

Untersuchungen optischer Eigenschaften von porösen Strukturen auf der Basis von III-V-Halbleiterverbindungen

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Phys.(Univ. Odessa) Andrei Sarua

geboren am 20. Dezember 1975 in Harkov

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Monecke, Freiberg
Prof. Dr. habil. I. M. Tiginyanu, Chisinau
Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Siegel, Freiberg

Tag der Verleihung: 1. Dezember 2000

Lebenslauf

Andrei Sarua,

geboren am 20 Dezember 1975 in Harkov (Ukraine)

- | | |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1981 - 1990 | Grund- und Mittelschule Nr.9 in Bendery (Rep. Moldau) |
| 1990 - 1992 | Theoretisches Lyzeum Nr.1 in Bendery (Rep. Moldau).
Fakultät für Mathematik und Physik |
| 1992 - 1997 | Staatsuniversität in Odessa (Ukraine). Fakultät für Physik |
| WS1996 - SS1997 | Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der
Akademie der Wissenschaften Moldau (Prof. Dr. I.M.
Tiginyanu) und am Fakultät für Physik der Universität
Odessa, (Experimentelle Physik, Dr. habil. V.V. Zotov)
<i>„Photolumineszenz an mittels MOCVD hergestellten
dünnen GaN-Schichten“</i> |
| 4.07.1997 | Diplom in Physik (Universität Odessa)
Master für Physik und Mathematik |
| 1998 - 2000 | Promotion an der TU Bergakademie Freiberg bei Prof.
Dr. J. Monecke Institut für Theoretische Physik.
Graduiertenkolleg <i>„Transportvorgänge in porösen
Systemen der Verfahrens- und Geotechnik“</i> |

Datum: 15, Dezember 2000

Unterschrift: A. Sarua

Der Fortschritt des Wissens ist im Grunde ein dauernder Zuwachs an immer neuen Rätseln, von denen wir vorher keine Ahnung hatten. Das heisst: Wir wissen schon sehr viel darüber wieviel wir noch nicht wissen – wir erkennen unsere Ignoranz immer besser...

Stanislaw Lem

Symbolverzeichnis		5
1	Einleitung	7
2	Herstellung von porösen Strukturen	11
	2.1 Elektrochemisches Ätzen	12
	2.2 Ionenimplantation	16
	2.3 Herstellung, Morphologie und SEM-Aufnahmen	18
3	Effektive Medien Theorie (EMT)	25
	3.1 Effektive Materialkonstanten	25
	3.2 Effektive Dielektrizitätskonstante	26
	3.3 Klassifizierung von heterogenen Medien	27
	3.4 Spezielle Fälle	28
	3.5 Bergman'sche Spektraldarstellung	30
	3.6 Anwendung der EMT auf poröse III-V-Halbleiterverbindungen	32
4	Raman und FTIR-Spektroskopie	41
	4.1 Raman- und mikro-Raman-Spektroskopie	41
	4.1.1 Ramanstreuung an Phononen	41
	4.1.2 Kopplung zwischen Plasmonen und optischen Phononen	45
	4.2 Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie	49
	4.2.1 Absorption durch Phononen	49
	A. Dielektrische Funktion	49
	B. Photon-Phonon-Wechselwirkung	51
	4.2.2 Absorption und Reflexion freier Ladungsträger	53

5	Ramanspektroskopische Untersuchungen	54
	5.1 Untersuchungen an GaP	56
	5.1.1 Ramanspektren von bulk-GaP	56
	5.1.2 Implantierte GaP-Kristalle	60
	A. Ionenimplantation	60
	B. Thermische Behandlung	64
	C. Implantierte poröse GaP-Schichten	66
	5.1.3 Ramanspektren poröser GaP-Strukturen	68
	A. Optische Moden in porösen GaP-Strukturen	68
	B. Fröhlich-Moden in porösen GaP-Strukturen	71
	C. Elektrische Eigenschaften	77
	5.2 Untersuchungen an GaAs und InP	81
	5.2.1 Bulk-GaAs und -InP	82
	5.2.2 Por-GaAs und por-InP	85
	A. Optische Moden und elektrische Eigenschaften	85
	B. Fröhlich-Moden	88
6	Infrarotreflexionsspektren	90
	6.1 GaP	90
	6.2 InP und GaAs	93
7	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	103
	Danksagung	110

SYMBOLVERZEICHNIS

e	Elementarladung (1.602×10^{-19} C)
E	Energie
E_A, E_D	Aktivierungsenergien von Akzeptor- und Donatorzuständen
E_C, E_V	Energie der Leitungs- und Valenzbandkante
E_F	Fermienergie
EMT	Effektive Medien Theorie
FWHM, b	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
FM	Fröhlich-Mode
F-L,	Longitudinale Fröhlich-Mode
F-L ₋ , F-L ₊	Gekoppelte longitudinale Fröhlich-Moden
F-T	Transversale Fröhlich-Mode
F-T ₋ , F-T ₊	Gekoppelte transversale Fröhlich-Moden
g_D	Entartungsgrad des Grundzustandes
h, \hbar	Plancksches Wirkungsquantum h , $\hbar = h/2\pi$
I	Ramanintensität
J	Stromdichte
k_B	Boltzmannkonstante
L_D	Dicke einer Verarmungsschicht
LO-Mode	Longitudinale optische Phonon-Mode
LOPC-Mode	Gekoppelte LO-Phonon-Plasmon-Mode
m_o	Elektronenmasse
m^*	Mittlere effektive Masse in Einheiten von m_o
m_n^*, m_p^*	Effektive Masse von Elektronen und Löchern in Einheiten von m_o
n	Elektronenkonzentration
$n(\omega)$	Brechungskoeffizient (Funktion)
N_D, N_A	Konzentration von Donatoren/Akzeptoren
N_D^+, N_A^-	Konzentration von ionisierten Donatoren/Akzeptoren
\mathbf{P}	Vektor der Polarisation
p	Konzentration von Löchern
por-GaAs	Poröses Galliumarsenid (GaAs)
por-GaP	Poröses Galliumphosphid (GaP)
por-InP	Poröses Indiumphosphid (InP)
por-Si	Poröses Silizium (Si)
R	Reflexionsvermögen
R_H	Hallkoeffizient
T	Temperatur
TO-Mode	Transversale optische Mode
\vec{k}, \vec{q}	Wellenvektoren von Licht und von Phononen

χ	Suszeptibilität
ϵ	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon(0)$	Dielektrizitätskonstante bei der Frequenz gleich Null
$\epsilon(\infty)$	Dielektrizitätskonstante bei der hohen Frequenzen (unterhalb elektronischer Anregungen)
$\epsilon_{\text{eff}}, \epsilon_{\text{eff}}(\omega)$	Effektive dielektrische Funktion
Γ	Plasmondämpfung
γ	Phonondämpfung
φ_0	Oberflächenpotential
κ, α	Absorptionskonstante
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_H	Hallbeweglichkeit
θ	Einfallswinkel
ρ	Ladungsdichte, spezifischer elektrischer Widerstand
σ	Elektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge (Vakuum)
λ^*	Wellenlänge des Lichtes innerhalb des Materials
ω	Kreisfrequenz
$\Delta\omega$	Frequenzverschiebung, Ramanverschiebung
ω_{LO}	Kreisfrequenz des longitudinalen optischen Phonons
ω_{TO}	Kreisfrequenz des transversalen optischen Phonons
ω_F	Kreisfrequenz einer Fröhlich-Mode
ω_{F-L}	Kreisfrequenz einer longitudinalen Fröhlich-Mode
ω_{F-T}	Kreisfrequenz einer transversalen Fröhlich-Mode
ω_{pl}	Kreisfrequenz von Plasmonen

