2 und weitet diese stark auf, so dass sich die geometrischen Verhältnisse umkehren und der Durchmesser von Pore 2 größer als der von Pore 1 wird. Nun wiederholt sich das skizzierte Szenario mit vertauschten Poren. Die beobachtete Wechselwirkung zwischen den Poren führt zu einem schaltähnlichen Verhalten. So wird alle zwei Perioden ein Durchbruch geätzt, und es werden daher scharfe Ecken realisiert. Man muss bei der Auswertung des Experiments beachten, dass jede Pore des Quadratgitters vier nächste Nachbarn und weitere vier übernächste Nachbarn besitzt. Die Wechselwirkung erstreckt sich daher nicht ausschließlich auf die linke und rechte Pore, die man im REM-Bild sehen kann sondern auch auf die vor und hinter der Bildebene liegenden. Dies mag vermeintliche Abweichungen von dem einfachen vorgestellten Modell erklären, die in Abbildung 6.17a auftreten.

Zylindrische Makroporen in n-dotiertem Silizium werden in einem stationären Prozess geätzt. Diese Bedingungen sind sehr stabil und öffnen ein breites Prozessfenster, um sehr homogene und perfekte Makroporen auf großen Bereichen mit variabler Porosität herzustellen. Die wesentlichen Eigenschaften geordneter Makroporen wie die identische Länge aller Poren sowie deren identische Durchmesser garantieren einen sich selbst stabilisierenden Herstellungsprozess.

Das Wesen der Selbststabilisierung, als eine Wechselwirkung der Poren untereinander, zeigt sich besonders in dem soeben vorgestellten Experiment. Sie entwickelt sich in einem Zusammenspiel aus Raumladungszone, Ladungsträgerverbrauch und Flusssäure. Die individuelle Raumladungszone der Pore bestimmt das Ladungsträgerangebot am jeweiligen Porenboden und steht in einem ständigen Wechselspiel zum dortigen Ladungsträgerverbrauch.

6.7 Zusammenfassung der Herstellung

Der vorangegangene Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung komplexer dreidimensionaler Strukturen aus makroporösem Silizium. Seit ungefähr einem Jahrzehnt war bekannt, dass man die Freiheit, die ein n-dotiertes Substrat bietet, zur gezielten Modulation des Porendurchmessers benutzen kann. Es stellte sich in den Jahren heraus, dass von leichten Modulationen mit sinus- oder ratschenförmiger Modulation [Mül00, Mat03, Sch01b] abgesehen, keine anderen Formen möglich sind.

Mit der gezeigten Anpassung der Raumladungszone an das aktuelle Ladungsträgerangebot durch eine Ätzung mit modulierter Spannung und moduliertem Strom, konnten neue Porenformen hergestellt werden. Mittels isotroper oder anisotroper Aufweitung wurden dreidimensionale photonische Kristalle gefertigt, die eine vollständige Bandlücke aufweisen können. Eine optische Charakterisierung der Kristalle folgt im kommenden Kapitel.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeit von Prather und Mitarbeitern hingewiesen. Sie versuchen mit reaktivem isotropen Ionenätzen, kombiniert mit dem Boschprozess, Luftkugeln in Silizium herzustellen. Bislang wurde eine Gitterkonstante verwirklicht und keine Messung präsentiert [Ven04].

7. Optische Eigenschaften 3D photonischer Kristalle

Dieses Kapitel widmet sich der optischen Charakterisierung der dreidimensionalen photonischen Kristalle. Ein wesentliches Augenmerk wird auf die Messung der Unordnung und die Abweichungen vom idealen Modell gelegt, um zukünftig weiterführende Experimente mit diesen Strukturen zu ermöglichen.

7.1 Vorbetrachtungen

Zur optischen Charakterisierung wurde das in Abschnitt 4.2 vorgestellte Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) benutzt. Das angeschlossene Mikroskop erlaubt es, Probenbereiche einer Fläche von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ zu beleuchten. Mit diesem Gerät sind sowohl Transmissions- wie auch Reflexionsmessungen an der Probe möglich. Beide Techniken können zur Charakterisierung des photonischen Kristalls herangezogen werden, denn innerhalb einer photonischen Bandlücke ist die Lichtausbreitung unmöglich. Die Transmission dieses Frequenzbereiches verschwindet und wird total reflektiert, so dass die Reflexion maximal ist.

Allerdings kann man für zwei- und dreidimensionale photonische Kristalle umgekehrt nicht schließen, dass jeder Bereich totaler Reflexion oder verschwindender Transmission zu einer photonischen Bandlücke gehört. Es existieren ebenso photonische Bänder, an die von außen nicht mit ebenen Wellen angekoppelt werden kann [Sak95a]. Dieses Verhalten führt ebenfalls zur Totalreflexion der einfallenden Lichtwellen und dazu, dass die Transmission in diesem Spektralbereich verschwindet. Ursächlich kann man dieses Verhalten auf die asymmetrische Feldverteilung der Blochmoden zurückführen: Während von außen eine ebene Welle auf den photonischen Kristall trifft, deren Feldstärke innerhalb der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung überall gleich ist, führen asymmetrische Blochmoden zu einer Variation der Feldstärke in dieser Ebene - das Feld variiert in der gleichen Ebene lokal und ist positiv sowie negativ. Eine von außen auftreffende ebene Welle kann dieses asymmetrische Wellenfeld nicht anregen.

Weiterhin muss man beachten, dass an der Grenzfläche photonischer Kristall/Luft Beugung auftreten kann. Die Bedingung für die Entstehung eines gebeugten Strahls im Außenraum des photonischen Kristalls ist, dass die sichtbare Strukturierung der Oberfläche desselben mit einer Periodenlänge b der Streuzentren größer oder gleich der Vakuumwellenlänge λ des Lichts sein muss [Sak95b]. Typischerweise werden Gitterkonstanten von $1,5 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ verwendet, so dass Beugungseffekte erst ab Wellenlängen von $1,5 \mu\text{m}$ zu

erwarten sind. Die optischen Eigenschaften wurden jedoch im mittleren Infrarotbereich von $10\ \mu\text{m}$ bis $3\ \mu\text{m}$ Wellenlänge untersucht.

Transmissions- und Reflexionsmessungen ermitteln die Projektion der Bandstruktur, wobei zusätzlich die Asymmetrie der Bänder berücksichtigt werden muss. Während die Reflexionsmessung durch eine geringe Eindringtiefe von wenigen Gitterperioden charakterisiert ist – die Abschwächung innerhalb der Bandlücke beträgt ungefähr 10 Dezibel pro Porenreihe [Sch01c] – misst die Transmission den ganzen Kristall. Diese Messung erfordert aber Stege mit wenigen Gitterkonstanten (maximal 50), da ansonsten die Streuung keine messbare Transmission zulässt. Experimentell lässt sich dies am einfachsten in Wachstumsrichtung realisieren, indem man die Ätzung nach wenigen Gitterkonstanten abbricht. Eine nachträgliche laterale Strukturierung wurde von Ottow bei Infineon entwickelt [Ott96] und wurde auf beeindruckende Weise für die Untersuchung an zweidimensionalen Strukturen benutzt [Bir00].

7.2 Überlappende Luftkugeln

Die Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop ergab, dass die mittels eines weiterentwickelten Ätzprozesses hergestellten und anschließend isotrop aufgeweiteten Proben sehr nahe an die gewünschte Struktur aus überlappenden Luftkugeln heranreichen (Abb. 6.10). Aus den REM-Aufnahmen wurde ein Kugelradius von $r_{\text{Kugel}}^{\text{REM}} = 0,59a$ ermittelt. Die zugehörige Bandstruktur (Abb. 7.1c) zeigt, dass sich eine vollständige Bandlücke zwischen Band 5 und 6 öffnet. Diese wird durch die Hochsymmetriepunkte X und M begrenzt und kann experimentell durch eine Lichtausbreitung entlang der Richtungen ΓX beziehungsweise ΓM nachgeprüft werden.

Aufgrund der kubischen Symmetrie dieses dreidimensionalen photonischen Kristalls gibt es für die ΓX -Richtung drei Realisierungsmöglichkeiten: Entlang der Wachstumsrichtung, die $[001]$ -Richtung des photonischen Kristalls sowie senkrecht dazu die $[100]$ - und $[010]$ -Richtungen. Letztere sind, aufgrund des in der Ebene lithographisch definierten Quadratgitters, äquivalent.

Die gemessenen Spektren für eine Lichtausbreitung entlang der ΓX -Richtung sind in Abbildung 7.1a zusammengefasst. Aus der Bandstrukturrechnung, welcher der experimentell ermittelte Kugelradius zugrunde liegt, können die spektralen Bereiche, für die eine Totalreflexion erwartet wird, abgelesen werden (graue Balken in Abb. 7.1a). Diese stimmen mit den drei aufgenommenen Spektren sehr gut überein. Der erste Bereich von ungefähr $4,7\ \mu\text{m}$ bis $6\ \mu\text{m}$ Wellenlänge wird als Stopband bezeichnet, und stellt eine Bandlücke nur für die Lichtausbreitung in dieser Raumrichtung dar (vgl. Bandstruktur Abb. 7.1c). Ein zweites Stopband erstreckt sich von $2,9\ \mu\text{m}$ bis $3,4\ \mu\text{m}$ Wellenlänge. Der Frequenzbereich von $3,1\ \mu\text{m}$ bis $3,4\ \mu\text{m}$ dieses zweiten Stopbandes überlappt mit denen aller anderen Raumrichtungen und bildet die vollständige Bandlücke.

Entlang der $[001]$ -Richtung des photonischen Kristalls – der Wachstumsrichtung der Poren – durchläuft die einfallende Lichtwelle einen endlichen photonischen Kristall und wird an der oberen und unteren Grenzfläche desselben mehrfach reflektiert. Die Interferenz

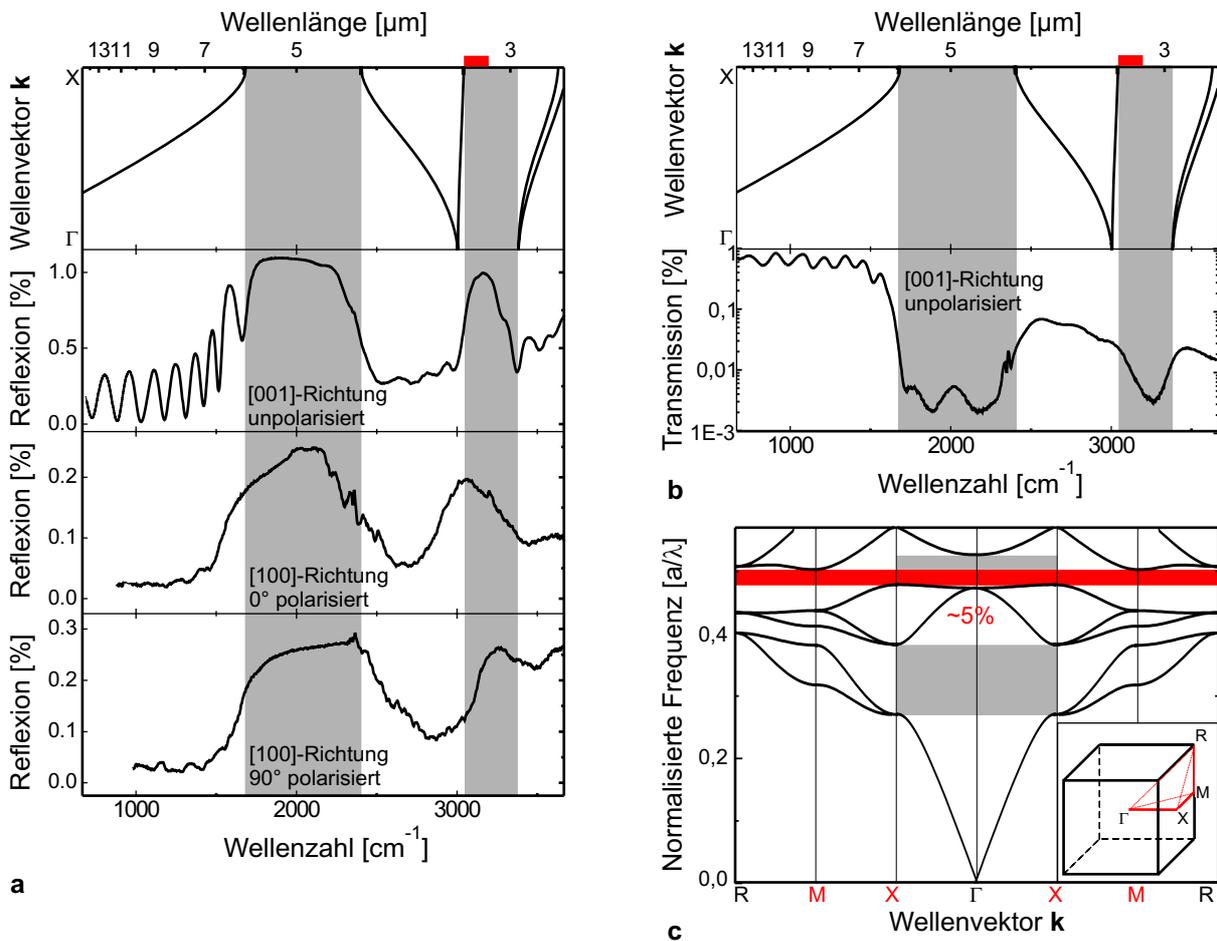


Abbildung 7.1: Optische Charakterisierung der Luftkugelstruktur entlang der ΓX -Richtung (Probe aus Abb. 6.10, S. 58). Rot markiert sind die Bereiche der vollständigen Bandlücke, sowie die Hochsymmetriepunkte, die sie begrenzen. a) Bandstruktur entlang der Richtung ΓX des photonischen Kristalls (Parameter $r = 0,59a$, wie experimentell ermittelt S. 58, $n_{\text{Si}} = 3,4$). Reflexionsmessungen entlang der zwei unterschiedlichen ΓX -Richtungen im Kristall ([001]- und [100]-Richtung). Der rote Balken kennzeichnet den Frequenzbereich der vollständigen Bandlücke. b) Bandstruktur entlang der Richtung ΓX des photonischen Kristalls (Parameter wie bei a)) Transmissionsmessung entlang der [001]-Richtung. Nach [Mat04]. c) Wiederholung der Bandstruktur aus Abb. 2.3.

mit dem transmittierten Strahl führt zu den bekannten Fabry-Perot-Oszillationen, deren Existenz und Amplitude ein Indikator für die Qualität des photonischen Kristalls sind. Man beobachtet starke Oszillationen im dielektrischen Band unterhalb des ersten Stopbandes und schwache Oszillationen für das Luftband zwischen den Stopbändern. Die Reflexion nimmt im zweiten Stopband einen Wert von 99,5% an (bei $\lambda = 3158 \mu\text{m}$). Die optisch untersuchte und im Mikroskop bestimmte Fläche besaß eine Ausdehnung von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

Senkrecht zur Wachstumsrichtung der Poren wurde die Bruchkante des photonischen Kristalls gemessen. Hierbei ist die vermessbare Fläche einerseits durch die Tiefe des photonischen Kristalls und andererseits durch die Qualität der Bruchkante eingeschränkt und

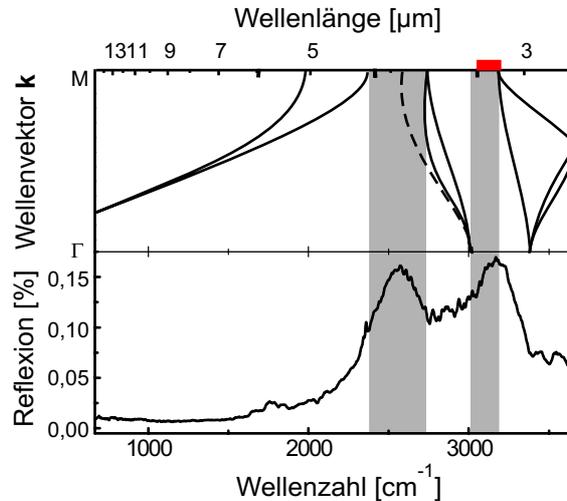


Abbildung 7.2: Optische Charakterisierung der kubisch primitiven Struktur aus überlappenden Luftkugeln entlang der ΓM -Richtung (Probe aus Abb. 6.10, S. 58). Rot markiert sind die Bereiche der vollständigen Bandlücke. Für die Bandstrukturrechnungen wurde ebenfalls ein Kugelradius von $r_{\text{Kugel}} = 0,59a$ angenommen. Gestrichelt dargestellt ist das dritte Band mit asymmetrischer Feldverteilung, das mit ebenen Wellen von außen nicht angeregt werden kann. Nach [Mat04].

betrug im Experiment $15 \times 100 \mu\text{m}$. Dies limitiert folglich das Signal-Rausch-Verhältnis und die Qualität der Messung. Führt man eine polarisationsabhängige Messung entlang der $[100]$ -Richtung des photonischen Kristalls durch, so erhält man genaue Informationen über die strukturelle Verteilung des Dielektrikums. Die Spektren zeigen, dass die spektrale Lage sowie die Breite der Bereiche hoher Reflektivität unabhängig von Polarisation und Beobachtungsrichtung nahezu übereinstimmen und somit eine angenähert kubische Struktur geätzt wurde. Die Messung bei einer Polarisation von 0° (\vec{H} schwingt in Wachstumsrichtung) ist leicht zu längeren Wellenlängen verschoben. Weil diese beiden Messungen in $[100]$ -Richtung an einem praktisch halbusendlichen photonischen Kristall aufgenommen wurden, können keine Fabry-Perot-Resonanzen beobachtet werden.