1. EINLEITUNG

Poröse Halbleiter, speziell poröses Silizium (por-Si), sind im Prinzip seit den 50-er Jahren bekannt [1-4]. Mit der Entdeckung einer sichtbaren Lumineszenz von por-Si selbst bei Raumtemperatur durch L.T. Canham im Jahre 1990 [5] riefen poröse Halbleiter zunehmendes Interesse hervor und waren und sind Gegenstand sehr vieler Untersuchungen [5-37]. Dadurch wurde die Porosität nicht nur als ein Fakt, der eine Störung der perfekten Kristallstruktur verursachen kann, sondern auch als eine Möglichkeit, die neue gewünschte Eigenschaften in schon bekannten Halbleitermaterialien hervorbringen kann, erkannt.

Stimuliert durch den Fortschritt in der Herstellung von por-Si [6, 8-11], wurden auch auf der Basis verschiedener binärer Halbleitermaterialien (z.B. GaP, GaAs, SiC etc.) poröse Strukturen hergestellt [12-33]. Neben höheren Dielektrizitätswerten im sichtbaren Bereich haben die porösen polaren III-V-Materialien einige weitere relative Vorteile gegenüber por-Si, z.B. erweiterte Möglichkeiten der Änderung der Zusammensetzung, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und ein Kristallgitter ohne Inversionssymmetrie. Diese Eigenschaften sind von großer Bedeutung für eventuelle Anwendungen von porösen Materialien in der Sensorelektronik oder als photonische Bauelemente. Die mit Poren erzielbare Oberflächenvergrößerung wurde z.B. verwendet um Kondensatoren mit hohen Kapazitäten auf Halbleiterbasis zu entwickeln [34] oder zur elektrischen Isolierung in der SOI- (*engl.* Si-on-insulator) Technologie [35-37]. Im Jahr 1987 wurde ferner von E. Yablonovitch [38] und S. John [39] vorgeschlagen, einen „Halbleiter für Licht“ künstlich herzustellen, indem ein dielektrisches Material periodisch auf der Skala einer Lichtwellenlänge strukturiert wird. Hiervon erwartet man zahlreiche neue optische Effekte, die durch Beeinflussung der spektralen Modendichte auftreten können [36, 40]. Als potentielle Möglichkeit, um solche künstlichen Strukturen herzustellen, bietet sich die Technik der Mikrostrukturierung von Halbleitern mittels elektrochemischen Ätzens an.

Meistens werden poröse III-V-Halbleiter, ähnlich wie por-Si, durch elektrochemisches Ätzen von n-dotiertem Material in flußsäurehaltigen Lösungen hergestellt [41]. Die dabei entstehenden porösen Strukturen können durch mehrere Prozessparameter beeinflusst werden. Die technologischen Bedingungen und die Eigenschaften des Ausgangsmaterials sind hier

von großer Bedeutung, ihre Einflüsse auf die Eigenschaften der porösen Strukturen müssen präzise definiert und untersucht werden.

Eine genaue Kenntnis des Ursprungs der besonderen optischen Eigenschaften poröser Materialien ist wesentlich, um mögliche Anwendungen dieses Materials zu verstehen und zu optimieren. Im Fall des por-Si war das (i) die sichtbare Lumineszenz durch Erhöhung der Bandlücke von 1.1eV in kristallinem Si (c-Si) auf etwa 1.8 eV in por-Si und (ii) der hohe Wirkungsgrad der Photolumineszenz (PL) gegenüber c-Si [7, 10].

Trotz der Vielzahl der Arbeiten gibt es keine einheitliche Meinung zur Erklärung dieser Phänomene, es wurden mehrere Modelle vorgeschlagen [7]. Die ersten Arbeiten zum „leuchtenden“ Silizium [5, 42] ordneten die Lumineszenz einem geometrischen Quanteneffekt in diesen kristallinen Siliziumteilchen (c-Si) zu. Andererseits ist die größere innere Oberfläche des porösen Siliziums [43, 44] durch eine hohe Konzentration oberflächenkorrelierter oder molekulartiger Zustände geradezu dazu prädestiniert, die hohe Quantenausbeute auf bereits bekannte siliziumartige Lumineszenzzentren hoher Konzentration zurückzuführen. Verschiedene Modelle können in etwa fünf wichtige Gruppen je nach Material, das als mikroskopische Quelle zur Lichtemission beiträgt, eingeteilt werden. Noch heute werden neue Modelle für die Beschreibung des PL-Mechanismus in por-Si vorgeschlagen [7].

Das geometrische Quantenmodell ordnet strahlende Übergänge in porösem Silizium der Rekombination von Elektronen und Löchern zu, die auf kristalline Bereiche mit Durchmessern von wenigen nm begrenzt sind. Im einfachsten Fall wird die gegenüber c-Si veränderte Lumineszenzenergie durch eine verbreiterte Bandlücke in den Nanokristalliten erklärt. Dieser Effekt wurde bereits für nanokristalline Cluster verschiedener Halbleiter diskutiert [45-49].

Im Fall der III-V-Halbleiter wurde auch die Photolumineszenz bei Energien über der in kristallinen Materialien vorhandenen Bandlücke beobachtet [15, 24, 26, 50-52]. Im Vergleich zu por-Si steckt das Verständnis dieses Effektes noch in den „Kinderschuhen“. So werden z.B. quantendimensionale Effekte [14, 26] sowie Oberflächenzustände [52] als mögliche Ursache für die UV-PL in por-GaP vermutet [14].

Die porösen Materialien auf der Basis von III-V-Halbleitern bieten auf Grund ihrer polaren Bindungen einige zusätzliche Möglichkeiten, um Zugang zu Kenntnissen der fundamentalen Eigenschaften dieser Materialien zu gewinnen. Neben der Aufspaltung von optischen Phononenmoden findet man auch im Schwingungsspektrum eines Festkörpers an

der Oberfläche lokalisierte Anregungen vom akustischen und vom optischen Typ, wie z.B. Oberflächenphononen, Oberflächenpolaritonen und Oberflächenplasmonen [53, 54]. Durch den erhöhten Oberflächenbeitrag in porösen Medien sind alle diese Anregungen „verstärkt“. Dazu gehört auch die Beobachtung von sog. Fröhlich-Moden in III-V-Halbleitern [55], die einer Schwingung des dielektrischen Dipolmomentes, das sich durch Oberflächenpolarisation bildet, entsprechen. Diese Moden wurden bereits für por-GaP und por-GaAs in Ramanstreuung [15-17, 50, 56-62] und in por-SiC in FTIR-Reflexionspektren beobachtet [63].