Zusätzlich, zu den gezeigten Reflexionsspektren, wurde entlang der $[001]$ -Richtung des photonischen Kristalls die Transmission gemessen und ein Lufthintergrund als Referenzspektrum verwendet (Abb. 7.1c). Diese Messung bestätigt die gute Übereinstimmung zwischen der experimentell realisierten Struktur und der Bandstruktur und zeigt für den tiefen Frequenzbereich die bereits oben erwähnten Fabry-Perot-Oszillationen. Darüber hinaus wird deutlich, dass der photonische Kristall für Frequenzbereiche, die sich außerhalb der Stopbänder befinden, die Transmission von Licht zulässt. Dennoch sind Streuverluste erkennbar.

Die bisherigen Experimente bestätigen die optischen Eigenschaften entlang der ΓX -Richtung des photonischen Kristalls. In Abschnitt 6.4.1 wurde auch die (101) -Oberfläche des photonischen Kristalls gezeigt. Die Reflektion an dieser Oberfläche zeigt insbesondere den Bereich der oberen Kante der vollständigen Bandlücke entlang der ΓM -Richtung. Abbildung 7.2 zeigt die Bandstrukturrechnung für diese Richtung und die zugehörige

Reflexionsmessung. Es treten ebenfalls zwei Stopbänder auf, die mit den experimentell bestimmten Frequenzbereichen erhöhter Reflektion übereinstimmen. Das erste Stopband ist aufgrund des antisymmetrischen dritten Bandes (gestrichelt) gegenüber der Rechnung verbreitert. Das zweite Stopband überlappt mit der theoretisch prognostizierten vollständigen Bandlücke. Auch bei dieser Messung gilt, dass die optischen Eigenschaften nur auf einer extrem kleinen Fläche bestimmt werden konnten und deswegen die Qualität der Messung eingeschränkt ist. Obwohl die Spektren an einem endlichen photonischen Kristall aufgenommen wurden, treten keine Fabry-Perot-Oszillationen auf, weil die beiden Grenzflächen nicht parallel zueinander, sondern um 45° gegeneinander verkippt sind.

Die gezeigten Reflexionsspektren entlang der drei unabhängigen Raumrichtungen und die vernachlässigbare Polarisationsabhängigkeit bestätigen, dass eine Struktur einfach kubisch angeordneter und überlappender Luftkugeln realisiert wurde. Gemäß den theoretischen Rechnungen (Abs. 5.1.1) wird für den verwirklichten Radius der Kugeln $r_{\text{Kugel}} = 0,59a$ eine vollständige Bandlücke mit einer Breite von 4% vorhergesagt. Es sei darauf hingewiesen, dass der Nachweis einer vollständigen Bandlücke mit den hier vorgestellten Methoden nicht zu führen ist. Die gute Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen legt jedoch nahe, dass weiterführende Experimente, die auf den optischen Eigenschaften beruhen, vielversprechende Resultate liefern könnten. Hierzu müssen jedoch die Bandkanten deutlich steiler und die Transmission in Frequenzbereichen außerhalb der vollständigen Bandlücke stark erhöht werden. Im weiteren Verlauf wird daher auf die Unordnung bei dreidimensionalen photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium eingegangen werden, die zu den beobachteten Streuverlusten führt.

7.3 Gerüststruktur

In Abschnitt 6.4.2 wurde eine erstmalig gefertigte Gerüststruktur aus dielektrischen Stäben vorgestellt. Im ursprünglichen theoretischen Modell der Struktur wurden Stäbe mit identischem quadratischem Querschnitt entlang aller kartesischen Achsen angenommen (Abs. 5.1.2). Die Charakterisierung mit dem REM ergab indes, dass Stäbe mit quadratischem Querschnitt nur entlang der Wachstumsrichtung der Poren ([001]-Richtung) realisiert wurden. Innerhalb der xy-Ebene weisen die Stäbe einen rhombischen Querschnitt auf, da die Oberflächen von den $\{111\}$ -Flächen des Siliziumkristalls gebildet werden. Die daraus resultierende Symmetriereduktion von kubisch zu tetragonal beeinflusst die optischen Eigenschaften (Abb. 7.3). So reduziert sich die Breite der vollständigen Bandlücke von 5% auf 2%. Darüber hinaus schrumpft auch der Bereich der Stabbreiten s von $\pm 30\%$ auf nur noch $\pm 6\%$, um noch eine vollständige Bandlücke zu öffnen.

Der rhombische Querschnitt der Siliziumstäbe könnte auch als eine Verstreckung entlang der z-Richtung oder Wachstumsrichtung angesehen werden. Somit wäre dann auch die resultierende tetragonale Struktur entlang ihrer z-Achse verstreckt. Es erscheint daher nahe liegend, durch ein Stauchen des Kristalls entlang dieser Richtung die Bandlücke wieder zu vergrößern. Die Rechnung belegt jedoch, dass dies ihre Breite nicht signifikant erhöht (Abb. 7.3c). Die vollständige Bandlücke wird geschlossen, sobald die Gitterkonstante 2%

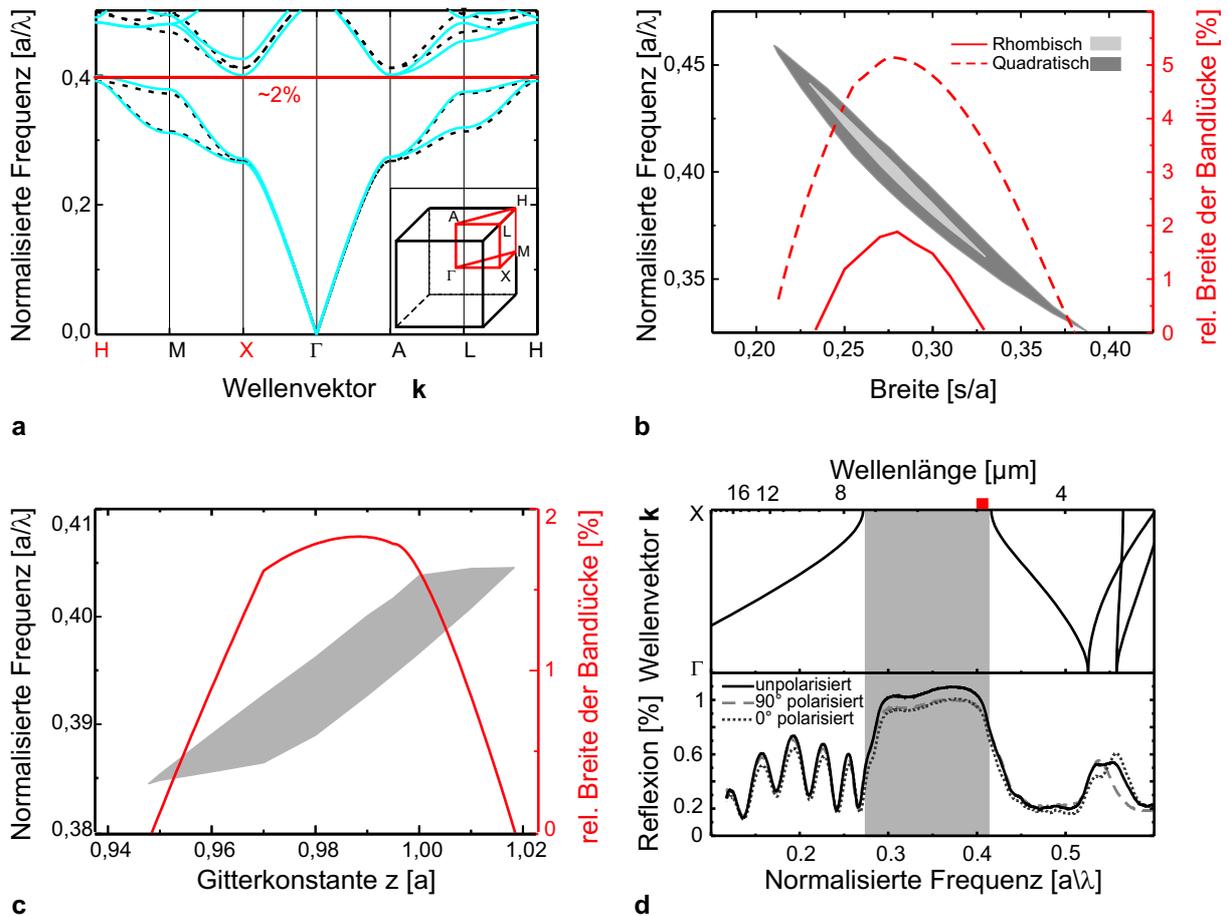


Abbildung 7.3: Theoretische und optische Charakterisierung der Gerüststruktur (Abb. 6.12, S. 61). Gestrichelt ist immer die ursprüngliche einfach kubische Gerüststruktur gezeichnet (alle Stäbe mit quadratischem Querschnitt). a) Modifizierte Bandstruktur der tetragonalen Struktur aus quadratischen Stäben entlang der z-Richtung und rhombischen (Winkel: $\alpha = 109^\circ$, $\beta = 71^\circ$) entlang der x- und y-Richtung. Alle Stäbe weisen die gleiche Breite s auf. b) *Gap map* dieser Struktur. c) Breite der Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten in z-Richtung l_z . d) Bandstruktur entlang ΓX und polarisationsabhängige Messung der Reflexion. Rot der Bereich der vollständigen Bandlücke.

zu lang ist (verglichen mit der lithographisch definierten). Sie kann aber bis zu 5% kürzer sein, bis die vollständige Bandlücke verschwindet.

Optisch wurden die hergestellten Gerüststrukturen entlang ihrer $[001]$ -Richtung (Wachstumsrichtung der Poren) charakterisiert. Die Spektren wurden mit den gleichen Parametern aufgenommen, wie bei der Luftkugelstruktur in $[001]$ -Richtung. Wie erwartet zeigt sich keine Polarisationsabhängigkeit, und die Übereinstimmung von Messung und Simulation ist gegeben. Die Reflektivität erreicht Werte um 100%.

Die kristallographisch verursachte Verzerrung wirkt sich bei der Luftoktaederstruktur aufgrund der höher liegenden und daher fragileren Bandlücke noch stärker aus (Abb. 6.13, S. 63). Eine vollständige Bandlücke kann mit der geätzten Struktur auch vom theoretischen Standpunkt aus nicht erwartet werden.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, dass eine alleinige anisotrope Aufweitung nicht zu den beabsichtigten Strukturen führt. Ein Ausweg bietet sich jedoch eventuell in der Kombination aus isotroper und anisotroper Aufweitung.

7.4 Herstellungsbedingte Unordnung

Photonische Kristalle basieren auf einem perfekt strukturierten Dielektrikum. Theoretische Überlegungen wie die verlustfreie Leitung von Lichtwellen [Chu03] oder nichtlineare optische Effekte mit einzelnen Photonen [Sol04] gelten nur unter diesen Voraussetzungen. Ist die Translationssymmetrie gestört, existieren zufällige Fluktuationen in der ε -Verteilung, so gelten die Modellannahmen eines Kristalls nur noch eingeschränkt und zusätzliche Effekte werden durch diese Abweichungen initiiert. Sind die auftretenden Schwankungen vom idealen Modell zu groß, so betreffen sie auch die fragile dreidimensionale Bandlücke und können diese schließen. Die bisher dargestellten optischen Charakterisierungen ergaben, dass die Strukturen noch nicht die gewünschte Perfektion zeigen, denn die Reflektion erreicht zwar sehr hohe Werte, jedoch nicht 100%. Insbesondere sind die Bandkanten nicht sehr steil, wie dies in Transmissionsrechnungen, denen perfekte Strukturen zugrunde liegen, auftritt. Um weiterführende Experimente mit diesen Strukturen zu ermöglichen, ist eine Verbesserung ihrer Qualität unabdingbar.

Die in dieser Arbeit realisierte Struktur überlappender Luftkugeln in einem kubisch primitiven Gitter erlaubt eine 10%ige Abweichung eines beliebigen Strukturparameters, ohne dass die vollständige Bandlücke verschwindet, wenn alle anderen Parameter ihren optimalen Wert angenommen haben (Rechnung siehe Abs. 5.1.1). In den folgenden Abschnitten wird untersucht, inwieweit diese Fertigungstoleranzen eingehalten wurden und welche Herstellungsparameter des Ätzprozesses die Unordnung der Struktur vergrößern. Hierbei wird sowohl auf die Homogenität der Proben als auch die lokale Ordnung der Poren eingegangen.

7.4.1 Homogenität

Makroporöses Silizium kann auf großen Flächen hergestellt werden, die von einigen cm^2 bis hin zu kompletten 150 mm-Wafern reichen¹. Eine wesentliche Eigenschaft ist die Homogenität der optischen Eigenschaften über eine so große Fläche. Alle Inhomogenitäten, die während der Herstellung auftreten, wie zum Beispiel eine lokal unterschiedliche Beleuchtung, das inhomogene Strömungsprofil der Flusssäure entlang der Frontseite des Siliziumwafers und letztlich lokale Schwankungen der Eigenschaften des verwendeten Substrats selbst, beeinflussen die Perfektion der Proben.

Eine geeignete Methode, die Homogenität der Probe zu messen, ist die Herstellung einer Resonanzstruktur - einer Defektschicht innerhalb eines dreidimensionalen photonischen Kristalls (Abs. 2.2.4).

¹Infineon fertigt Makroporen auf 150 mm Scheiben.

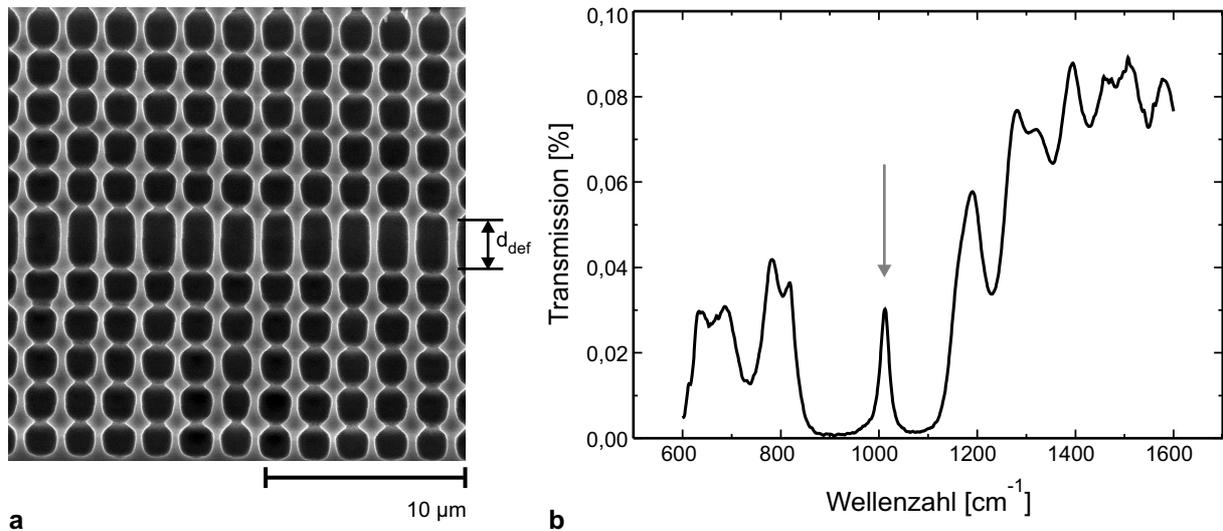


Abbildung 7.4: REM-Aufnahme einer Resonatorstruktur und ihr Transmissionsspektrum. a) Ebener Defekt der Dicke d_{def} zwischen zwei Bereichen modulierter Poren mit jeweils 5 Perioden. b) Transmissionsspektrum mit Defektresonanz innerhalb der fundamentalen Bandlücke der Probe aus a).

Man kann eine Defektebene erzeugen, wenn man während des Ätzprozesses die Beleuchtungsintensität für einen gewissen Zeitraum konstant hält. Dies resultiert in Poren mit einem konstanten Durchmesser. Variiert man die Beleuchtungsstärke und die Spannung vor und nach dem Zeitraum konstanter Beleuchtungsintensität, so ergibt sich ein Abschnitt gerader Poren zwischen einem darüber und darunter liegenden Bereich modulierter Poren (Abb. 7.4). Es bereitete große experimentelle Schwierigkeiten, anschließend an die geraden Poren die erste Periode des darunter liegenden Bereichs modulierter Poren zu ätzen. Dies war mit dem optimierten I/U-Profil, welches für die ersten fünf Perioden genutzt wurde, unmöglich. Die geringfügige geometrische Modifikation, bedingt durch die geraden Poren, beeinflusste die Raumladungszone und verringerte ihre Fokussierungswirkung. Um die gewünschte Porenform der ersten Periode zu verwirklichen, musste die maximale Spannung um 0,5 V vergrößert und die zeitliche Dauer, innerhalb der unter Durchbruchbedingungen geätzt wurde, verlängert werden. Die vier sich daran anschließenden Modulationsperioden wurden wieder mit dem optimierten I/U-Profil hergestellt. Eine Defektebene stellt daher nicht nur optisch eine Störung dar, sie beeinflusst auch den Ätzprozess maßgeblich. In der nachfolgenden Interpretation darf man daher davon ausgehen, dass in diesem Sinne „störungsfrei“ gewachsene photonische Kristalle eine bessere Homogenität aufweisen.

Betrachtet man die Periodizität des Brechungsindex entlang der Porenachse, so stellt der Abschnitt gerader Poren eine Defektschicht dar. Es ist weiterhin bekannt, dass Defekte in photonischen Kristallen zu Zuständen innerhalb der photonischen Bandlücke führen können [Joa95]. Die Maxima der elektrischen Felder dieser Defektmoden sind um den Defekt lokalisiert. Vernachlässigt man die Periodizität des Brechungsindex innerhalb der xy-Ebene, so ergibt sich ein eindimensionaler photonischer Kristall mit einer Defektschicht. Bei geeigneter optischer Dicke kann diese einen Zustand innerhalb des ersten Stopban-

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Variation der Defektresonanz für unterschiedliche Substratdotierungen und Herstellungsbedingungen. Die Variation der Defektresonanz charakterisiert die Homogenität der Proben.

Probe	Dotierung Ω_{cm}	Herstellung U_{max}	Spitze-Spitze-V. [%/cm ²]
1	0,5	I-moduliert, $U_{\text{max}} = 1,5 \text{ V}$	5,6
2	0,5	I/V-moduliert, $U_{\text{max}} = 5,8 \text{ V}$	28
3	1	I-moduliert, $U_{\text{max}} = 1,5 \text{ V}$	3,6
4	1	I/V-moduliert, $U_{\text{max}} = 4,8 \text{ V}$	10

des, der fundamentalen photonischen Bandlücke, in ΓA -Richtung erzeugen. (Weil die hier vorgestellten Strukturen tetragonale Symmetrie aufweisen, kann die Transmission entlang der Wachstumsrichtung nicht mehr als ΓX -Richtung bezeichnet werden.)

Für Frequenzen innerhalb der photonischen Bandlücke stellen die modulierten Porenabschnitte Braggspiegel dar. Zwischen ihnen befindet sich eine Defektschicht. In diesem Fabry-Perot-Interferometer tritt eine Resonanz innerhalb des ersten Stopbandes auf die bei ungefähr 1000 cm^{-1} liegt (Abb. 7.4b).

Mapping

Die Frequenz der Defektresonanz wird durch die Braggspiegel sowie den Resonator bestimmt. Ihre spektrale Position ist daher ein empfindliches Maß für die Qualität und Homogenität der Struktur. Mit dem FTIR (Abs. 4.2) und dem angeschlossenen Mikroskop sind orts aufgelöste Messungen möglich. Mit dem computergesteuerten xy-Tisch kann die Probe zusätzlich positioniert werden. Kombiniert man diese Geräte, so kann man mit orts aufgelösten Transmissionsmessungen die Probe abrastern. Anschließend erlaubt es eine elektronische Nachbearbeitung aus den typischerweise 40×40 Transmissionspektren, die Position der Defektresonanz, ihre Breite und Höhe zu bestimmen.

Trägt man die Position über der abgerasterten Fläche auf, so erhält man Abbildung 7.5a,b (Parameter: Ortsauflösung $250 \times 250 \mu\text{m}^2$, 40×40 Spektren). Die auftretenden Schwankungen auf einer Fläche von 1 cm^2 sind nicht statistisch verteilt. Vielmehr offenbart sich ein Streifenmuster aus konzentrischen Ringen, die mit dem Durchmesser des Siliziumsubstrates übereinstimmen. Die beobachteten Streifen treten in allen untersuchten Proben auf. Ein vergleichbares Maß zwischen allen Messungen stellt die Spitze-Spitze-Variation der Resonanzfrequenz bezogen auf die gerasterte Fläche dar. Diese sind für unterschiedliche Substratdotierungen und Prozessparameter in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Werden kleinere Flächen mit einer höheren Ortsauflösung untersucht ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$, Abb. 7.5c,d), so beobachtet man eine abnehmende Variation. Über Bereiche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, der typischen Größe von Anwendungen, sind die Proben homogen und die Schwankungen

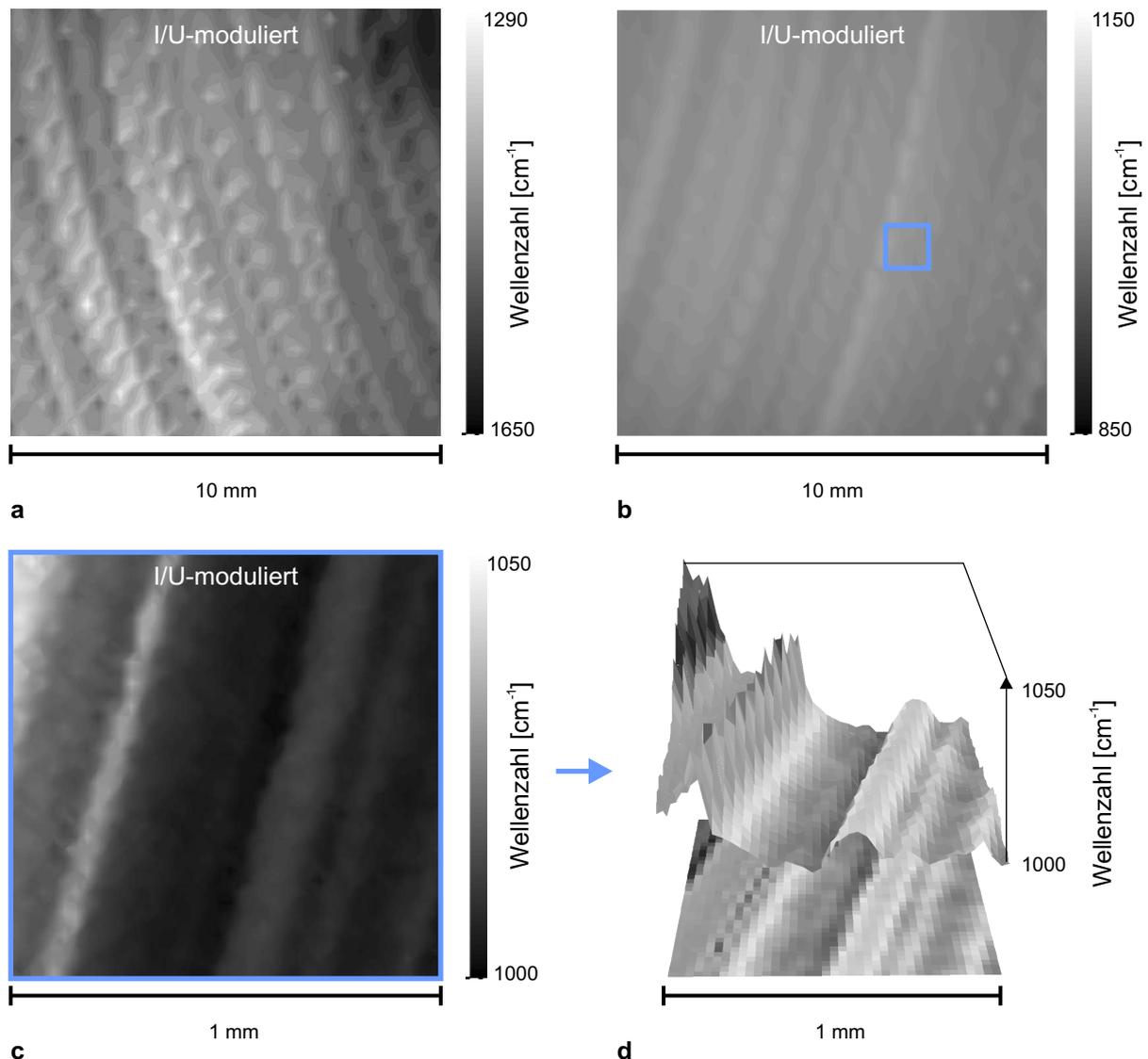


Abbildung 7.5: 2D und 3D Darstellungen der Position der Defektresonanz verschiedener I/U-modulierter Proben. a) Probe 2 (siehe Tabelle 7.1). b) Probe 4 (siehe Tabelle 7.1 und Abb. 7.4) die Skala bedeckt einen Bereich von 30% bezogen auf die Zentralfrequenz von 1000 cm^{-1} und entspricht damit demselben relativen Wertebereich wie die Skala in a). c) Probe 4 gerastert auf $1 \times 1 \text{ mm}$ Fläche. d) 3D Darstellung der Ergebnisse aus c).

kleiner als 1%.

Die beste Homogenität der Proben erzielt man mit ausschließlich strommoduliert geätzten Proben. Die Spitze-Spitze Schwankung beträgt dann in allen untersuchten Fällen weniger als $6\%/ \text{cm}^2$. Mit steigender Spannung werden die streifenartigen Inhomogenitäten ausgeprägter. Für die Parameter, mit denen die Luftkugelstruktur realisiert wurde (Abs. 6.3), beobachtet man große Variationen der Defektresonanzposition von 28%. Die geringfügige Reduktion der maximal anliegenden Spannung und ein verbessertes Substrat² erlauben

²Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Herstellung der Struktur aus überlappenden Luftku-

es, homogene Proben mit kleineren Spitze-Spitze-Schwankungen von 10% auf einem Quadratcentimeter zu erhalten und gleichzeitig die gewünschte Porenform beizubehalten. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit steigender Dotierung nimmt die Stärke der Spitze-Spitze-Variation der Defektresonanz zu. Je höher die angelegte Spannung beim Ätzen der Poren, umso größer ist die Variation.

Die beobachteten Abhängigkeiten von der angelegten Spannung und dem Material legen einen elektronischen Effekt nahe, der mit der Natur des Substrats selbst zusammenhängt.

Charakterisierung des Substrats

Die Makroporen werden in Silizium geätzt, dass in einem Fließzonenverfahren hergestellt wurde. Es erfüllt daher sehr hohe Ansprüche an die Lebensdauer und die Diffusionslänge der Ladungsträger sowie den spezifischen Widerstand. Die zur Auflösung des Siliziums benötigten Ladungsträger werden auf der Rückseite des Substrates über die Beleuchtung photogeneriert. Die Minoritätsladungsträger diffundieren hinterher durch den kompletten Wafer zur Si/HF-Grenzfläche und werden dort von der Raumladungszone beeinflusst. Die beobachteten konzentrischen Ringe könnten durch verschiedene, auf den Substrateigenschaften beruhenden Effekten, hervorgerufen werden:

- Eine lokal variierende Diffusionslänge wäre denkbar. Sie würde zu einem variierenden Angebot von Minoritätsladungsträgern an der Grenzfläche führen und unterschiedliche Porositäten bedingen.
- Weiterhin wäre eine ortsabhängige Dotierung vorstellbar, die zu einer lokal veränderlichen Durchbruchsspannung führt.

Zur weiteren Untersuchung wurde das makroporöse Silizium der Probe aus Abbildung 7.4 und 7.5b,c abgelöst. Die planare Struktur wurde am Institut für Kristallzüchtung in Berlin charakterisiert³. Die bestimmten Lebensdauern waren konstant über die gemessene Probenfläche von $8 \times 16 \text{ mm}^2$ und betragen $26 \text{ }\mu\text{s}$. Mit Gleichung 4.1, S. 36 und einem Diffusionskoeffizienten der elektronischen Löcher von $D_{h^+} = 12,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ (aus [Leh02]) folgt für die Diffusionslänge $l_D = 180 \text{ }\mu\text{m}$. Dieser Wert stimmt in etwa mit der Scheibendicke überein. Die beobachteten Streifenstrukturen scheinen daher nicht mit lokalen Schwankungen der Lebensdauer oder der Diffusionslänge zusammenzuhängen. Mit der Messung des Dotiergradientens (LPS-Messung, Abs. 4.3) und des absoluten spezifischen Widerstandes (Spreading Resistance, Abs. 4.4) wurde das verwendete Siliziumsubstrat eingehender untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 7.6 zusammengefasst. Das charakteristische Streifenmuster, das beim Abrastern der Position der Defektresonanz auftrat, wird hier

geln in einem einfach kubischen Gitter erfolgte auf Substraten mit einem spezifischen Widerstand von $0,5 \text{ }\Omega\text{cm}$. Diese Dotierkonzentration erzwingt für ein stabiles Wachstum eine Gitterkonstante von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Solch hohe Dotierungen sind kein Standardmaterial der Halbleiterindustrie, und daher ist ihre Herstellung nicht 100%ig optimiert. Aus diesem Grunde wurde ein optimiertes und industrielles Siliziumsubstrat mit einem spezifischen Widerstand von $1 \text{ }\Omega\text{cm}$ verwendet. Die Gitterkonstante ist dann mit $2 \text{ }\mu\text{m}$ festgelegt.

³Arbeitsgruppe um Dr. Lüdke und Dr. Riemann

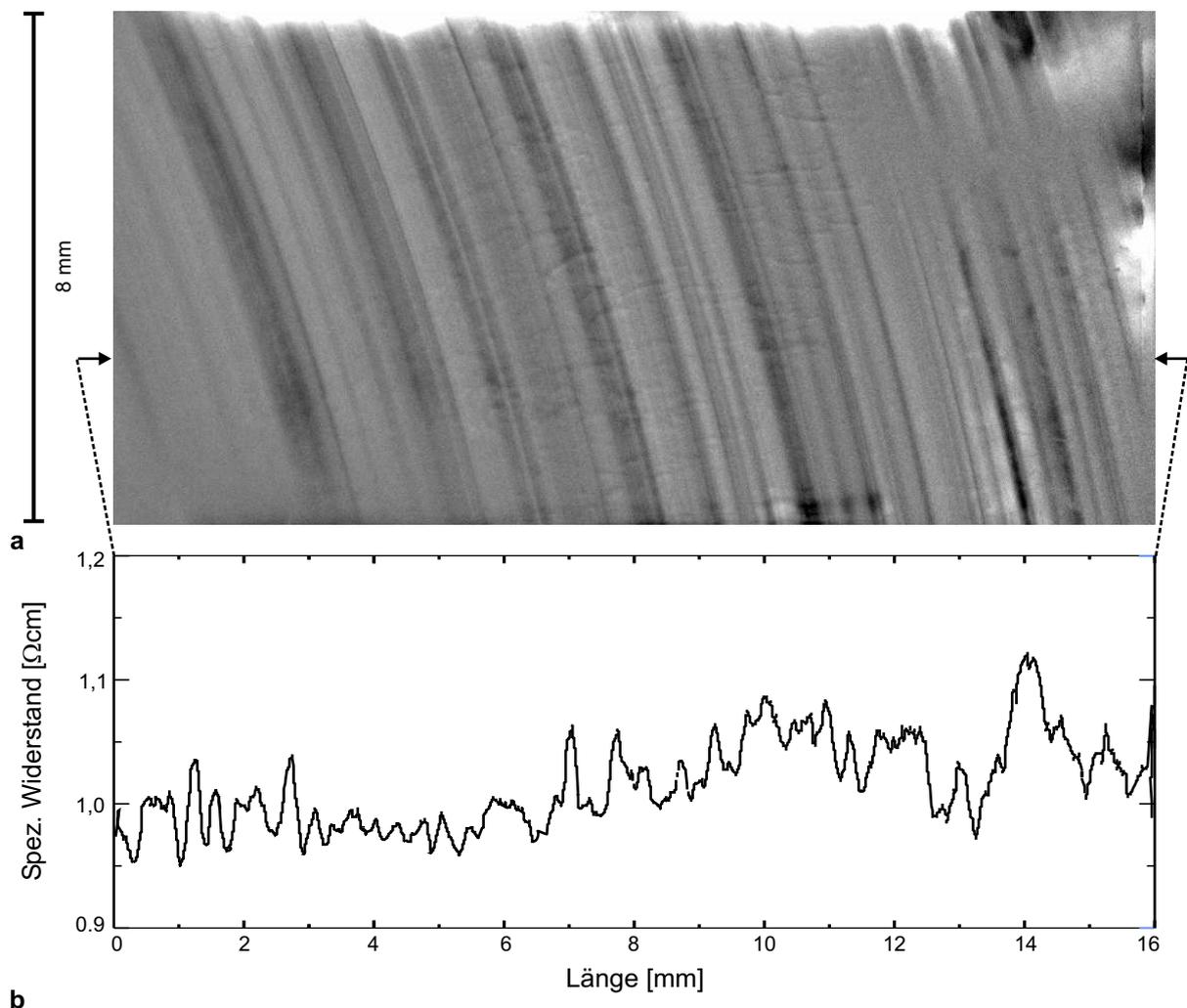


Abbildung 7.6: 2D Darstellung des Dotiergradienten und absolute Werte des spezifischen Widerstandes von Probe 4 (Tab. 7.1). a) Die LPS-Messung zeigt das gleiche charakteristische Streifenmuster wie die Defektresonanz. Die Pfeile deuten die etwaige Position des Linienscans an. b) Linienscan des spezifischen Widerstandes. Dieser variiert um maximal $\geq 15\%$ (Spitze-Spitze-Variation).

reproduziert. Der gemessene Dotiergradient des Substrats variiert radial. Dies belegt die im Silizium auftretenden Dotierungsschwankungen.