Andererseits wurde in den letzten Jahren auch eine erhebliche Verstärkung von nichtlinearen optischen Effekten, z.B. die Generation der zweiten Harmonischen (*engl.* SHG), in porösen Halbleitern gefunden [64]. Eine mögliche Erklärung dafür kann durch Veränderungen in der Kristallsymmetrie, die durch Einführung künstlicher Porengitter verursacht ist, gegeben werden.

Die Anzahl von Publikationen, die sich mit porösen III-V-Materialien befassen, ist gegenüber por-Si relativ gering. Und es sind bisher, soweit uns bekannt ist, keine Übersichtsarbeiten, die einen zusammenfassenden Überblick über dieses Thema bieten, in der Literatur zu finden.

Deshalb werden wir hier einen möglichst breiten Überblick über das Problem der optischen Schwingungsspektren in porösen III-V-Halbleitern geben. Wichtig ist dabei nicht nur die Gewinnung der experimentellen Werte verschiedener Art, sondern auch die Entwicklung eines theoretischen Modells für die Beschreibung heterogener Medien, die sogenannte Effektive Medien Theorie (EMT). Poröse Halbleiter sind ausgeprägte Beispiele von solchen heterogenen Strukturen, die in unserem Fall aus einer Halbleitermatrix und aus luftgefüllten Poren bestehen.

Es wurden im Lauf der Zeit verschiedene Versuche unternommen, um passende sog. Mischungsformeln für die Beschreibung effektiver Materialkonstanten zu gewinnen [65-74]. Diese würden es erlauben, die Eigenschaften eines komplizierten Mediums aus der Kenntnis der Eigenschaften der Bestandteile und der Morphologie zu beschreiben. Eine der wichtigsten Materialkonstanten ist die komplexe dielektrische Funktion, die für grundlegende elektrische und optische Materialeigenschaften von Festkörpern verantwortlich ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist es wichtig, eine effektive komplexe dielektrische Funktion für poröse Halbleiter zu gewinnen, die eine möglichst gute Beschreibung der optischen Spektren liefert.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Charakterisierung der optischen und elektrischen Eigenschaften von porösen Strukturen auf der Basis von III-V-Halbleiterverbindungen und in der adäquaten theoretischen Beschreibung der effektiven Eigenschaften dieser heterogenen Strukturen. Schwerpunkte der Arbeit sollten deshalb sein

- Möglichkeiten der reproduzierbaren Herstellung von porösen Strukturen, insbesondere von räumlich geordneten Gitterstrukturen. Bestimmung der wichtigen Einflussparameter und der nötigen Bedingungen
- Neue durch Porosität entstehende Eigenschaften. Besonderheiten von porösen Materialien auf der Basis von polaren Halbleitern
- Einsatz von Raman- und FTIR-Spektroskopie für die Untersuchung poröser Halbleiter
- Realistische Beschreibung der heterogenen Medien durch effektive Materialkonstanten auf der Basis der Effektiven Medien Theorie (EMT)
- Anwendung der EMT auf optische (frequenzabhängige) und elektrische Eigenschaften. Vergleich zwischen Theorie und experimentellen Ergebnissen.

Nach der Einleitung folgt die Beschreibung der Grundlagen des elektrochemischen Ätzens der Halbleitermaterialien und die Beschreibung der hergestellten Proben sowie der technologischen Bedingungen (Kapitel 2).

Danach werden die Grundlagen der Effektiven Medien Theorie erläutert, die eine Möglichkeit der Modellbeschreibung der effektiven Materialeigenschaften von heterogenen Substanzen bietet. Dabei wird die Betrachtung auf den Fall der komplexen dielektrischen Funktion fokussiert und die daraus abgeleiteten optischen Eigenschaften werden für III-V bzw. allgemein für polare Halbleiter betrachtet (Kapitel 3).

Anschließend werden die experimentellen Methoden (Kapitel 4) und wichtige experimentelle Erkenntnisse (Kapitel 5, 6) vorgestellt. Die porösen Strukturen werden mittels Raman- und FTIR-Spektroskopie untersucht. Damit erreichte Ergebnisse werden mit der theoretischen Modellierung auf der Basis der EMT verglichen.

Kapitel 7 enthält eine Zusammenfassung und einen kurzen Ausblick.

2. HERSTELLUNG VON PORÖSEN MATERIALIEN

Elektronische Eigenschaften von Materialien können heute schon zu einem erheblichen Maß beeinflusst werden, um bestimmte erwünschte Effekte zu erreichen. Durch gezielte Dotierung von Halbleitern, aber auch durch Quantendimensionseffekte und Bandgap-Engineering wird das elektronische Verhalten wesentlich beeinflusst und bietet die Basis für zahlreiche Bauelemente. Eine ähnliche Beeinflussung der optischen Eigenschaften könnte eine neue Materialienklasse schaffen.

In der industriellen Halbleitertechnologie ist kristallines Silizium das dominierende Material, dessen Eigenschaften sehr gut untersucht sind. Die Bildung von porösem Silizium durch elektrochemisches Ätzen in wässriger Flußsäure wurde bereits in den 50-er Jahren beobachtet [1, 2]. Im Gegensatz zu den ungeordneten, schwammförmigen Strukturen im Nanometerbereich lassen sich bei bestimmten Prozessparametern auch geordnete Strukturen mit gerichteten Poren im meso- (2 - 200 nm) und makroskopischen (> 200 nm) Bereich herstellen. Die Hoffnung, damit auch die Optoelektronik für Si erschließen zu können, rief intensive Untersuchungen dieser Substanzen hervor [5-7, 10, 11].

Allgemein entstehen poröse Strukturen, wenn die Ätzgeschwindigkeit richtungsabhängig oder anisotrop ist [41]. Bei isotropem Ätzverhalten erfolgt ein Polier-Ätzen. Gegenüber dem Si ist das elektrochemische Ätzen in III-V-Halbleitern auf Grund komplizierterer Mechanismen bei den Elektrodenreaktionen in Verbindungshalbleitern weniger verstanden, weil die Gitterplätze der Elementarzelle durch verschiedene Atomsorten besetzt sind. Neben bekannten Ätzformen der kubischen Kristalle treten die Kombinationen von ebenen und gerundeten Ätzflächen hinzu. Für die komplizierteren Ätzratenverhältnisse in Verbindungshalbleitern werden die elektronischen und damit die Bindungseigenschaften verschiedener Atome in den Kristallen diskutiert [41, 75, 76]. Um geforderte spezielle Strukturen bzw. Eigenschaften zu erzielen, müssen die Parameter und der Verlauf des Ätzprozesses genau bekannt sein. Daher werden in diesem Kapitel einerseits die Grundlagen der Elektrochemie und andererseits die wichtigsten Einflussparameter für die kontrollierte Porenbildung beschrieben. Die Herstellung der porösen Materialien wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit eher in allgemeiner Form dargestellt, da die optischen Untersuchungen und die

Möglichkeit der Charakterisierung von porösen Halbleiterstrukturen mit optischen Methoden die Hauptziele sind.