Mit Hilfe der SR-Messungen wurde der spezifische Widerstand des Substrats bestimmt. Hier zeigt sich, wie nach der obigen Messung erwartet, ein sich ändernder Wert des spezifischen Widerstandes, der um $1\Omega\text{cm}$ schwankt. Die maximale Variation des beträgt $\approx 15\%$.

Diskussion und Abschätzung

Die bisherige Charakterisierung des Substrats und der Homogenität des makroporösen Siliziums legen nahe, dass die beobachteten Schwankungen elektronischer Natur und durch das Substrat selbst verursacht werden. Dieser Absatz beschäftigt sich mit dem Modell zur Erklärung der beobachteten Effekte.

Die auftretende Resonanz innerhalb des fundamentalen Stopbandes und ihre spektrale Lage kann als Resonanz in einem Fabry-Perot-Resonator angesehen werden. In Abschnitt 2.2.4 wurde ausführlicher auf Fabry-Perot-Interferometer eingegangen. Die Transmission hängt von den Transmissions- und Reflexionskoeffizienten sowie der Phasendifferenz zweier transmittierter Strahlen ab. Es wurde gezeigt, dass die Zentralfrequenz des Defektzustandes indirekt proportional $\omega_{\text{Def}} \sim \frac{1}{d_{\text{Def}} n_{\text{Def}}}$ zur Länge oder Dicke des Defekts d_{Def} sowie seinem effektiven Brechungsindex n_{Def} ist. Dies gilt unter der Voraussetzung identischer Spiegel, die aufgrund der identischen Anzahl von Modulationen und gleicher Geometrie als erfüllt angesehen werden kann.

Die Dicke der Defektschicht wird durch die Ätzgeschwindigkeit gegeben. Diese ist konstant über den kompletten Ätzbereich, da Konzentration und Temperatur der Flusssäure überall identisch sind. Daher kann nur eine Schwankung der Porosität der Poren über Distanzen von 200 μm bis 500 μm und folglich eine Variation des mittleren Brechungsindex des Defekts n_{Def} die lokal unterschiedlichen Resonanzfrequenzen bedingen. 10% Spitze-Spitze Variation der Resonanzfrequenz resultieren aus einer 10%igen Schwankung des mittleren Brechungsindex n . Der mittlere Brechungsindex kann nach verschiedenen Modellen berechnet werden. Für die folgende grobe Abschätzung genügt es, ihn mittels der Füllfaktoren und den zugehörigen Brechungsindizes der Materialien zu berechnen. Der mittlere Brechungsindex ergibt sich somit zu $n = A_{\text{Luft}}/A_{\text{EZ}}n_{\text{Luft}} + A_{\text{Si}}/A_{\text{EZ}}n_{\text{Si}}$ mit A als Fläche. Unter der Annahme kreisrunder Poren und $n_{\text{Luft}} = 1$ folgt $n = n_{\text{Si}} + (1 - n_{\text{Si}}) \frac{\pi r_{\text{Def}}^2}{a^2}$. Für den hier betrachteten experimentellen Fall beträgt der Radius des Defekts, wenn man ihn als Zylinder annähert, $r_{\text{Def}} = 0,83 \mu\text{m}$ (Abb. 7.4). Dies entspricht einem mittleren Brechungsindex für das untersuchte Quadratgitter mit einer Gitterkonstante $a = 2 \mu\text{m}$ von $n = 2,1$. Welche Porositätsänderung ändert den Brechungsindex auf 2,3, also um 10%? Der Radius des Defekts muss dafür von 0,83 μm auf 0,77 μm sinken. Dies entspricht einer Abnahme um 7,5%.

In Abschnitt 6.3 auf S. 57 wurde eine Änderung der Porosität um 25% beobachtet, wenn sich die Spannung während des Ätzprozesses ändert. Dieser Befund wurde mit der verbesserten Fokussierung der Raumladungszone und der Generierung von Minoritätsladungsträgern über Durchbruch erklärt. Neben der angelegten Spannung beeinflusst auch die Dotierung die Raumladungszone (Abs. 3.2.2, Gl. 3.1). Eine lokal schwankendes Dotierniveau beeinflusst daher die Porosität.

Dieses Ergebnis ist von genereller Bedeutung, da es die Einschränkung bezüglich der lateralen Baugröße potentieller Anwendungen von makroporösem Silizium aufzeigt, die auf einer perfekten Anordnung und identischer Porosität aller Poren beruht. Die beobachteten Schwankungen des Durchmessers werden bei allen Poren auftreten, und sind nicht allein auf jene mit moduliertem Durchmesser beschränkt.

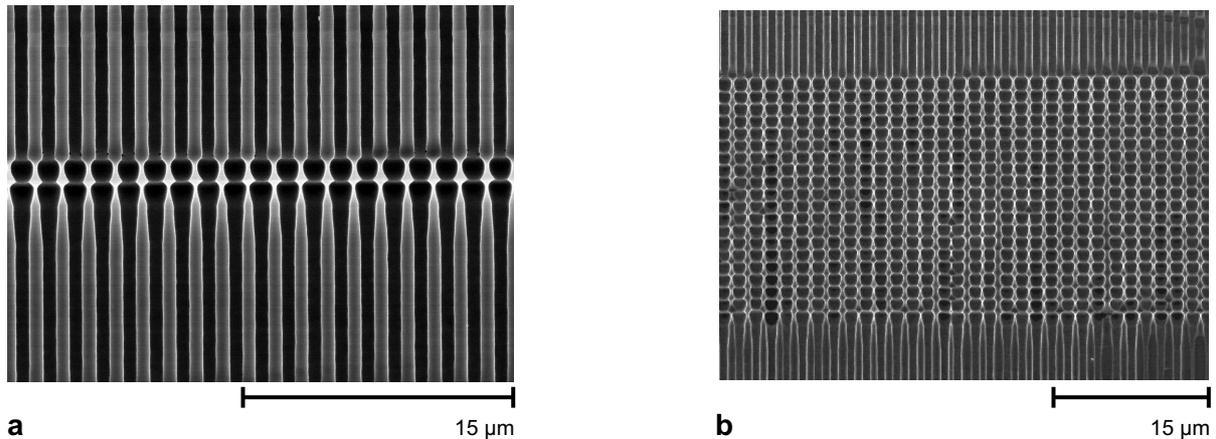


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen von sogenannten Sandwich-Strukturen unterschiedlich vieler Modulationen.

7.4.2 Lokale Unordnung

Neben der großflächigen Homogenität ist die lokale Ordnung um eine Pore von besonderer Wichtigkeit. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der lokalen Erfassung, Charakterisierung und Verringerung Unordnung der Poren.

Die Ätzung stark modulierter Makroporen entspricht einem nicht stationären Prozess, bei dem während der Aufweitungsphase des Porendurchmessers das notwendige Überangebot an Ladungsträgern die passivierende Wirkung der Raumladungszone abschwächt. Ein nachträgliches Verschmieren der Porenform erfolgt (siehe Abb. 6.6). Das anliegende Strom- und Spannungsprofil bestimmt die Porenform. Diese Beziehung ist jedoch nicht eindeutig. Kleine Variationen des geätzten I/U-Profiles bewirken kaum Unterschiede in der Form, aber sie eröffnen die Chance, die lokale Anordnung der Poren zu verbessern. Es ist daher das Ziel dieses Abschnitts, eine innerhalb der Arbeit entwickelte Methode vorzustellen, die es erlaubt, die lokale Unordnung zu messen und die Herstellung anschließend zu optimieren.

Im Abschnitt 2.3 wurde auf die Unordnung und ihre optischen Untersuchungsmethoden eingegangen. Hier soll ein anderer Weg beschränkt werden, der mit makroporösem Silizium bequemer umgesetzt werden kann.

Proben und Messmethode

Die lokale Unordnung lässt sich auf vier mögliche Parameter beschränken, wenn man die Struktur aus überlappenden Luftkugeln betrachtet:

1. Eine Verschiebung des Kugelmittelpunktes vom idealen Gitterpunkt mit dem Ortsvektor \vec{u} .
2. Eine Schwankung des Kugeldurchmessers d_{Kugel} .
3. Die Oberflächenrauigkeit.
4. Abweichungen von der Kugelform des Luftvolumens.

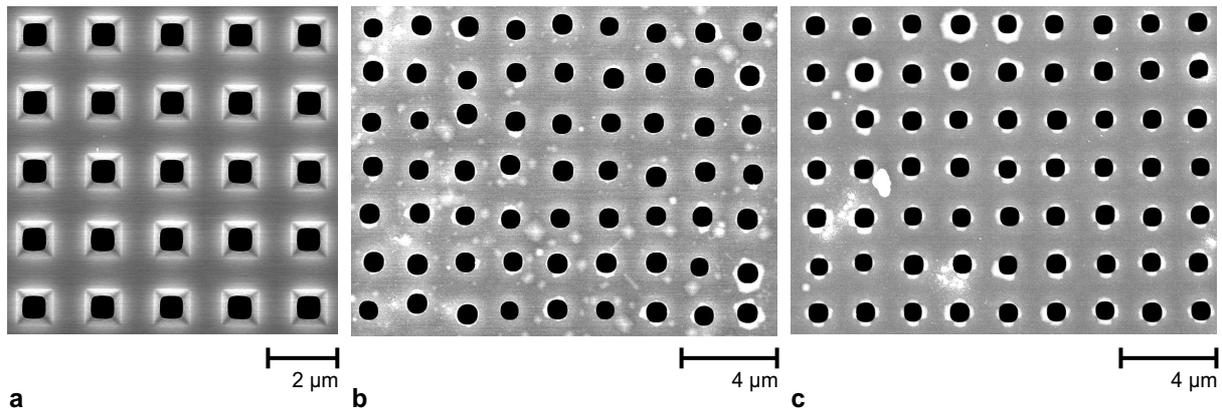


Abbildung 7.8: REM-Aufnahmen der Oberflächen von moduliertem makroporösen Silizium. a) Lithographisch definiertes Quadratgitter (Draufsicht). b) Blick auf die Porenböden. Abweichung der Porenachsen (Mittelpunkte) von idealer Position einer I/U-modulierten Probe (Probe 4 aus Tab. 7.2). c) I/U-modulierte Probe mit verbesserter lokaler Ordnung (Probe 8 aus Tab. 7.2).

All diese Parameter werden durch den Ätzprozess bestimmt. Ihre Optimierung erfordert es, Zusammenhänge zwischen angelegtem I/U-Profil und der Größe der lokalen Unordnung herzustellen. Zu diesem Zweck ätzt man eine sogenannte Sandwich-Struktur bestehend aus einem modulierten Bereichen zwischen zwei Abschnitten gerader Poren (Abb. 7.7). Der erste Abschnitt gerader Poren garantiert, dass sich stabile Wachstumsbedingungen eingestellt haben. Anschließend entfernt man den Volumenkristall, der die Poren verschließt und erzeugt eine Membran [Mat02]. Der Ordnungsgrad der Poren kann nun von der Rückseite mit dem Rasterelektronenmikroskop begutachtet und ausgewertet werden.

Die Oberfläche der freigelegten Fläche, der Membran ist nicht glatt, sondern sie schwankt um einige Mikrometer über eine typische Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$. Um die Auswirkungen der Modulation auf die Ordnung der Poren zu untersuchen, ist es daher notwendig den zweiten Abschnitt gerader Poren an den modulierten Bereich anzusetzen (Abb. 7.7). Diese angesetzten geraden Poren behalten die Position der modulierten Pore bei. Betrachtet man mit dem REM anschließend die Porenböden auf der Rückseite der Membran, so sieht man die Anordnung der Poren (Abb. 7.8b,c). Diese beiden dargestellten I/U-modulierten Proben unterscheiden sich in Details des angelegten Strom-Spannungsprofils, was offensichtliche Auswirkungen auf ihre Perfektion hat. Verglichen mit dem als ideal anzusehenden lithographisch definierten Gitter auf der Siliziumoberfläche (Abb. 7.8a) erkennt man insbesondere bei Abbildung 7.8b erhebliche Störungen der quadratischen Gitterstruktur.

Man kann diese Unterschiede quantifizieren, wenn ein ähnliches Bild wie in Abbildung 7.8b,c, das bis zu 1300 Poren enthält, in ein reines schwarz-weiß Bild konvertiert wird. Anschließend ermittelt man ausgehend von den schwarzen Flächen die Schwerpunkte der Poren $\vec{r}_{\text{Pore},i}$. Man berechnet dann die Entfernungen der Porenmittelpunkte $u_{i,j} = |\vec{r}_{\text{Pore},i} - \vec{r}_{\text{Pore},j}|$ aller Porenpaare und teilt sie in Klassen ein. Trägt man dann die Anzahl der Klassenmitglieder gegen die berechneten Porenabstände auf, so erhält man die sogenannte Paarverteilung (Abb. 7.9). Diese Darstellung entspricht dem Histogramm der Porenabstände. Die experimentellen Daten können mit einem Modell angefitet werden, welches

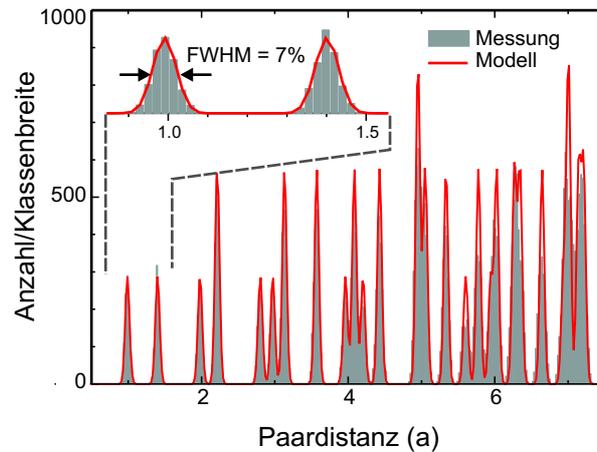


Abbildung 7.9: Paarverteilung der Abstände der Porenmittelpunkte in Einheiten der Gitterkonstante a (Histogramm-Darstellung der Abstände aller Paare). Die Halbwertsbreite (volle Breite bei halbem Maximum, engl: full width at half maximum FWHM) ist ein Maß des lokalen Ordnungsgrades.

den Gittertyp (die Anzahl der nächsten Nachbarn, in unserem Fall 4 nächste Nachbarn) als Eingabeparameter benötigt und gaußverteilte Porenabstände annimmt. Die Gaußkurve ist durch die Höhe und Position des Maximums sowie die Halbwertsbreite (FWHM, die volle Breite bei halbem Maximum) vollständig bestimmt. Aus dem verwendeten Modell mit vier nächsten Nachbarn folgt bei Kenntnis der Anzahl der Poren N_0 die Fläche unter der Kurve $A = 4N_0$. Daher sind Höhe und Position festgelegt und einzig die Halbwertsbreite bleibt als Parameter für die Anpassung übrig.

Die experimentell bestimmte Häufigkeitsverteilung der Porenmittelpunkte (Abb. 7.9), zeigt zahlreiche ausgeprägte Maxima. Diese stimmen mit der theoretischen Erwartung gemäß des vorgestellten Modells bis zum 20. nächsten Nachbarn überein. Die hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Modell, dem eine Gaußverteilung zugrunde liegt, deuten auf eine unkorrelierte statistische Schwankung hin. Die lokale Unordnung besitzt daher einen anderen physikalischen Ursprung, als die im vorangegangenen Abschnitt beobachteten Inhomogenitäten der resultierenden porösen Struktur, die auf das Substrat zurückzuführen sind.

Die aus der Anpassung des Modells an die Messung ermittelte endliche Halbwertsbreite (FWHM) der Paarverteilung zum nächsten Nachbarn kann im folgenden als Maß der lokalen Unordnung betrachtet werden.

Parameter

Die Frage ist nun, inwieweit die lokale Unordnung reduziert werden kann, ohne wesentlich die Porenform zu verändern. Im folgenden sollen daher die Einflüsse von zwei Parametern des Strom-Spannungsprofils auf die lokale Unordnung untersucht werden. Zum einen hat sich die maximal anliegende Spannung als kritisch für die Homogenität der Proben herausgestellt. Darüber hinaus war bei der Herstellung der stark modulierten Poren die

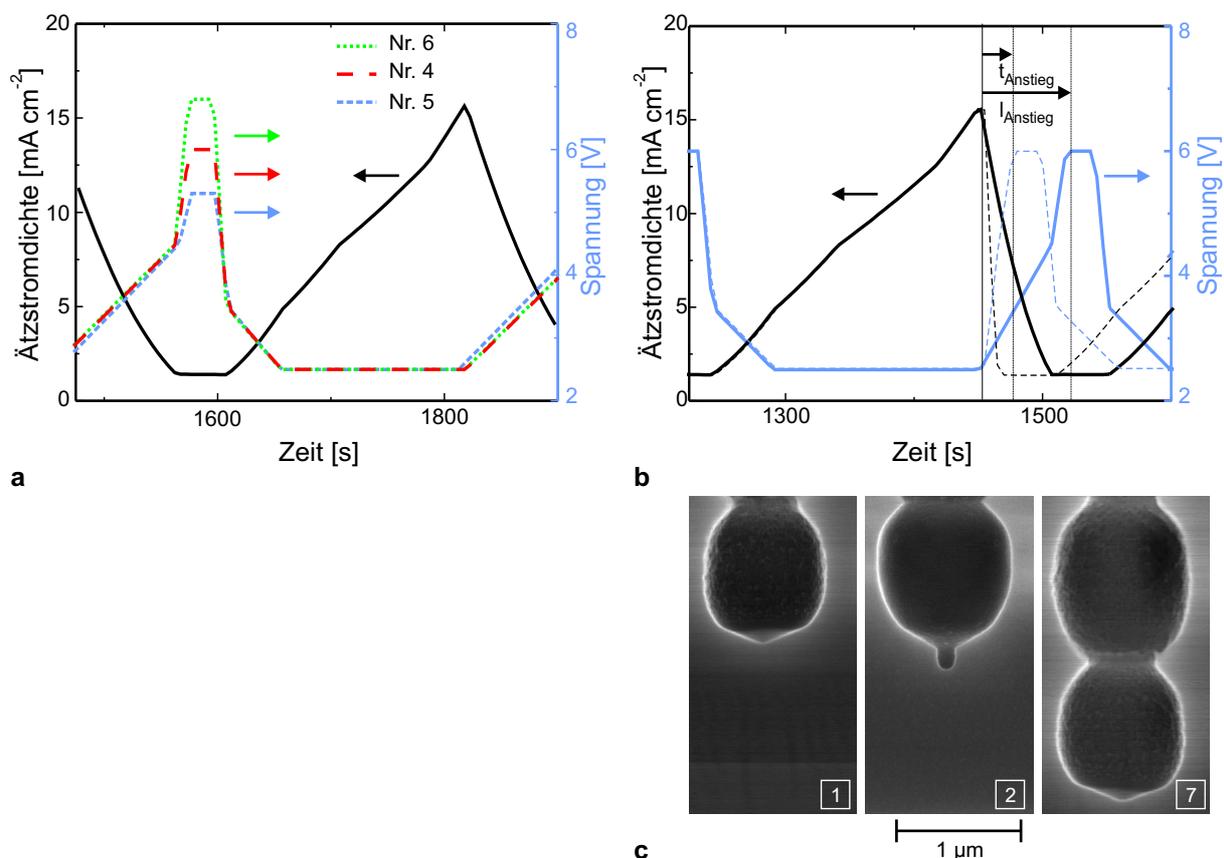


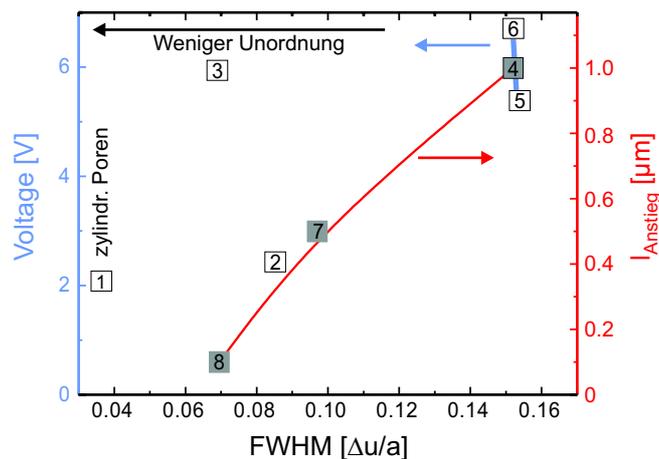
Abbildung 7.10: Darstellung der I/U-Profile für die Untersuchung der Unordnung. a) Variation der maximal angelegten Spannung u_{max} . b) Variation der Länge des Anstiegs von Spannung und dem Abfall des Stroms l_{Anstieg} . Die optimale Länge für den Anstieg (Probe Nr. 8 aus Tab. 7.2) ist gestrichelt dargestellt. Die Pfeile verdeutlichen, was Länge oder Dauer des Anstiegs der Spannung im I/U-Profil bedeuten. c) Wiederholung von Teilen der Abbildung 6.6, S. 54 zur Erläuterung der Parameter des I/U-Profil während der Ätzung (Details siehe Text).

anfängliche kleine Pore (Abb. 6.6a(2), Abb. 7.10c(2)) von größter Wichtigkeit. Sie entstand beim geeigneten Zusammenspiel von hoher Spannung und kleinem Ätzstrom und der damit verbundenen verbesserten Fokussierung der elektronischen Löcher auf die Porenspitze, sowie der Erzeugung von Defektelektronen mittels Durchbruch. Die Fokussierung der Defektelektronen könnte man ebenso optimieren, wenn man nach der Phase des maximalen Ätzstroms (Abb. 7.10c(1,7)), diesen sanft reduziert, um eine Spitze zu formen. Um diese Frage zu beantworten, wurde neben der maximal anliegenden Spannung U_{max} auch der Anstieg variiert (l_{Anstieg} , t_{Anstieg} in Abb. 7.10b). Die angelegten Profile sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Die Probennummern sind in Tabelle 7.2 mit den experimentellen Bedingungen verknüpft.

Aus den 8 Proben aus Tabelle 7.2 wurden die Membranen hergestellt und die Rückseite untersucht. Anschließend berechnet man die Paarverteilung und trägt die bestimmte Halbwertsbreite (FWHM) auf der Abszisse auf (Abb. 7.11). Auf der linken Ordinate wurde die maximal angelegte Spannung gegen die Halbwertsbreite aufgetragen und auf der Rechten

Tabelle 7.2: Zusammenstellung der hier vorgestellten Proben und ihrer Prozessparameter für die Untersuchung zur lokalen Unordnung.

Probennummer	U_{\max}	l_{Anstieg}	Beschreibung
1	2 V	-	100 μm tiefe, zylindrische Poren
2	2.5 V	1 μm	I-moduliert; I-Profil identisch mit Probe 8; 5 Perioden
3	6 V	-	V-moduliert; V-Profil identisch mit Probe 8; 5 Perioden
4	6 V	1 μm	I/V-moduliert; 5 Perioden
5	5.3 V	1 μm	I/V-moduliert; 5 Perioden
6	6.8 V	1 μm	I/V-moduliert; 5 Perioden
7	6 V	0.5 μm	I/V-moduliert; 5 Perioden
8	6 V	0.1 μm	I/V-moduliert; 5 Perioden

**Abbildung 7.11:** Darstellung der Prozessparameter, für die Proben 1-8 (Tab. 7.2) gegen die Halbwertsbreiten (FWHM).

die Länge des Anstiegs.

Gerade Poren (Probennummer 1) zeigen den geringste beobachteten Grad an lokaler Unordnung. Die gemessene Breite der Häufigkeitsverteilung der Distanz zum nächsten Nachbarn weist eine Halbwertsbreite (FWHM) von $0,034 \Delta u/a$ auf. Dies ist die Auflösungsgrenze der vorgestellten Methode, denn dies entspricht der Variation des Porenabstands um einen Pixel des Ausgangsbildes vom REM.

Die Probe mit Nummer 2 und 3 wurden entweder nur strom- beziehungsweise nur spannungsmoduliert geätzt, wobei die jeweiligen Profile mit denen der Ätzung von Probe 8 identisch sind. Die bestimmten Halbwertsbreiten stimmen mit denen von Probe Nr. 8 ebenfalls überein, insbesondere die Äquivalenz der spannungsmodulierten Probe (Nr. 3)

mit Probe Nr. 8 ist hervorzuheben.

Die maximal anliegende Spannung U_{\max} hat unter den gewählten Bedingungen keinen Einfluss auf den lokalen Ordnungsgrad der Poren. Dies ist umso überraschender, da die Homogenität entscheidend von der Größe der Spannung abhing und deren Reduktion ein wichtiger Schritt zu verbesserten Proben war. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Länge des Intervalls, in dem die Spannung ansteigt und der Ätzstrom sinkt, die lokale Ordnung der Poren erheblich. Je kürzer es ist, desto geringer ist die Fluktuation der nächsten Nachbarn. Es ist daher für die Perfektion der Poren günstiger, die Spannung sehr rasch ansteigen und den Strom sehr schnell abfallen zu lassen. Dieses zunächst unerwartete Resultat, wird verständlich, wenn man die zeitliche Länge der Phase hoher Spannung betrachtet. War diese bei der Variation der maximalen Spannung konstant, so verringert sie sich in diesem Experiment mit kürzer werdender Anstiegszeit. Folglich muss die Phase hoher Spannung so kurz wie möglich und deren Amplitude so gering wie möglich sein, um homogene und lokal sehr gut geordnete Poren zu erzeugen. Diese Strategie erschwert es allerdings die gewünschte Porenform umzusetzen.

Generell gilt, dass die Modulation eines Ätzparameters, wie Strom oder Spannung, die lokale Ordnung negativ beeinflussen. Die stabile stationäre Siliziumauflösung wird dann gestört und das Wachstum der Poren findet in einem nicht-stationären Prozess statt. Entscheidender Parameter ist das Spannungsprofil, welches in besonderem Maße für die beobachtete Unordnung und Inhomogenität verantwortlich ist.

7.5 Optimierte Proben

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts ermöglichen eine weitere Optimierung des I/U-Profiles und verbessern die Herstellung der Proben wesentlich. Die REM-Charakterisierung offenbart runde Poren, die lokal besser geordnet sind (Abb. 7.12). Allerdings weicht die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung l_z von der lithographisch in der x,y-Ebene definierten ab. Sie beträgt $l_z = 2,17 \mu\text{m}$ und dies entspricht einer Verlängerung von 8,5%.

Abbildung 7.13 zeigt die optische Charakterisierung. Die Messungen wurden polarisationsabhängig entlang und senkrecht zur früheren Porenachse durchgeführt. Die Homogenität ist ausgezeichnet, denn die experimentell bestimmten Bandkanten variieren über eine Fläche von 1 cm^2 um maximal 50 cm^{-1} . Die Spektren zeigen die erwarteten Bereiche erhöhter Reflexion, die sehr gut mit der berechneten Bandstruktur übereinstimmen. Die Messungen senkrecht zur Wachstumsrichtung zeigen kaum Polarisationsabhängigkeit und sind evidenter Nachweis für die optimierte Struktur. Die Abweichungen der Spektren von der Projektion der einfach kubischen Bandstruktur begründen sich mit der in z-Richtung verlängerten Gitterkonstante.

Dies Messungen deuten darauf hin, dass eine weitere Optimierung notwendig ist, um die bisher erreichte Qualität der Probe weiter zu steigern.

Die vorgestellte optische Charakterisierung der Proben im vorangegangenen Abschnitt

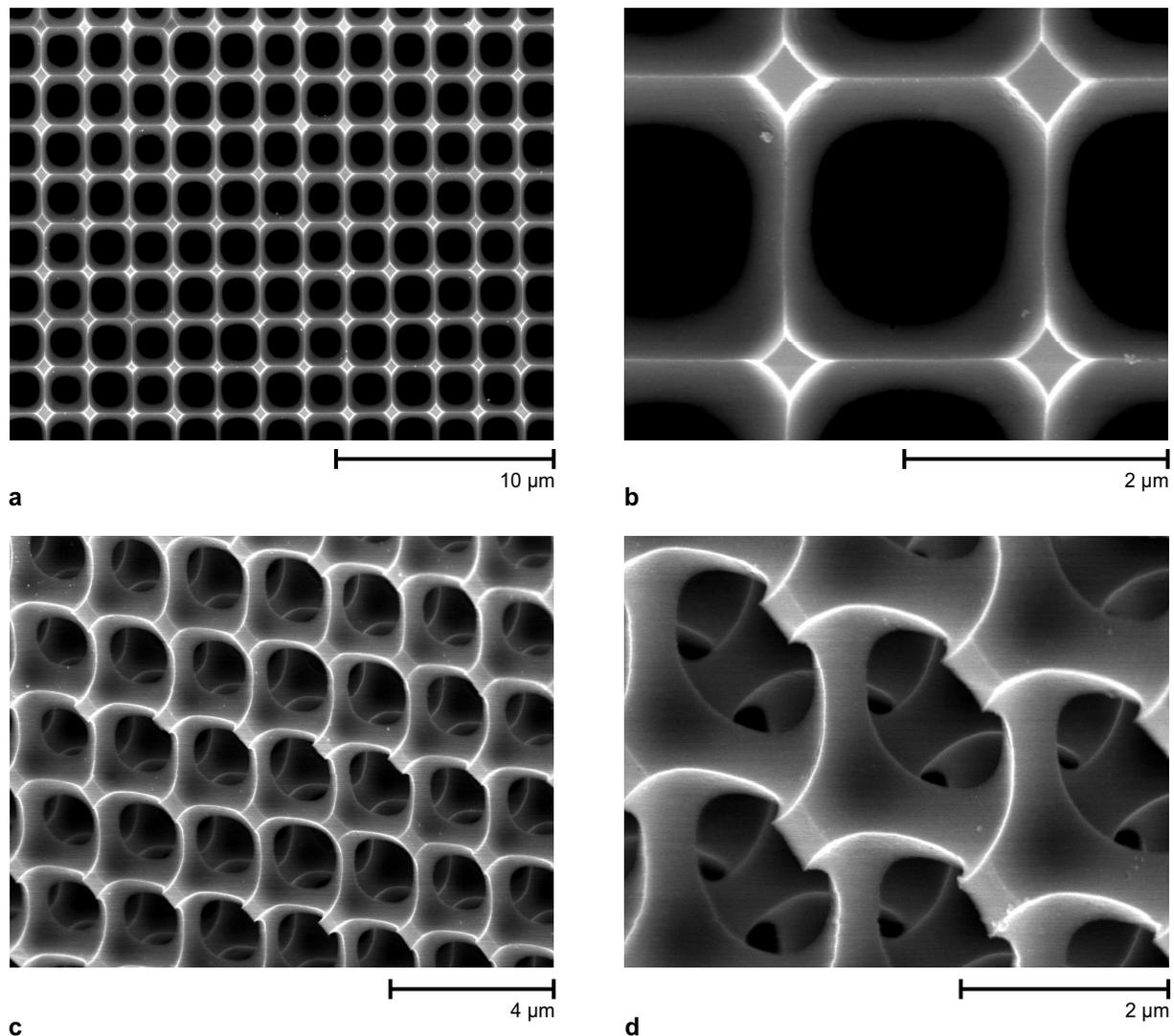


Abbildung 7.12: a-d) REM-Aufnahme der kubisch primitiven Struktur aus überlappenden Luftkugeln. Diese Bilder wurden an einer Probe aufgenommen, die mit dem optimierten Strom-Spannungsprofil gefertigt wurde. Zum Vergleich sei auf die Bilder aus Abbildung 6.10, S. 58 verwiesen.

belegten, dass es möglich ist, dreidimensionale photonische Kristalle aus makroporösem Silizium herzustellen, die eine vollständige Bandlücke aufweisen können. Der verwendete photoelektrochemische Ätzprozess ist nicht am Ende der technologischen und physikalischen Möglichkeiten angelangt.

Es konnte demonstriert werden, dass die Homogenität der geätzten Porenstrukturen entscheidend vom Substrat selbst beeinflusst wird und eine homogene Dotierung ein wesentlicher Schritt zur Qualitätsverbesserung ist. Die lokalen Fluktuationen werden hauptsächlich vom anliegenden I/U-Profil bestimmt. Die ermittelten Zusammenhänge wurden für eine weitere Optimierung der Proben genutzt.