2.1 ELEKTROCHEMISCHES ÄTZEN

Für grundlegende Konzepte des Ladungstransports in Festkörpern und in Lösungen muss auf die folgende Literatur verwiesen werden [41, 77, 78]. Prinzipiell erfolgt ein Ladungstransport in Festkörpern durch freie Elektronen im Leitungsband und durch Löcher im Valenzband, während in Elektrolytlösungen Ionen die Ladungsträger sind und es keine freien Elektronen gibt. Daher muss an einer Elektrolyt-Festkörper-Grenzfläche ein Ladungsträgeraustausch stattfinden, um einen Stromfluß zu ermöglichen. Dies impliziert jedoch gleichzeitig eine chemische Redox-Reaktion, da der Ladungszustand der elektrolytischen Ladungsträger geändert wird.

- **Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt**

Eine grundlegende Rolle in der Beschreibung von Vorgängen, die bei der elektrischen Kontaktierung verschiedener Materialien auftreten, spielt das elektrochemische Potential. Bringt man zwei unterschiedliche Materialien miteinander in Kontakt, so führt die Differenz in den elektrochemischen Potentialen so lange zu einer Verschiebung der Ladungsträger in der Grenzschicht, bis ein Ausgleich der Potentiale über eine geladene Grenzschicht stattfindet. In der Halbleiterphysik spricht man von der Differenz im Fermi-niveau. Das elektrische Verhalten von Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten weist viele Ähnlichkeiten mit einem Halbleiter-Metall-Kontakt auf. In einem Metall sammeln sich an der Grenzfläche freie Elektronen an, während im Elektrolyt Ionen eine geladene Doppelschicht von wenigen Ångström (Helmholtz-Modell) bilden. Auf der Halbleiterseite muß die Ladungsschicht im Metall bzw. Elektrolyt durch eine ebenso große Ladungsmenge mit entsprechendem Vorzeichen kompensiert werden. Dies kann je nach Vorzeichen durch eine Ansammlung von Majoritäts- oder Minoritätsladungsträgern erfolgen, aber auch durch eine Schicht von ionisierten ortsfesten Dotieratomen. Auch im Elektrolyt kann sich vor allem bei niedrigen Konzentrationen zusätzlich eine Art von Raumladungsschicht ausbilden.

- **Chemische Reaktionen**

Um den Ladungstransport auf die Elektrode zu ermöglichen, muss eine elektrochemische Reaktion stattfinden. Im Falle einer anodischen Reaktion müssen entweder Elektronen in die

Halbleiterelektrode injiziert oder Löcher an die chemischen Spezies im Elektrolyt abgegeben werden. Das Konzept des Defektelektrons ergibt jedoch keinen Sinn im Bereich des Elektrolyts. Ein Defektelektron wird vielmehr an der Oberfläche des Halbleiters zu einer gebrochenen Bindung. Beide, Löchereinfang oder Elektroneninjektion, sind gleichbedeutend mit der Oxidation einer chemischen Spezies an der Grenzfläche, jedoch mit einem unterschiedlichen Energiebedarf.

Bei anodischer Polung in sauren Lösungen wird die Halbleiterelektrode oxidiert, so dass sich eine Oxidschicht bildet, die die Reaktion zum Stillstand bringt. In flußsäurehaltigen Lösungen ist die Oxidschicht nicht stabil, und es erfolgt eine Auflösung der Anode, je nach anliegender Spannung und Valenz in verschiedene Reaktionen. In III-V-Materialien sind die Ionen von der III-Gruppe löslich als III^{3+} (in Säuren) oder als z.B. Gallate ($\text{Ga}(\text{OH})_4^-$), in Alkalien). Phosphor ist als P(III) oder P(V) leicht löslich in Form vieler Phosphite und Phosphate. Einen Überblick über Ätzbedingungen und Auflösungsreaktionen findet man in [41].

In alkalischen Lösungen wird die Halbleiterelektrode auch ohne Ladungsträgeraustausch rein chemisch angegriffen.

N-Typ dotierte Elektroden befinden sich unter anodischer Spannung im Sperrbereich, weshalb ihr Verhalten stark von einer möglichen Erzeugung von Löchern abhängt. Der Stromfluss kann entweder durch hohe Durchbruchsspannungen oder durch Photogeneration von Ladungsträgern erzeugt werden. Bei extrem starker Beleuchtung ergibt sich ein Verhalten, bei dem die Anode elektropoliert wird. Bei hochdotiertem n-Typ-Material sind keine Beleuchtung oder hohe Spannungen für einen Stromfluss nötig, da Ladungsträger die dünne Raumladungszone (Verarmungsschicht) durchtunneln können.

Weitere Informationen über Reaktionsmechanismen kann man durch Messungen von Strom-Spannungs-Kennlinien oder der Quanteneffizienz, d.h. dem Verhältnis zwischen Valenz und Anzahl der injizierten Elektronen, erhalten. Ein mit dieser Tatsache vereinbarere mikroskopischer Reaktionsmechanismus wurde z.B. von Lehmann [42] für Si vorgeschlagen. Eine weitere und genauere Einführung in die Elektrochemie von III-V-Halbleiterverbindungen befindet sich beispielsweise in [41, 78].

- **Porenbildung und Morphologie**

Porenbildung tritt für viele Metalle und Halbleiterelektroden in verschiedenen Elektrolyten unter anodischen Bedingungen auf. Poren werden nach ihrer Größe unterteilt in Nano- ($< 2 \text{ nm}$), Meso- ($10 - 1000 \text{ nm}$) und Makroporen ($> 200 \text{ nm}$). Poröse

Halbleitermaterialien können je nach Herstellungsbedingungen alle diese Porengrößen aufweisen.

Die materialabhängige Vielfalt in porösen Strukturen bei der Herstellung weist darauf hin, dass die Details der Porenbildung von den elektronischen Eigenschaften der Halbleiterelektrode bestimmt werden. Ein Modell zum Porenwachstum muss diese Unterschiede erklären können. Grundsätzlich findet Porenbildung statt, wenn es beträchtliche Unterschiede in der Auflösungsrate zwischen der Porenspitze und den Porenwänden gibt. Eine entscheidende Frage ist daher, was die Spitzen „aktiv“ und die Wände „passiv“ macht.

Eines der ersten Modelle zur Porenbildung von Beale *et al.* [21] basiert auf der Annahme einer Raumladungszone im Halbleiter, die durch ein „pinning“ des Fermi-niveaus in der Bandlücke entsteht. Die elektrischen Feldlinien in der Raumladungszone werden auf Oberflächenunebenheiten bzw. Defekte fokussiert, wodurch der Stromfluß auf diese gerichtet wird und zur bevorzugten Auflösung führt. Die Porenwände hingegen haben einen hohen elektrischen Widerstand, da die Raumladungszonen der benachbarten Poren überlappen, und sie daher vor Auflösung schützen. Der Ladungsträgertransport erfolgt entweder durch thermische Emission oder durch Tunneln. Das lokale elektrische Feld führt über Bildladungseffekte zu einer zusätzlichen Absenkung der Barriere, die z.B. an Oberflächenvertiefungen noch verstärkt ist. Das weist darauf hin, dass im n-Typ Material an der Porenspitze die Raumladungszone so dünn werden kann, dass dort lokal ein verstärkter Tunnelstrom auftritt, der das Porenwachstum steuert.

Inzwischen existieren bereits andere Modelle, die die Porenbildung beschreiben. Für eine Übersicht über Elektrochemie und Porenbildungsmechanismen wird z.B. auf den Artikel von Smith und Collins [79] verwiesen.

Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass die Verfügbarkeit von Löchern an der Grenzfläche den Ort der Auflösung bestimmt und daher als Ursprung der dotierungsabhängigen Morphologie von porösen Halbleitern betrachtet werden kann.

An polierten Halbleiteroberflächen entsteht bei dem elektrochemischen Ätzangriff durch stochastische Nukleationsprozesse eine Verteilung „wilder“ Poren, deren mittlerer Durchmesser dotierungsabhängig ist. Um ein geordnetes Porengitter zu erzeugen, muss daher der Nukleationsprozess initiiert und ein geordnetes Feld „künstlicher“ Porenspitzen erzeugt werden, die dann als Ausgangspunkt für die Porenätzung dienen.

Solche Ätzkerne lassen sich durch z.B. eine geeignete Phototechnik in Verbindung mit einer anisotropen Ätzung in einer wässrigen Alkalilauge (z.B. KOH) erzeugen. Nach

Aufbringen einer Schutzschicht aus Oxid oder Nitrid wird eine Lackschicht photolithographisch strukturiert, wobei die Photomaske im gewünschten Rasterabstand quadratische Flächen in der Größenordnung des Porendurchmessers enthält. Dann wird die darunterliegende Schicht selektiv geätzt. Nach Entfernung der Lackschicht wird die Ätzung des Halbleiters durchgeführt. Es bilden sich Ätzgrübchen mit scharfen Spitzen, die die Ausgangspunkte der Porenätzung definieren. Dieses Verfahren wird für die Herstellung von Makroporen in z.B. Si häufig verwendet [11].

Unter anodischer Spannung wird die Oberfläche von Halbleitern korrodiert, wobei die entstehende Oberflächenmorphologie stark von der angelegten Spannung abhängig ist. Bei hohen Spannungen wird die Halbleiteroberfläche elektropoliert, d.h. Oberflächenunebenheiten werden abgetragen und es entsteht eine glatte, relativ ebene Oberfläche. Dies wird häufig für die Herstellung von Halbleiterkristallen für optische Anwendungen und für Chipsubstrate in der Industrie verwendet. Bei geringer anodischer Spannung tritt hingegen Porenbildung auf, d.h. die Oberfläche wird aufgeraut, und die Elektrode bekommt eine poröse Struktur. Die Morphologie hängt dabei stark von den genauen anodischen Bedingungen ab, wie Elektrolytkonzentration, Temperatur, Substratdotierung und kristallographischen Orientierungen, Beleuchtung usw.

Weitere Strukturierungsmöglichkeiten ergeben sich bei der Implantation des Halbleitermaterials mit Ionen, *alpha*-Teilchen oder *in-situ* Lichtbestrahlung.

Bei Lichtbestrahlung werden Löcher, die für den Nukleationsprozess nötig sind, durch monochromatisches oder weißes Licht in der Valenzzone erzeugt. Die Lichtstärke lässt die Ätzrate und Morphologie beim Auflösungsprozess variieren. Diese Methode hat den Nachteil, dass bei einer Energie des Lichtes größer als die der Bandlücke das Licht inhomogen über die Tiefe der Halbleiterelektrode absorbiert wird. Dies führt zu Verzerrungen des Porengitters mit der Tiefe und die gesamte Dicke der porösen Schicht ist auf die Eintrittstiefe des Lichtes beschränkt. Eine mögliche Lösung für dieses Problem wurde von Vanmaekelebergh *et al.* [13, 14] vorgeschlagen. Das Halbleitermaterial wird mit einem Element dotiert, das ein bestimmtes Energieniveau in der Bandlücke in der Nähe der Valenz- bzw. Leitungsbandkante verursacht (energetische Abstände $\approx k_B T$). Bei Beleuchtung mit Licht der Energie knapp unter der Bandlücke werden Löcher durch zweistufige Anregungsprozesse erzeugt, z.B. erst zum Legierungsniveau, dann thermisch in das Valenzband. Unter diesen Bedingungen wird die Lichtabsorption über die Probentiefe homogener, und sie wird weniger durch mögliche Fluktuationen der Bandlücke beeinflusst.

Bei der Ionenimplantation wird die Oberfläche von Halbleitern vorstrukturiert und dabei der Nukleationsprozess in Richtung der Ionenstrecken erleichtert, so dass lange, kanalartige Poren ohne Seitenäste entstehen können. Mit Hilfe der Ionenimplantation ist auch die Herstellung von freistehenden porösen Membranen möglich. Die Bedingungen dafür werden innerhalb des folgenden Kapitels 2.2 genauer beschrieben.

2.2 IONENIMPLANTATION

Neue Technologien erlauben nicht nur, poröse Halbleiterstrukturen in Form von Schichten herzustellen, sondern auch freistehende poröse Membranen zu erzeugen [41, 60, 80]. Diese sind besonders interessant für zukünftige Anwendungen als Bauelemente [36, 37, 81, 82].

Hierfür benutzt man den Prozess der hochenergetischen Implantation bei Energien des Ionenstrahls von etwa 1 MeV bis 1 GeV und Ionen mit relativ leichten Massen, wie z.B. Kohlenstoff, Krypton oder Xenon [41, 80].

Während der Implantation verlieren die Ionen fortwährend ihre Energie durch Kollisionen mit Atomen und durch Wechselwirkungen mit der Elektronenstruktur [83]. Dabei werden in der Ionenstrahlrichtung eine große Zahl verschiedener Punktdefekte, wie Vakanzen, Fehlbesetzungen und Zwischengitteratome, produziert. Im Allgemeinen ist die Implantationswirkung eine Funktion von Ionenenergie, Ionenmasse und Ionendosis. Bei kleinen Ionendosen werden die Eigenschaften im implantierten Bereich hauptsächlich durch Punktdefekte bzw. Vakanzen bestimmt. Ist die Energie der Ionenstrahlen hoch und die Ionenmasse relativ gering, dann wird der beschädigte Bereich inhomogen. Um die zahlreichen Implantationsdefekte der Kristallstruktur auszuheilen, werden die implantierten Proben thermisch behandelt. Diese Behandlung erfolgt wie bei konventionellen Ofenverfahren auch bei Beleuchtung mit Hilfe von monochromatischem oder weißem Licht (*white light rapid thermal annealing*, WL RTA) [84, 85]. Dabei werden Nebeneffekte gering, weil die Proben vor einem direkten Kontakt mit anderen Materialien geschützt werden.