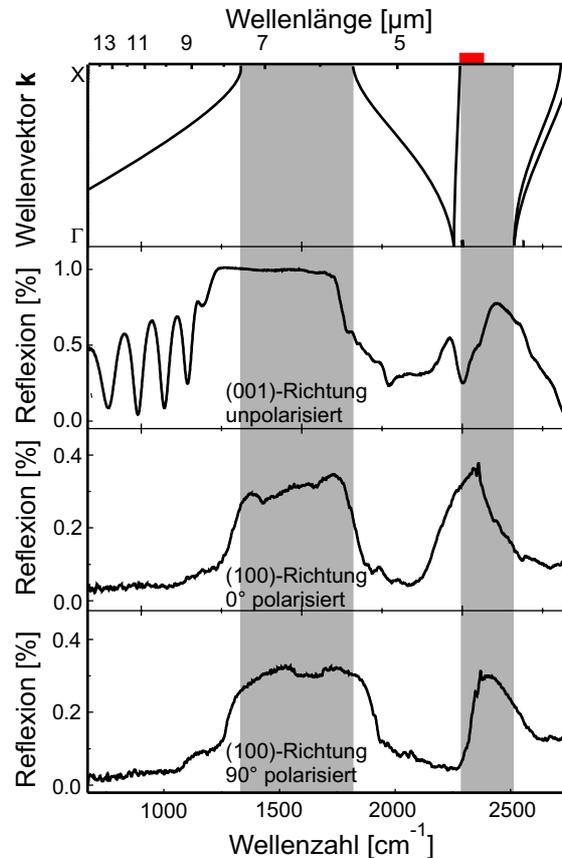


Abbildung 7.13: Optische Charakterisierung entlang der ΓX -Richtungen einer nach optimierten Parametern gefertigten Probe. $r_{\text{Kugel}} = 0,58a$. Der rote Balken gibt die Position der vollständigen Bandlücke an, die aus der Bandstrukturberechnung folgt. Auch hier bietet sich ein Vergleich mit der publizierten Messung aus Abbildung 7.1, S. 72 an.

Ein vertieftes Verständnis der Oberflächenchemie der Poren und die Wahl eines geeigneten Netzmittels könnten zu deutlich verbesserten Proben führen (Abb. 7.14, Parameter: $a = 0,7 \mu\text{m}$, hexagonal; I/U-moduliert, $c_{\text{HF}} = 5\%$, $T = 5^\circ\text{C}$, Netzmittel: SLS - Sodium dodecyl sulfate ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$)). Die optische Charakterisierung offenbart Stopbänder bis zur vierten Ordnung in Reflexion und Transmission, wenn man entlang der Wachstumsrichtung misst. Darüber hinaus belegen die auftretenden Fabry-Perot-Resonanzen, die zwischen allen Reflexionsmaxima und Transmissionsminima auftreten, die hohe Qualität der geätzten Struktur.

Der hier im Detail vorgestellte photoelektrochemische Ätzprozess erlaubt es planare Defekte (senkrecht zu Wachstumsrichtung), durch das Auslassen oder Verkürzen einer Modulationsperiode der Struktur herzustellen. Ein Beispiel ist die untersuchte Resonatorstruktur aus Abbildung 7.4. Mit Hilfe der lithographischen Vorstrukturierung des Ausgangsmaterials können einzelne Poren ausgelassen werden. In stark modulierten Poren ergeben sich somit eindimensionale Defekte. Abbildung 7.15 zeigt eine erste experimentelle Verwirklichung eines Wellenleiters innerhalb eines dreidimensionalen photonischen Kristalls aus makroporösem Silizium. Schneidet ein solcher Wellenleiter eine Defektebe-

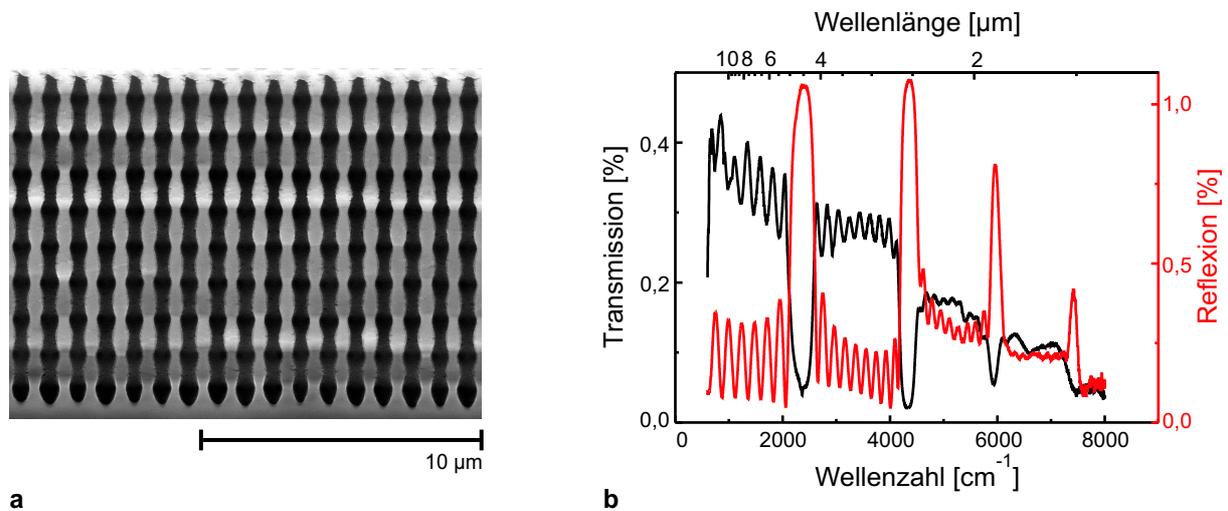


Abbildung 7.14: REM-Aufnahme einer schwach I/U-modulierten Probe mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,7 \mu\text{m}$ und zugehörige Reflexions- und Transmissionsspektren. a) Die Probe besitzt 8 Modulationen. b) Bis zur 4. Ordnung treten die Stopbänder in Reflexion und Transmission auf.

ne, die senkrecht zur Wachstumsrichtung ist, so entsteht ein Punktedefekt an dem so realisierten Schnittpunkt. Es kann ebenso sinnvoll sein eine ganze Reihe von Poren lithographisch nicht zu definieren, so dass darüber hinaus auch Defektebenen parallel zur Wachstumsrichtung möglich sind.

Neben den hier angesprochenen Methoden, definiert und kontrolliert Defekte einzuführen, die als Mikrokavitäten, Wellenleiter oder wie gezeigt als Fabry-Perot-Resonatoren agieren, kann ein dreidimensionaler photonischer Kristall auch mit einer dünnen Schicht eines Materials mit höherem Brechungsindex überzogen werden. Für solche Beschichtungen bietet sich Germanium mit einem Brechungsindex von $n_{\text{Ge}} = 4$ an. Systematische Rechnungen zeigen, dass die Breite der vollständigen Bandlücke der Struktur aus überlappenden Luftkugeln dann sogar über 9% erreichen kann.

Die hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse eröffnen weitreichende Möglichkeiten qualitativ hochwertige dreidimensionale photonische Kristalle zu erzeugen. Neben den unterschiedlichen Realisierungen der Woodpilestruktur [Lin98, Fle02, Nod00b], den invertierten Opalen [Bla00, Wij98, Lod04] und einer einfach kubischen Gerüststruktur [Lin01] sind die hier gezeigte dreidimensionalen photonischen Kristalle auf der Basis von makroporösem Silizium die einzigen, die großflächig im infraroten Spektralbereich arbeiten.

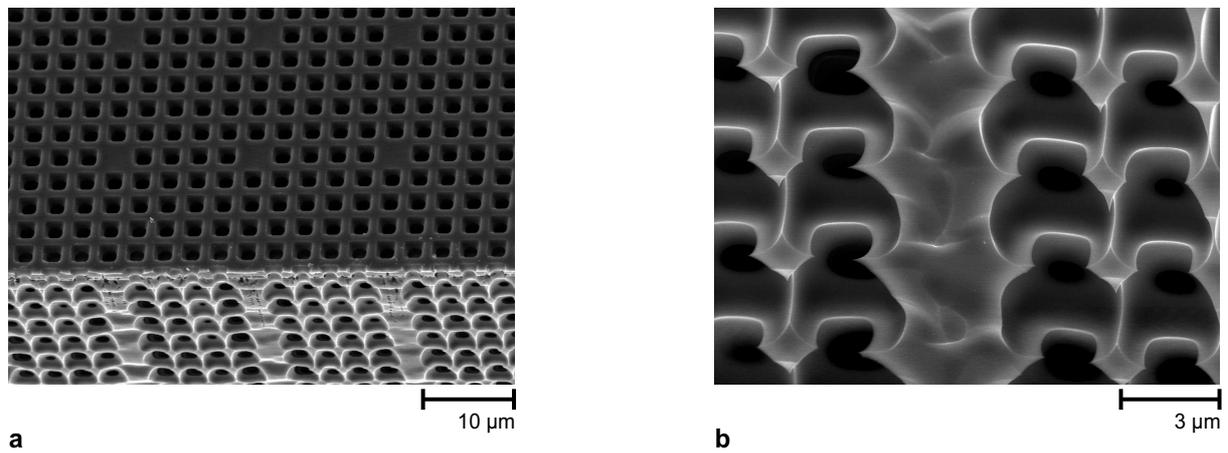


Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen eines Wellenleiters innerhalb eines dreidimensionalen photonischen Kristalls. a) Periodische Anordnung der Wellenleiter in einem Quadratgitter. b) Vergrößerung.

8. Zusammenfassung

Die Herstellung ausgedehnter und flexibler dreidimensionaler Strukturen mit Nanometerpräzision im Submikrometerbereich ist seit Beginn der Forschungen an photonischen Kristallen eine große Herausforderung. Unterschiedlichste Verfahren werden in der Zwischenzeit benutzt, um Strukturen mit möglichst großer vollständiger Bandlücke auf einfache und flexible Weise zu erzeugen. Makroporöses Silizium stellt dabei einen idealen Kandidaten für die Herstellung großflächiger dreidimensionaler photonischer Kristalle für den infraroten Spektralbereich dar, denn es vereint die Präzision der Photolithographie mit einem selbststabilisierten photoelektrochemischen Ätzverfahren. Dieses erlaubt es, komplette Siliziumscheiben mit perfekt geordneten zylindrischen Poren und hohem Aspektverhältnis (>100) zu strukturieren. Die Positionierung der Poren wird mit Hilfe lithographischer Methoden festgelegt. Der Ätzstrom wird von den Minoritätsladungsträgern im verwendeten n-dotiertem Siliziumsubstrat getragen, die über Absorption erzeugt werden. Daher kann der Ätzstrom und somit der Porendurchmesser während des Porenwachstums variiert werden, wenn man die Intensität der Beleuchtung ändert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Zielsetzungen erreicht:

- Herstellung eines dreidimensionalen Kristall mit kubischer primitiver Symmetrie in makroporösem Silizium.
- Optische Charakterisierung der erhaltenen Strukturen hinsichtlich ihrer Eigenschaft als dreidimensionaler photonischer Kristall.
- Theoretische Untersuchungen und Bandstrukturberechnungen weiterer einfach kubischer Strukturen.

Um ein einfach kubisches Netzwerk zu erreichen, wurden Siliziumscheiben mit einem lithographisch definierten Quadratgitter vorstrukturiert. Mittels des beleuchtungsgesteuerten, anodisch-elektrochemischen Ätzverfahrens wurden sinusförmig modulierte Makroporen erzeugt. Die weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchung zeigte, dass für solch schwach modulierte Poren prinzipiell keine vollständige Bandlücke erreichbar ist.

Erst mit einer signifikanten Weiterentwicklung des Ätzprozesses gelang es, die resultierende Porenform geeignet zu modifizieren, den Porendurchmesser stark zu variieren und gleichzeitig die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung an die lithographisch in der Ebene definierte anzupassen. Es konnte demonstriert werden, dass die notwendige Porenform nur dann erzeugt werden kann, wenn während der photoelektrochemischen Ätzung sowohl der anliegende Ätzstrom, als auch die anliegende anodische Spannung aufeinander abgestimmt und beide moduliert werden. Dieses Resultat basiert, wie experimentell nach-

gewiesen, auf einer verbesserten Fokussierung der Minoritätsladungsträger auf die Porenspitzen und deren Generierung an den Porenböden durch elektrischen Durchbruch. Der modifizierte Ätzprozess agiert daher im Übergangsbereich vom makro- zum mesoporösen Wachstum.

Theoretische Berechnungen prognostizieren für ein einfach kubisches Netzwerk aus überlappenden Luftkugeln in Silizium eine vollständige photonische Bandlücke mit einer relativen Breite von 5%. Experimentell wurde die Struktur in einem isotropen und homogenen Aufweitungsprozess der stark modulierten Poren hergestellt. Die Reflexionseigenschaften wurden entlang von drei Kristallrichtungen polarisationsabhängig bestimmt. Die sehr gute Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen, denen ein mathematisches Modell dieser Struktur zugrunde liegt, belegen, dass eine vollständige photonische Bandlücke von 5% mit diesem Herstellungsprozess erreichbar ist. Die geringe Abweichung des Kugelradius vom optimalen Wert bewirkt, dass die untersuchte Struktur eine vollständige von 4% Bandlücke aufweisen kann.

Neben der isotropen Aufweitung der Porendurchmesser erlaubt das verwendete einkristalline Siliziumsubstrat auch die anisotrope Ätzung. Die mit dieser Methode realisierten Poren weisen einen quadratischen Porenquerschnitt auf, der die Rotationssymmetrie der Poren verletzt und ihrer relativen Anordnung zum Gitter eine entscheidende Bedeutung zukommen lässt. Basierend auf dieser Eigenschaft wurden zwei neue dreidimensionale kubisch primitive photonische Kristallstrukturen – eine gerüstähnliche und eine aus überlappenden Luftoktaedern – theoretisch begründet und erste Schritte einer experimentellen Realisierung gegangen.

Die optischen Eigenschaften photonischer Kristalle werden durch ihre Perfektion stark beeinflusst. Um die Homogenität der Struktur zu evaluieren, wurde eine Defektschicht innerhalb eines dreidimensionalen photonischen Kristalls eingebaut und die Transmission durch den so realisierten Resonator gemessen. Ein zweidimensionales Abrastern der Probe zeigte, dass die auftretenden spektralen Variationen der Resonanzfrequenz nicht zufällig sind, sondern sich in konzentrischen Ringen anordnen. Die Charakterisierung des verwendeten Siliziumsubstrats bestätigte eine ausgeprägte Schwankung des Dotierniveaus, die ebenfalls das unverwechselbare konzentrische Ringmuster aufweist. Die beobachtete Inhomogenität der Probe, ihre Spannungsabhängigkeit und die konstante Lebensdauer der Ladungsträger favorisieren daher einen elektronischen Effekt, der auf den Dotierungsschwankungen des Substrats basiert. Die getroffenen Abschätzungen unterstützen diese Argumentation. Es gelang die Homogenität sowohl durch ein verbessertes Siliziumsubstrat als auch durch eine optimierte Herstellung, um den Faktor 3, bezogen auf die anfänglichen Experimente, zu verbessern. Auf einer Fläche von 100 μm Kantenlänge variiert die Resonanzfrequenz deutlich weniger als 1%.

Zusätzlich zur Homogenität beeinflusst die lokale Perfektion der Poren die gewünschten Eigenschaften. Die Abweichungen der experimentellen Struktur von der idealen Geometrie wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop und einer sich daran anschließenden Bildauswertung untersucht und mit Herstellungsparametern wie Strom- und Spannungsprofil korreliert. Auf diese Weise gelang es, den Ätzprozess zu optimieren, um sowohl möglichst homogene als auch möglichst perfekt geordnete Poren zu erhalten, die zusätzlich die

gewünschte Form aufweisen. Diese Untersuchungen offenbarten, dass die elementar notwendige Spannungsmodulation während der Ätzung als Quelle der Unordnung angesehen werden muss. Eine abschließende optische Charakterisierung verdeutlicht den Erfolg der optimierten Herstellung.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsmethode ist es möglich, ausgedehnte dreidimensionale photonische Kristalle schnell und präzise herzustellen. Darüber hinaus können Punkt-, Linien- und planare Defekte dank der lithographische Vorstrukturierung flexibel eingebaut werden. Zukünftige Anwendungen beschränken sich nicht auf photonische Kristalle allein, denn hochperiodische dreidimensionale Strukturen mit einer Präzision im Nanometerbereich stellen eine ausgedehnte, auf der Mikrometerskala strukturierte räumliche Umgebungen dar. In diesen können grundlegende chemische und physikalische Fragestellungen bearbeitet werden.