Nach der Implantation mit hohen Energien kann das Implantationsprofil als eine statistisch akkumulierte Verteilung (Abb. 2.2) dargestellt werden, wobei man zwei Bereiche deutlich von einander unterscheiden kann: das Gebiet relativ kleiner Defektkonzentrationen – unter der Oberfläche, und einen stark geschädigten Bereich – in der Region um R_p (mittlere Eindringtiefe)

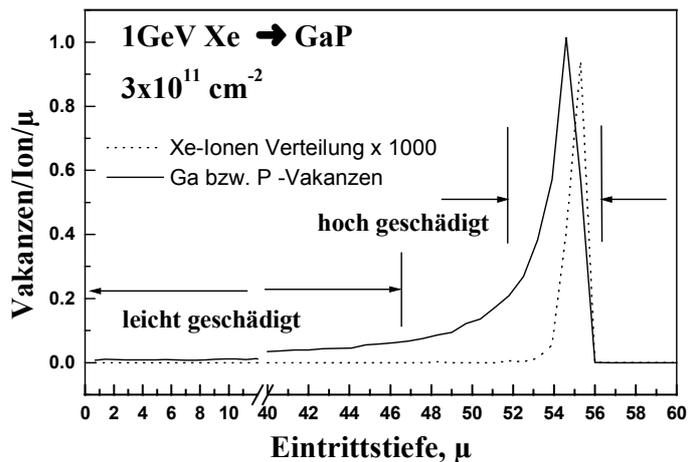


Abb. 2.2 Mittels SRIM2000-Code berechnetes Implantationsprofil nach Ionenbeschuss von GaP mit Xe-Ionen der Energien 1 GeV

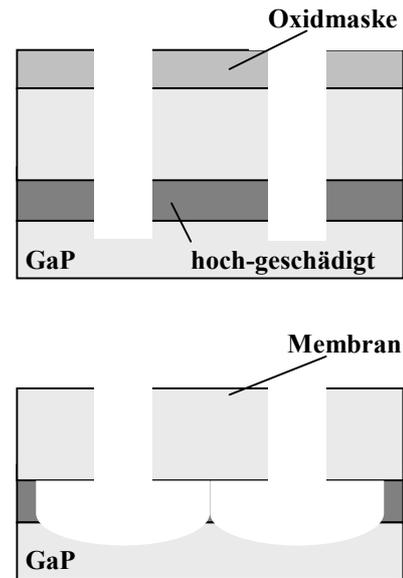


Abb. 2.3 Schematische Darstellung einer Möglichkeit der Herstellung freistehender poröser Membranen

[80, 83, 86]. Diese spezielle Struktur ändert sich nach thermischer Behandlung fast nicht und kann für die Strukturierung von porösen Schichten weiter verwendet werden.

Der Bereich zukünftiger Membranen wird mit Hilfe einer Oxid- oder Nitridmaske definiert. Danach werden tiefe Löcher mit vertikalen Wänden durch nichtselektives Ätzen im Polier-Regime bis zur Tiefe R_p erzeugt. Anschließend werden die Proben einem selektiven anodischen Ätzen im Pulsregime in einer Zwei-Elektroden-Zelle unterworfen. Da die beiden Implantationsbereiche einen unterschiedlichen elektrischen Widerstand haben, wird beim Ätzen der stark geschädigte Bereich stärker angegriffen. Dabei wird der darunter liegende Bereich sehr schnell entfernt, und es entsteht eine freistehende Membran (Abb. 2.3). Dies wurde auf der Basis von kristallinen III-V-Materialien von Tiginyanu *et al.* [80] demonstriert. Die Anwendung der hochenergetischen Implantation für die Strukturierung von porösen Schichten wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht und wird in Kapitel 5 diskutiert.

2.3 HERSTELLUNG, MORPHOLOGIE UND SEM-AUFNAHMEN

Für die Herstellung poröser Schichten und Membranen wurden LEC-III-V-Halbleiterkristalle vom n-Typ verschiedener Oberflächenorientierung und Dotierung verwendet. Typische Materialdaten sind in Tabelle II erfasst.

Tabelle II. Zusammenfassung der Daten von Ausgangsmaterialien und Herstellungsbedingungen.

	n-GaP	n-InP	n-GaAs
Orientierung der Kristalloberfläche	100 111	100	100
Konzentration, n (cm^{-3}) $T = 300\text{K}$	$5 \times 10^{17}, 1..2 \times 10^{18}$ $1..2 \times 10^{18}$	$2..3 \times 10^{17}$	$2..3 \times 10^{17}$
Ätzlösung	$0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$	HCl	HCl
Stromdichte, J (mA/cm^2)	4..5	20	20
Ätzdauer, t (min)	30	30	30

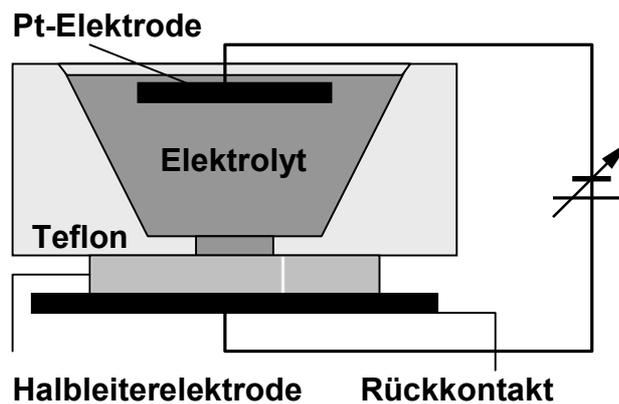


Abb. 2.4 Schematische Darstellung einer Ätzzelle.

Der Prozess des Ätzens erfolgt bei Raumtemperatur in einer konventionellen elektrochemischen Zelle mit Pt-Kathode in einer wässrigen Säurelösung (Abb. 2.4).

Hier wird zuerst der Fall des Galliumphosphids betrachtet, und später werden auch poröse Strukturen auf der Basis von anderen III-V Halbleitermaterialien, wie GaAs und InP, behandelt.

Von bereits publizierten Forschungen [12-14, 41, 60] ist bekannt, dass Oberflächenunebenheiten bzw. elektrische Störungen und Inhomogenitäten als Ätzkerne dienen. Je nach technologischen Bedingungen und nach Substratorientierung entstehen verschiedene bevorzugte Bedingungen für die Entwicklung des Nukleationsprozesses.

Das Ätzen von nicht vorstrukturierten Proben hat gezeigt, dass der Prozess an Oberflächendefekten, meistens Vertiefungen, startet und sich dann in die Probentiefe entwickelt. Erreicht die Pore eine charakteristische Länge, tritt die Entwicklung von Seitenästen auf (Abb. 2.5).

Die Äste entwickeln sich meist senkrecht zu den vertikalen primären Porenkanälen. In den (111)-orientierten Proben wird unter bestimmten Bedingungen auch die Entwicklung von Seitenästen in Form eines „Baumes“ beobachtet [13, 14, 60]. Radiale Poren breiten sich lateral mit konstanter Ätzrate so lange aus, bis sich die Porenfronten

treffen, dann wird der Entwicklungsprozess gestoppt. Das weist darauf hin, dass unter diesen Bedingungen keine für die weitere Auflösung der Elektrode nötigen Defektelektronen bzw. Löcher im Halbleitersystem vorhanden sind. Mit anderen Worten, es ist nicht mehr möglich, unter diesen Bedingungen die nötigen Löcher zur Verfügung zu stellen. Dabei wird die Halbleiterelektrode porös. Die sich daraus ergebende Morphologie geätzter Proben ist kompliziert, lässt sich aber durch eine charakteristische Größe bzw. Dimension beschreiben.