Index

- Ätzfront, 29
- Ätzspannungsmodulation, 56
- Ätzstromprofil, 47, 53
- 1D photonische Kristalle, 4
 - Defekt, 9
- 2D photonische Kristalle, 5
 - Kristallmembranen, 5
 - makroporöses Silizium, 27–28
- 3D einfach kubische photonische Kristalle, 11, 39–44
 - Gerüststruktur
 - Experiment, 61
 - opt. Charakterisierung, 75
 - Theorie, 41–42
 - Luftkugeln, 12
 - Experiment, 58
 - opt. Charakterisierung, 72, 73, 89, 90
 - Theorie, 40–41
 - Luftoktaeder
 - Experiment, 63
 - Theorie, 43–44
- 3D photonische Kristalle, 11
 - Diamantgitter, 17
 - Hallit, 18
 - Holzstapelstruktur, 16
 - invertierte Diamantstruktur aus Makroporen
 - Theorie, 44–45
 - invertierte Opale, 14
 - Spiralstruktur, 17
 - Woodpile, 16, 18
 - Yablonovit, 15
- anisotropes Ätzen, 60–62
 - Eigenschaften, 21
- Aufweitung der Poren
 - anisotrop, 60–62
 - isotrop, 48–49, 57–59
- Bandstruktur
 - Luftkugeln, 9
- Defektresonanz, 78
 - divalent, *siehe* Si-Auflösung
- Dotiergradient, 36
- Dotierungsschwankungen, 81
- Durchbruch, 32
- Durchbruchsspannung, 33, 53
- Durchmesservariation, 31
- Einfangquerschnitt, 66
- Fabry-Perot-Resonator, 77
- Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer, 35
- FTIR, 35, 70
 - Mikroskop, 70
- FWHM, 85
- Gaußkurve, 85
- Generierung
 - elektronischer Löcher
 - Durchbruch, 56–57
- Generierung elektronischer Löcher
 - Absorption, 31, 34
 - Durchbruch, 32
- GLAD, 17
- Halbwertsbreite, 85
- Homogenität
 - makroporösen Siliziums, 77–80
 - Mapping, 79
 - Substrat, 80–81
- I/U-Profil, 53, 83
- Interferometer, *siehe* Fabry-Perot-Resonator
- Kalilauge, 21, 60
- KOH, 21, 60
- KOH-pits, 22
 - hierarchisch, 64
- Krümmungsradius, 56

-
- Kristallographie, 38
 Silizium, 62
kritische Stromdichte, 25
- Lithographie, 19
 direktes Laserschreiben, 19
 holographische Lithographie, 19
 Interferenzlithographie, 19
 Photolithographie, 22
- LPS-Messung
 Aufbau, 36
 Experiment, 80
- Makroporen, 26–31
 nicht stationäres Wachstum, 30–31
 Stabilität, 29–30
 stationäres Wachstum, 28
 Wachstumsgeschwindigkeit, 28
- Mapping
 Aufbau, 36
- Maxwellgleichungen, 5
- Mesoporen, 32–33
- Mikroporöses Silizium, 32
- Mikrorobotik, 18
- modulierte Poren, 31
 Modell, 50–52
 Resonanzstruktur, 77
 Sandwich, 84
 schwach, 46–48
 Eigenschaften, 47
 stark, 52–57
 unterschiedliche KOH-pits, 66–67
- Oxidation, 48
- Paarverteilung, 85
- photoelektrochemisches Ätzen, 26–28
 Anfangsbedingung, 65
 Aufbau, 34–35
 modulierte Poren, 46–57
 unterschiedliche KOH-pits, 64–67
- Porosität, 56
- Protonstrahlschreiben, 20
- quadratischer Porenquerschnitt, 60
- Rückseitenkontakt, 22, 30
- Raumladungszone, 23, 50–52
 Breite, 23
 Geometrie, 33
 Tunneln, 32
 Fokussierung, 27
 Passivierung, 50
- Reflexionsmessung, 71–74
 Aufbau, 36
- Reziprokes Gitter, 7
- Schottky-Kontakt, 23
- Selbstordnung, 67–68
- Selbststabilisierung, 69
- Sequenz, 54
- Si-Auflösung
 chemische Valenz, 25, 29
 divalent, 24, 50
 tetravalent, 25
- Si/HF-Grenzfläche, 50–52
- Si/HF-Kontakt, 23
 Strom-Spannungskennlinie, 24–25, 31
- Siliziumscheiben, 37
- Spannungsmodulation, 56
- spezifischer Widerstand, 37
 Messung, 81
- Streifen, 78
- striations, 78
- Strom-Spannungsprofil, 53, 83
- Stromprofil, 53
 zick-zack, 47
- Substrat, 80
- Tempern, 48
- tetragonal, 49
- Transmissionsmessung
 Aufbau, 36
- Unordnung, 14, 40, 76–88
 bei invertierten Opalen, 14
 lokal, 83–88
 Paarverteilung, 85
 Parameter, 86
- Versatz, 65
- vollständige Bandlücke, 4, 10–13
 Luftkugeln und -zylinder, 49
-

Vorstrukturierung, 22

Wafer, 37

Literaturverzeichnis

- [Aka03] *Akahane, Y., T. Asano, B.-S. Song, and S. Noda.* High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal. *Nature* **425**, 944 (2003).
- [Aok03] *Aoki, K., H. T. Miyazaki, H. Hirayama, K. Inoshita, T. Baba, K. Sakoda, N. Shinya, and Y. Aoyagi.* Microassembly of semiconductor three-dimensional photonic crystals. *Nature Materials* **2**, 117 (2003).
- [Bir00] *Birner, A., A.-P. Li, F. Müller, U. Gösele, P. Kramper, V. Sandoghdar, J. Mlynek, K. Busch, and V. Lehmann.* Transmission of a microcavity structure in a two-dimensional photonic crystal based on macroporous silicon. *Mater. Sci. Semicon. Process* **3**, 487 (2000).
- [Bis02] *Biswas, R., M. M. Sigalas, K.-M. Ho, and S.-Y. Lin.* Three-dimensional photonic band gaps in modified simple cubic lattices. *Phys. Rev. B* **65**, 205121 (2002).
- [Bla00] *Blanco, A., E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel.* Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature* **405**, 437 (2000).
- [Bre46] *Breamer, W. H. and C. R. Maxwell.* The Crystal Structure of Polonium. *J. Chem. Phys.* **14**, 69 (1946).
- [Cam82] *Campbell, S. and H. Lewerenz.* *Semiconductor Micromachining.* John Wiley & Sons (1982).
- [Cam00] *Campbell, M., D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield.* Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature* **404**, 53 (2000).
- [Can90] *Canham, L. T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [Car00] *Carstensen, J., M. Christophersen, G. Hasse, and H. Föll.* Parameter Dependence of Pore Formation in Silicon within a Model of Local Current Bursts. *phys. stat. sol. (a)* **182**, 63 (2000).
- [Cha91] *Chan, C. T., K. M. Ho, and C. M. Soukoulis.* Photonic band gaps in experimentally realizable periodic dielectric structures. *Europhys. Lett.* **16**, 563 (1991).

- [Cha03] *Chan, T. Y. M. and S. John.* Blueprint for wafer-scale three-dimensional photonic band-gap synthesis by photoelectrochemical etching. *Phys. Rev. E* **68**, 046607 (2003).
- [Che95] *Cheng, C. C. and A. Scherer.* Fabrication of photonic band-gap crystals. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2696 (1995).
- [Che96] *Cheng, C. C., A. Scherer, V. Arbet-Engels, and E. Yablonovitch.* Lithographic band gap tuning in photonic band gap crystals. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 4110 (1996).
- [Chu03] *Chutinan, A., S. John, and O. Toader.* Diffractionless flow of light in all-optical microchips. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 123901 (2003).
- [DeS66] *DeSando, R. J. and R. C. Lange.* The structures of polonium and its compounds-I. *J. inorg. nucl. Chem.* **28**, 1837 (1966).
- [Deu04a] *Deubel, M., G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis.* Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nature Materials* **3**, 444 (2004).
- [Deu04b] *Deubel, M., M. Wegener, A. Kaso, and S. John.* Direct laser writing and characterization of Slanted Pore Photonic Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1895 (2004).
- [Fen03] *Fenollosa, R. and F. Meseguer.* Non-close-packed artificial opals. *Adv. Mater.* **15**, 1282 (2003).
- [Fle02] *Fleming, J. G., S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho.* All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap. *Nature* **417**, 52 (2002).
- [Föll00] *Föll, H., J. Carstensen, M. Christophersen, and G. Hasse.* A New View of Silicon Electrochemistry. *phys. stat. sol. (a)* **182**, 7 (2000).
- [Föll02] *Föll, H., M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse.* Formation and Application of porous silicon. *Mat. Sci. Eng.* **R39**, 93 (2002).
- [Ger05] *Gersen, H., T. J. Karle, R. J. P. Engelen, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, T. F. Krauss, and L. Kuipers.* Real-Space Observation of Ultraslow Light in Photonic Crystal Waveguides. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 073903 (2005).
- [Gra04] *Gratson, G. M., M. Xu, and J. A. Lewis.* Direct writing of three-dimensional webs. *Nature* **428**, 386 (2004).
- [GS02] *Garcia-Santamaria, F., H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, and C. Lopez.* Nanorobotic Manipulation of Microspheres for On-Chip Diamond Architectures. *Adv. Mater.* **14**, 1144 (2002).
- [Hec98] *Hecht, E.* *Optics.* Addison-Wesley (1998).
- [Hig90] *Higashi, G. S., Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari.* Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).

- [Hil00] *Hillebrand, R. and W. Hergert.* Band gap studies of triangular 2D photonic crystals with varying pore roundness. *Solid state commun.* **115**, 227 (2000).
- [Hil03] *Hillebrand, R., S. Senz, W. Hergert, and U. Gösele.* Macroporous-silicon-based three-dimensional photonic crystal with a large complete band gap. *J. Appl. Phys* **94**, 2188 (2003).
- [Hil05] *Hillebrand, R., S. Matthias, and F. Müller.* Theoretical study of a modulated pore approach to a photonic crystal of inverted diamond type. *Phys. Rev. B* **71**, 045125 (2005).
- [Ho90] *Ho, K. M., C. T. Chan, and C. M. Soukoulis.* Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2730 (1990).
- [Ho94] *Ho, K. M., C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, and M. Sigalas.* Photonic bandgap in three dimensions: New layer-by-layer periodic structures. *Solid state commun.* **89**, 413 (1994).
- [Joa95] *Joannopoulos, J. D., R. D. Meade, and J. N. Winn.* *Photonic Crystals Molding the Flow of Light.* Princeton University Press (1995).
- [Joh87] *John, S.* Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- [Joh01] *Johnson, S. and J. Joannopoulos.* Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis. *Opt. Express* **8**, 173 (2001).
- [Kan03] *Kaneko, K., H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata.* Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2091 (2003).
- [Ken60] *Kennedy, D. P.* Spreading Resistance in Cylindrical Semiconductor Devices. *J. Appl. Phys.* **31**, 1490 (1960).
- [Ken02] *Kennedy, S. R., M. J. Brett, O. Toader, and S. John.* Fabrication of Tetragonal Square Spiral Photonic Crystals. *Nano Lett.* **2**, 59 (2002).
- [Kit03] *Kitaev, V. and G. A. Ozin.* Self-assembled surface patterns of binary colloidal crystals. *Adv. Mater.* **15**, 75 (2003).
- [Koe03] *Koenderink, A. F. and W. L. Vos.* Light Exiting from Real Photonic Band Gap Crystals is Diffuse and Strongly Directional. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 213902 (2003).
- [Lau96] *Lau, H., G. J. Parker, and R. Greef.* High aspect ratio silicon pillars fabricated by electrochemical etching and oxidation of macroporous silicon. *Thin Solid Films* **276**, 29 (1996).
- [Leh90] *Lehmann, V. and H. Föll.* Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 653 (1990).
- [Leh91] *Lehmann, V. and U. Gösele.* Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).

- [Leh93] *Lehmann, V.* The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2836 (1993).
- [Leh97] *Lehmann, V.* and *U. Grüning.* The limits of macropore array fabrication. *Thin Solid Films* **297**, 13 (1997).
- [Leh00] *Lehmann, V., R. Stengl,* and *A. Luitgart.* On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Mat. Sci. Eng. B* **69-70**, 11 (2000).
- [Leh02] *Lehmann, V.* *Electrochemistry of Silicon.* Wiley-VCH (Weinheim) (2002).
- [Leo00a] *Leonard, S. W., H. M. van Driel, A. Birner, U. Gösele,* and *P. Villeneuve.* Single-mode transmission in two-dimensional macroporous silicon photonic crystal waveguides. *Opt. Lett.* **25**, 1550 (2000).
- [Leo00b] *Leonard, S. W., J. Mondia, H. van Driel, O. Toader, S. John, K. Busch, A. Birner, U. Gösele,* and *V. Lehmann.* Tunable two-dimensional photonic crystals using liquid-crystal infiltration. *Phys. Rev. B* **61**, R2389 (2000).
- [Leo02a] *Leonard, S. W.* Complete three-dimensional band gap in macroporous silicon photonic crystals. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2917 (2002).
- [Leo02b] *Leonard, S. W., H. van Driel, J. Schilling,* and *R. B. Wehrspohn.* Ultrafast band edge tuning of a two-dimensional silicon photonic crystal via free carriers. *Phys. Rev. B.* **66**, 161102 (2002).
- [Li00] *Li, Z. Y.* and *Z. Q. Zhang.* Fragility of photonic band gaps in inverse-opal photonic crystals. *Phys. Rev. B* **62**, 1516 (2000).
- [Lin98] *Lin, S. Y., J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz,* and *J. Bur.* A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature* **394**, 251 (1998).
- [Lin00] *Lin, S. Y., J. G. Fleming, E. Chow, J. Bur, K. K. Choi,* and *A. Goldberg.* Enhancement and suppression of thermal emission by a three-dimensional photonic crystal. *Phys. Rev. B* **62**, R2243 (2000).
- [Lin01] *Lin, S.-Y., J. G. Fleming, R. Lin, M. M. Sigalas, R. Biswas,* and *K.-M. Ho.* Complete three-dimensional photonic bandgap in a simple cubic structure. *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 32 (2001).
- [Lin03] *Lin, S. Y., J. G. Fleming,* and *I. El-Kady.* Experimental observation of photonic-crystal emission near a photonic band edge. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 593 (2003).
- [Lod04] *Lodahl, P., A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh,* and *W. L. Vos.* Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* **430**, 654 (2004).
- [Lon03] *Loncar, M., A. Scherer,* and *Y. Qiu.* Photonic crystal laser sources for chemical detection. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4648 (2003).
- [Lop03] *Lopez, C.* Materials Aspects of Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).

- [Luo03] *Luo, C., M. Ibanescu, S. G. Johnson, and J. D. Joannopoulos.* Cerenkov radiation in photonic crystals. *Science* **299**, 368 (2003).
- [Mal03] *Maldovan, M., C. K. Ullal, W. C. Carter, and E. L. Thomas.* Exploring for 3D photonic bandgap structures in the 11f.c.c. space groups. *Nature Materials* **2**, 664 (2003).
- [Mal04] *Maldovan, M. and E. L. Thomas.* Diamond-structured photonic crystals. *Nature Materials* **3**, 593 (2004).
- [Mat02] *Matthias, S., J. Schilling, K. Nielsch, F. Müller, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele.* Monodisperse Diameter-modulated gold microwires. *Adv. Mater.* **14**, 1618 (2002).
- [Mat03] *Matthias, S. and F. Müller.* Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets. *Nature* **424**, 53 (2003).
- [Mat04] *Matthias, S., F. Müller, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele.* Large area Three-dimensional Structuring by Electrochemical Etching and Lithography. *Adv. Mater.* **16**, 2166 (2004).
- [Mat05] *Matthias, S., F. Müller, J. Schilling, and U. Gösele.* Pushing the limits of macroporous silicon etching. *Appl. Phys. A* **80**, 1391 (2005).
- [Mig03] *Miguez, H., N. Tetreault, S. M. Yang, V. Kitaev, and G. A. Ozin.* A new synthetic approach to silicon colloidal photonic crystals with a novel topology and an omni-directional photonic bandgap: Micromolding in inverse silica opal (MISO). *Adv. Mater.* **15**, 597 (2003).
- [Mül72] *Müller, P.* IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Manual of Symbols and Technology. *Pure Appl. Chem.* **31**, 578 (1972).
- [Mül00] *Müller, F., A. Birner, J. Schilling, U. Gösele, C. Kettner, and P. Hänggi.* Membranes for micropumps from macroporous silicon. *phys. stat. sol. (a)* **182**, 585 (2000).
- [Nod00a] *Noda, S., A. Chutinan, and M. Imada.* Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure. *Nature* **407**, 608 (2000).
- [Nod00b] *Noda, S., K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan.* Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths. *Science* **289**, 604 (2000).
- [Nor04] *Norris, D. J., E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. E. Scriven.* Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work? *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004).
- [Oga04] *Ogawa, S., M. Imada, S. Yoshimoto, M. Okano, and S. Noda.* Control of Light Emission by 3D Photonic Crystals. *Science* **305**, 227 (2004).
- [Oka02] *Okano, M., A. Chutinan, and S. Noda.* Analysis and design of single-defect cavities in a three-dimensional photonic crystal. *Phys. Rev. B* **66**, 165211 (2002).

- [Ott96] *Ottow, S., V. Lehmann, and H. Föll.* Processing of three-dimensional microstructures using macroporous n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 385 (1996).
- [Pai98] *Painter, O., R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, and I. Kim.* Two-Dimensional Photonic Band-Gap Defect Mode Laser. *Science* **284**, 1819 (1998).
- [Par04] *Park, H.-G., S.-H. Kim, S.-H. Kwon, Y.-G. Ju, J.-K. Yang, J.-H. Baek, S.-B. Kim, and Y.-H. Lee.* Electrically Driven Single-Cell Photonic Crystal Laser. *Science* **305**, 1444 (2004).
- [PL04] *Palacios-Lidon, E., J. Galisteo-Lopez, B. H. Juarez, and C. Lopez.* Engineered Planar Defects Embedded in Opals. *Adv. Mater.* **16**, 341 (2004).
- [Qi04] *Qi, M., E. Lidorikis, P. T. Radkich, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, and H. I. Smith.* A three-dimensional optical photonic crystal with designed point defects. *Nature* **429**, 538 (2004).
- [Rei04] *Reithmaier, J. P., G. Sęk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kularovskii, T. L. Reinecke, and A. Forchel.* Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system. *Nature* **432**, 197 (2004).
- [Sak95a] *Sakoda, K.* Symmetry, degeneracy, and uncoupled modes in two-dimensional photonic lattices. *Phys. Rev. B* **52**, 7982 (1995).
- [Sak95b] *Sakoda, K.* Transmittance and Bragg reflectivity of two-dimensional photonic lattices. *Phys. Rev. B* **52**, 8992 (1995).
- [Sch98] *Schulze, H. J., A. Lüdge, and H. Riemann.* High-Resolution Measurement of Resistivity Variations in Power Devices by the Photoscanning Method. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 4105 (1998).
- [Sch01a] *Schilling, J., A. Birner, F. Müller, R. B. Wehrspohn, R. Hillebrand, U. Gösele, K. Busch, S. John, S. W. Leonard, and H. M. van Driel.* Optical characterisation of 2D macroporous silicon photonic crystals with bandgaps around 3.5 and 1.3 μm . *Opt. Mater.* **17**, 7 (2001).
- [Sch01b] *Schilling, J., F. Müller, S. Matthias, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and K. Busch.* Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore diameter. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1180 (2001).
- [Sch01c] *Schilling, J., R. B. Wehrspohn, A. Birner, F. Müller, R. Hillebrand, U. Gösele, S. W. Leonard, J. P. Mondia, F. Genereux, H. M. van Driel, P. Kramper, V. Sandoghdar, and K. Busch.* A model system for 2D and 3D photonic crystals: macroporous silicon. *J. Opt. A* **3**, 121 (2001).
- [Sch02a] *Schilling, J.* Herstellung und optische Eigenschaften von 2D- und 3D-photonischen Kristallen. Dissertation (2002).

-
- [Sch02b] *Schilling, J., F. Müller, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and K. Busch.* Dispersion relation of 3D photonic crystals based on macroporous silicon. *Mat. Res. Soc. Proc.* **722**, L6.8.1 (2002).
- [Sch05] *Schilling, J., J. White, A. Scherer, G. Stupian, R. Hillebrand, and U. Gösele.* Three-dimensional macroporous silicon photonic crystal with large photonic band gap. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 011101 (2005).
- [See05] *Seet, K. K., V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa.* Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained By Direct Laser Writing. *Adv. Mater.* **17**, 541 (2005).
- [Sei90] *Seidel, H., L. Csepregi, and A. Heuberger.* *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3612 (1990).
- [Sha03] *Sharp, D. N., A. J. Turberfield, and R. G. Denning.* Holographic photonic crystals with diamond symmetry. *Phys. Rev. B* **68**, 205102 (2003).
- [Sol04] *Soljacic, M. and J. D. Joannopoulos.* Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals. *Nature Materials* **3**, 211 (2004).
- [Son03] *Song, B.-S., S. Noda, and T. Asano.* Photonic devices based on in-plane hetero photonic crystals. *Science* **300**, 1537 (2003).
- [Son05] *Song, B.-S., S. Noda, T. Asano, and Y. Akahane.* Ultra-high-Q photonic double-heterostructure nanocavity. *Nature Materials* **4**, 207 (2005).
- [Söz92] *Sözüer, H. S., J. W. Haus, and R. Inguva.* Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
- [Söz93] *Sözüer, H. S. and J. W. Haus.* Photonic bands: simple cubic lattice. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 296 (1993).
- [Sun99] *Sun, H.-B., S. Matuso, and H. Misawa.* Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 786 (1999).
- [Teo04] *Teo, E. J., M. B. H. Breese, E. P. Tavernier, A. A. Bettiol, F. Watt, M. H. Liu, and D. J. Blackwood.* Three-dimensional microfabrication in bulk silicon using high-energy protons. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3202 (2004).
- [Tet04] *Tetreault, N., A. Mihi, H. Miguez, I. Rodriguez, G. A. Ozin, F. Meseguer, and V. Kitaev.* Dielectric Planar Defects in Colloidal Photonic Crystal Films. *Adv. Mater.* **16**, 346 (2004).
- [Toa01] *Toader, O. and S. John.* Photonic band gaps based on tetragonal lattices of slanted pores. *Science* **292**, 1133 (2001).
- [Toa03] *Toader, O., M. Berciu, and S. John.* Photonic band gaps based on tetragonal lattices of slanted pores. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233901 (2003).
- [Toa04] *Toader, O., T. Y. M. Chan, and S. John.* Photonic Band Gap Architectures for Holographic Lithography. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 043905 (2004).
-

- [Tur58] *Turner, D. R.* Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [Uhl56] *Uhlir, A.* Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *Bell System Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [Ull04] *Ullal, C. K., M. Maldovan, E. L. Thomas, G. Chen, Y.-J. Han, and S. Yang.* Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5434 (2004).
- [Vel97] *Velev, O. D., T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff.* Porous silica via colloidal crystalization. *Nature* **389**, 447 (1997).
- [Ven04] *Venkataraman, S., G. Schneider, J. Murakowski, S. Shi, and D. Prather.* Fabrication of three-dimensional photonic crystals using silicon micromachining. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2125 (2004).
- [Vil92] *Villeneuve, P. R. and M. Piche.* Photonic band gaps in two-dimensional square and hexagonal lattices. *Phys. Rev. B* **46**, 4969 (1992).
- [Vla01] *Vlasov, Y. A., X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris.* On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature* **414**, 289 (2001).
- [Vuk03] *Vukusic, P. and J. R. Sambles.* Photonic structures in biology. *Nature* **424**, 852 (2003).
- [Wat71] *Watanabe, Y. and T. Sakai.* Application of a thick anode film to semiconductor devices. *Rev. Electron. Commun. Labs.* **19**, 899 (1971).
- [Wij98] *Wijnhoven, J. E. G. J. and W. L. Vos.* Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania. *Science* **281**, 802 (1998).
- [Yab87] *Yablonovitch, E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [Yab91] *Yablonovitch, E., T. J. Gmitter, and K. M. Leung.* Photonic band structure: the face-centered cubic case employing nonspherical atoms. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).
- [Yos04] *Yoshie, T., A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe.* Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature* **432**, 200 (2004).
- [Zha91] *Zhang, X. G.* Mechanism of Pore Formation on n Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3750 (1991).
- [Zha01] *Zhang, X. G.* *Electrochemistry of Silicon and Its Oxids.* Kluwer Academic (New York) (2001).
- [Zha04] *Zhang, X. G.* Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **151**, C69 (2004).

Publikationsliste

Originalarbeiten:

- *Schilling, J., F. Müller, S. Matthias, R. B. Wehrspohn, U. Gösele and K. Busch.* 3D photonic crystals made out of macroporous silicon by modulation of pore diameter. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1180 (2001).
- *Matthias, S., J. Schilling, K. Nielsch, F. Müller, R. B. Wehrspohn and U. Gösele.* Monodisperse Diameter-modulated gold microwires. *Adv. Mater.* **14**, 1618 (2002).
- *Matthias, S., and F. Müller.* Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets. *Nature* **424**, 53 (2003).
- *Matthias, S., F. Müller, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele.* Large area Three-dimensional Structuring by Electrochemical Etching and Lithography. *Adv. Mater.* **16**, 2166 (2004).
- *Matthias, S., F. Müller, J. Schilling, and U. Gösele.* Pushing the limits of macroporous silicon etching. *Appl. Phys. A* **80**, 1391 (2005).
- *Hillebrand, R., S. Matthias, and F. Müller.* Theoretical study of a modulated pore approach to a photonic crystal of inverted diamond type. *Phys. Rev. B* **71**, 045125 (2005).
- *Nielsch, K., F. J. Castano, C. A. Ross, S. Matthias, and W. Lee.* Synthesis of Cobalt/Polymer Multilayer Nanotubes. *Appl. Eng. Mater.* **7**, 217 (2005).
- *Mertens, G., R. B. Wehrspohn, H. S. Kitzrow, S. Matthias and U. Gösele.* Tunable defect mode in a three dimensional photonic crystal made of macroporous silicon and a liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* , subm. (2005).
- *Matthias, H., T. Röder, R. B. Wehrspohn, H. S. Kitzrow, S. Matthias and S. J. Picken.* A new optical method to investigate the liquid crystal director field appearing in a photonic crystal template. *Appl. Phys. Lett.* , subm. (2005).
- *Matthias, S., F. Müller, and U. Gösele.* Simple cubic three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon and anisotropic post treatment. *J. Appl. Phys.* , in press (2005).

Konferenzbeiträge:

- *Matthias, S., F. Müller, R. Hillebrand, J. Schilling and U. Gösele.* Three-dimensional silicon-based photonic crystals fabricated by electrochemical etching. 1st IEEE International Conference on Group IV Photonics (GFP), 29. Sept. - 1. Okt. 2004, Hong Kong, PR China.
- *Gösele, U., R. Hillebrand, F. Kolb, S. Matthias, F. Müller, V. Schmidt, L. Schubert, S. Senz, R. Wehrspohn, P. Werner, M. Zacharias and N. Zakharov.* Unconventional structuring of silicon: From photonic crystals to nanowires and quantum dots. Proc. 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Nov. 22-26, 2004, Kona, Hawaii, USA.
- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Characterization of simple cubic 3D photonic crystals with complete photonic bandgaps. Photonics West 2005 - Showcasing the Age of Light, Jan. 22.-27., 2005, San Jose, Kalifornien, USA
- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Three-dimensional structuring of silicon for photonic crystals with complete photonic bandgap. Photonics West 2005 - Showcasing the Age of Light, Jan. 22.-27., 2005, San Jose, Kalifornien, USA

ausgewählte Vorträge:

- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Driftratsche auf der Basis von makroporösem Silizium. Frühjahrstagung des Arbeitskreises statistische Physik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 24. März 2003, Dresden, BRD
- *Matthias, S., F. Müller, C. Jamois, R. B. Wehrspohn and U. Gösele.* Photonic crystals with complete three-dimensional photonic bandgap in macroporous silicon. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, März 8.-12, 2004, Regensburg, BRD
- *Matthias, S., F. Müller, C. Jamois, R. B. Wehrspohn and U. Gösele.* Three-dimensional electrochemical structuring of silicon. 4th International Conference on Porous Semiconductors - Science and Technology, März 14.-19, 2004, Cullera/Valencia, Spanien
- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Unconventional microscale structuring of silicon and its applications. Seminar, 20. Jan. 2005, California Institute of Technology, Pasadena, Kalifornien, USA (invited)
- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Three-dimensional structuring of silicon for photonic crystals with complete photonic bandgap. Photonics West 2005 - Showcasing the Age of Light, Jan. 22.-27., 2005, San Jose, Kalifornien, USA
- *Matthias, S., F. Müller and U. Gösele.* Unconventional microscale structuring of silicon and its applications. Seminar, 31. Jan. 2005, IBM Watson Research, York Town Heights, New York, USA
- *Matthias, S., F. Müller, R. Hillebrand and U. Gösele.* Investigation on fabrication related disorder in 3d macroporous silicon PCs. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 8. März 2005, Berlin, BRD

Ehrungen:

Forschungspreis 2003 des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt.
Otto-Hahn Medaille der Max-Planck-Gesellschaft 2004.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit in der ein oder anderen Weise beigetragen haben.

Prof. Ulrich Gösele danke ich für die langjährige Unterstützung, Förderung und die Freiheit bei der Bearbeitung dieses interessanten Forschungsthemas. Besonders bedanke ich mich für seinen Vorschlag zum Forschungspreis des Landes Sachsen-Anhalt.

Mein Dank gilt an dieser Stelle der Kommission, die über die Vergabe des Forschungspreises 2003 entschieden hat. Vielen Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen - Sie haben mich sehr motiviert und mir die Doktorarbeit sehr erleichtert.

Mein herzlichster Dank gehört meinem Betreuer Dr. Frank Müller für die vielen Diskussionen und Gespräche, das jederzeit offene Ohr für experimentelle Fragen und Anregungen. Danke für den Blick für das Wesentliche. Danke für die schnelle Hilfe in allen Rechnerfragen insbesondere während der hektischen Endphase des Zusammenschreibens.

Ich möchte mich bei Dr. Reinald Hillebrand für die interessanten Diskussionen und die Unterstützung bei den theoretischen Rechnungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Volker Lehmann und Barbara Hassler von Infineon Technologies für ihre Unterstützung in allen Fragen der Photolithographie und der Lieferung von Siliziumsubstraten.

Bei Dr. Martin Steinhart bedanke ich mich für die entgegengebrachte Unterstützung.

Bei Prof. Ralf B. Wehrspohn von der Universität Paderborn bedanke ich mich für die langjährige Unterstützung im Vorfeld meiner Dissertation sowie die Anregungen und Gespräche.

Dr. Cécile Jamois danke ich für die Einführung in das MIT-Paket zur Berechnung von Bandstrukturen.

Dr. Antje Lüdke und Dr. Helge Riemann vom Institut für Kristallzüchtung danke ich für die elektrische Charakterisierung des Siliziumsubstrats.

Mein Dank gilt Dr. Koschine und Dr. Hartmann von Bruker Optics für Ihre allzeit freundliche Unterstützung in allen Gerätefragen und insbesondere für die elektronische Datenauswertung.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern der Verwaltung für Ihre freundliche und allzeit hilfsbereite Unterstützung bedanken. Bei Fr. Trautmann bedanke ich mich für die umsichtige Finanzverwaltung der Projektgelder.

Bei Prof. Heinrich Graener und Kerstin Mitzschke von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bedanke ich mich für die sich entwickelnde Kooperation zur nichtlinearen Optik an dreidimensionalen photonischen Kristallen.

Prof. Heiz Kitzerow und Guido Mertens von der Universität Paderborn danke ich für die interessanten Experimente zur Flüssigkristallinfiltration und zum externen Schalten der Defektresonanz.

Bei Dr. Silke Christiansen bedanke ich mich für die Messungen am Transmissionselektronenmikroskop zur Lichterzeugung mit schnellen Elektronen in photonischen Kristallen.

Für die experimentelle Unterstützung während meiner Arbeit danke ich in besonderem Maße Fr. Cornelia Sklarek.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanke ich mich bei meinen Kollegen Dr. Petra Göring, Dr. Stefan Richter, Dr. Johannes Heitmann, Dr. Jörg Schilling, Dr. Jinsub Choi, Dr. Cécile Jamois, Dr. Kornelius Nielsch, Dr. Mato Knez, Torsten Geppert, Yun Luo, Danilo Zschech, Johannes Hohlbein, Florian Kolb und Frank Fleischer.

Bei Dr. Martin Bartsch und Dr. Jan Heise bedanke ich mich für die Einweisung ins Marathontraining sowie die zahlreichen leider sieglosen Mannschaftszeitfahren.

Für das kritische Lesen der Arbeit bedanke ich mich bei Frank Müller, Olaf Matthias, Reinald Hillebrand sowie Martin Steinhart.

Mein Dank gilt ganz besonders meinen Eltern, meinem kleinen Maxim und meiner Freundin Daniela für die Ablenkung und die Marmelbahn...

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Sven Matthias

Halle (Saale), den 8. April 2005

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Matthias
Vorname: Sven
Adresse: Seebener Str. 14, Halle, 06114
Geburtsdatum: 29. August 1977
Geburtsort: Halle

Bildungsweg:

Sept. 1984 - Jul. 1986: Ernst Thälmann Oberschule in Halle

Sept. 1986 - Jun. 1996: bis 1991: Dr. Kurt-Fischer-Schule in Halle ab 1991: Johann-Gottfried Herder Gymnasium in Halle

Juni 1996: Abitur

Sep. 1996 - Okt. 1997: Zivildienst im Landesbildungszentrum für Körperbehinderte

Okt. 1997 - Nov. 2002: Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Nov. 2001: Geburt von Maxim Füssel

Dec. 2001 - Nov. 2002: Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Thema: Experimentelle Realisierung einer Driftratsche

Jan. 2003: Diplom in Physik

Nov. 2002 - Apr. 2005: Doktorarbeit am Max-Planck-Institut f. Mikrostrukturphysik