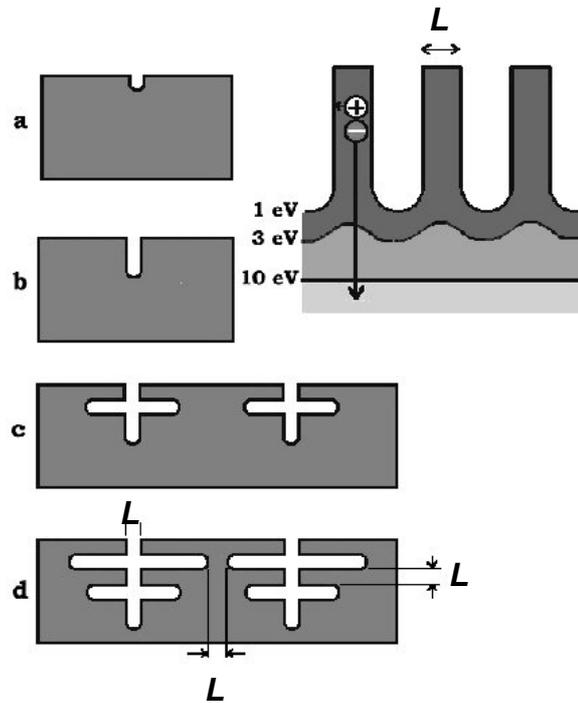


Abb. 2.5 Entwicklung der Poren beim elektrochemischen Ätzen

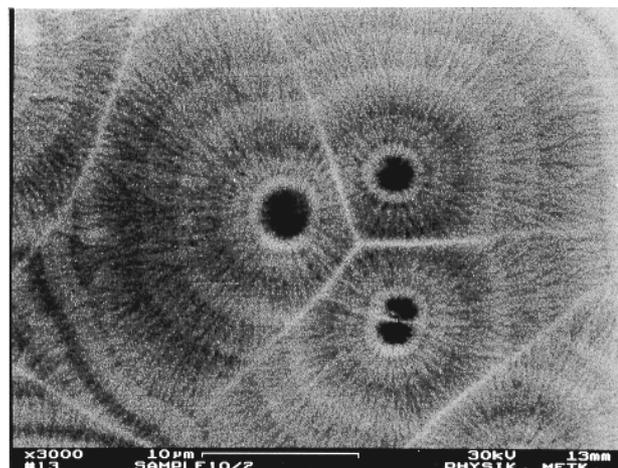


Abb. 2.6 SEM-Bild einer porösen Struktur auf GaP-Basis (von oben). Man kann die Ätzkerne und die Wände zwischen Porendomänen deutlich unterscheiden.

Für die Charakterisierung der Proben nach Porenätzung kann man ein Elektronenmikroskop mit geeigneter Auflösung verwenden, da die Strukturgrößen der Poren und des gebliebenen Halbleiterskeletts im Nanometerbereich liegen. Die Bildung der porösen Strukturen wurde mit Hilfe von elektronenmikroskopischen (SEM) Aufnahmen nachgewiesen (Abb. 2.6).

Die SEM-Untersuchungen zeigen, dass die Größe der Porenwände und der Wände zwischen radialen Porenfronten durch eine charakteristische Dimension L beschrieben werden kann. In dem Modell der Raumladungszone korreliert diese Länge L mit der Dicke der Verarmungsschicht L_D an der Oberfläche des Halbleitermaterials bei bestimmter Dotierung. Für Berechnungen dieser Größe kann das Schottky-Modell als geeignete Näherung für die Lösung der Poisson-Gleichung verwendet werden:

$$L_D = \sqrt{\frac{2 \cdot \varphi_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon}{e \cdot N_D^+}} \quad (2.2)$$

Dabei sind φ_0 die Oberflächenpotential, $\epsilon_0 \cdot \epsilon$ die statische Dielektrizitätskonstante, e die Elementarladung und N_D^+ die Konzentration ionisierter Dotierungszentren bei entsprechender Temperatur. Das Oberflächenpotential ist von chemischen Bindungen an der Oberfläche abhängig, und eine genaue Bestimmung dieser Größe ist extrem schwierig. In der bereits vorhandenen Literatur sind unterschiedliche Werte für das Potential zu finden [87, 88]. Diese werden hauptsächlich durch Oberflächenchemie und Kristallwachstum bestimmt.

Die Strukturgröße L kann also durch L_D in etwa als $L \approx 2L_D$ abgeschätzt werden. Das heißt, bei Auflösung der Halbleiterelektrode werden sich die Verarmungsschichten von benachbarten Porenwänden näher kommen, das verbliebene Halbleiterskelett wird dünner. In dem Moment, in dem die Verarmungsschichten fast zusammentreffen, ergibt sich auf Grund starker Bandverbiegung an der Oberfläche ein Zustand, in dem es keine frei beweglichen Ladungsträger mehr gibt [61]. Dies hat zur Folge, dass das Halbleiterskelett praktisch komplett von freien Ladungsträgern entleert sein sollte, wie es in einer Skizze für die kreisförmige Porenstruktur dargestellt ist (Abb. 2.7).

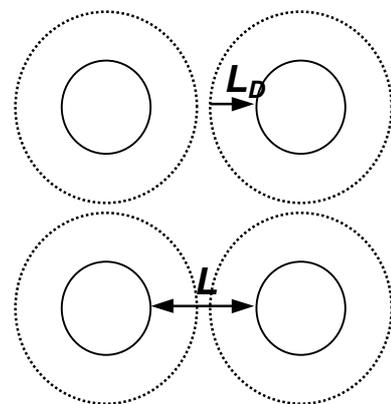


Abb. 2.7 Skizze der Struktur einer porösen Membran.

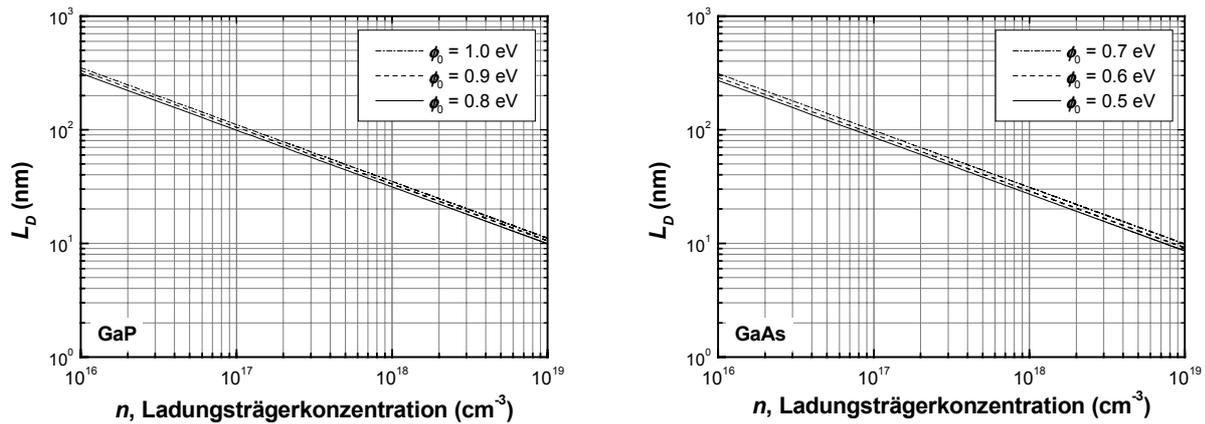


Abb. 2.8 Die mittels Schottky-Modell berechnete Abhängigkeit der Verarmungsschichtdicke vom Dotierungsniveau in GaP (links) and GaAs (rechts) für verschiedene Werte des Oberflächenpotentials

In der Abb. 2.8. werden die Abhängigkeiten der Verarmungsschichtdicke von der Konzentration der freien Ladungsträger n gezeigt, die in der ohne-Akzeptorkompensation-Näherung gleich der Konzentration der ionisierten Donatoren $n = N_D^+$ ist.

Das Legierungsniveau ist eine der wichtigsten Einflussgrößen bei der Herstellung poröser III-V-Halbleiter mit elektrochemischem Ätzen. Die Ladungsträgerkonzentration bestimmt die entscheidende Strukturgröße in porösen Halbleiterstrukturen und wird durch den Herstellungsprozess beeinflusst.

Man kann die charakteristischen Größen durch Bildanalysemethoden von SEM- oder TEM-Aufnahmen gewinnen. Dabei enthält man eine statistische Verteilung von L . In erster Näherung kann man annehmen, dass die Verteilung z.B. eine Gauss-Kurve mit dem Maximum bei L ist. Unter der Strukturgröße werden wir im Weiteren diese gemittelte charakteristische Größe verstehen.

Für die prinzipiellen Anwendungen als photonische Elemente sind Poren mit einer räumlich-periodischen Gitterstruktur erforderlich. Dies könnte durch eine spezielle Vorstrukturierung der Ausgangsmaterialien erreicht werden. Die Strukturierung wird häufig, z.B. bei der Herstellung von por-Si, durch lithographische Schutzmasken realisiert [11, 41], dabei ist jedoch die Erzeugung von Strukturen mit einer Dimension von weniger als $0.5 - 0.3 \mu\text{m}$ sehr problematisch. Die Ätzkerne können auch durch Interferenz von Laserstrahlen auf einer lithographischen Maske oder mit Hilfe einer Elektronenmikroskopspitze definiert werden [41]. Dabei ist aber das Problem der großen Aufbereitungsflächen nicht leicht zu überwinden. In unserem Fall wird die Porenstrukturierung mit Hilfe der Ionenimplantation [60, 80, 86] realisiert und experimentell untersucht.

Um den Prozess des Ätzens zu induzieren wurden die Proben im Fall des Galliumphosphids mit 3 MeV C⁺-Ionen, 5 MeV Kr⁺-Ionen und 1 GeV Xe-Ionen mit geringen Ionendosen von etwa 10¹⁰-10¹² cm⁻² implantiert und dann dem elektrochemischen Ätzen in einer konventionellen elektrochemischen Zelle mit Pt-Kathode in einer 0.5 M wässrigen H₂SO₄-Lösung unterworfen. Der Prozess des Ätzens wurde in Dunkelheit für ca. 30 min mit einer Stromdichte von 4...5 mA/cm² durchgeführt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich separate vertikale Porenkanäle ohne Seitenäste auf Grund der dichten und homogenen Rauheit der Elektrodenoberfläche, die durch Ionenbeschuss realisiert wird. Man kann sagen, dass der mittlere Abstand der einzelnen Ionen auf der Oberfläche geringer ist als die Größe der Verarmungsschicht bei entsprechender Ionendosis und Ladungsträgerkonzentration.

Anschließend wurden freistehende Membranen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, mit Ausgangsdicken von etwa 3 μm bis 50 μm erhalten.

Die SEM-Untersuchungen zeigen, dass die kristallographische Orientierung der Substanz bzw. die Verteilung des inneren elektrischen Feldes im Kristallgitter eine kritische Rolle spielen. Dabei weisen die porösen Membranen auf einer (100)-Basis eine poröse Mikrostruktur in Form vertikaler zylindrischer Poren in der GaP-Matrix auf, bei der (111)-Orientierung ergibt sich eine Säulenstruktur von Poren mit einem dreieckigen Querschnitt senkrecht zur Oberfläche (Abb. 2.9).

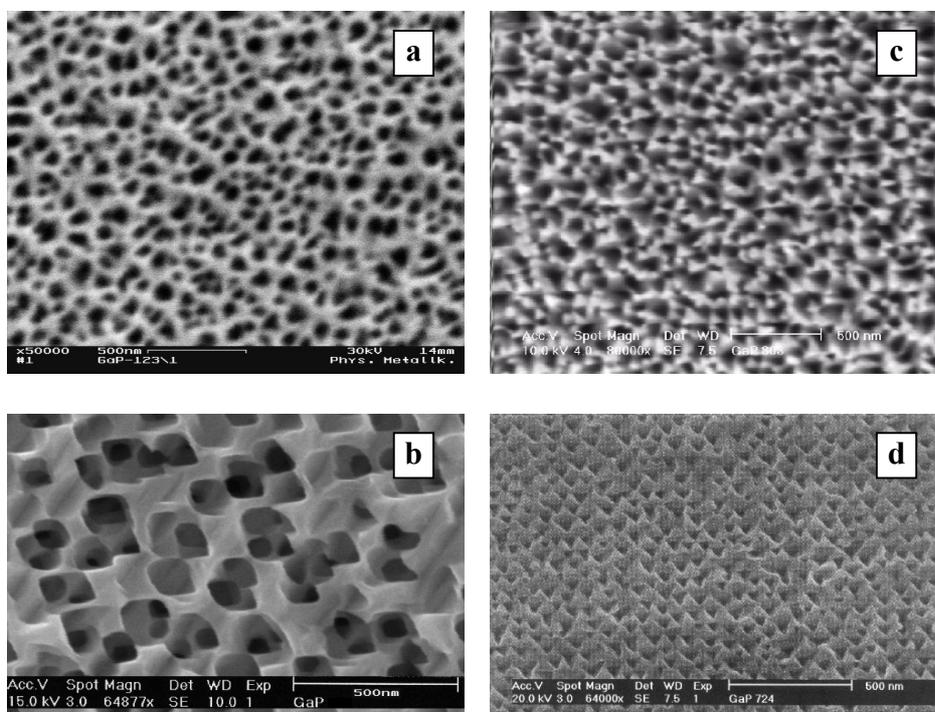


Abb. 2.9 SEM-Aufnahmen der porösen GaP-Strukturen. Links – auf der Basis von (100)-GaP, rechts – auf der Basis von (111)-GaP. Die Ausgangskristalle wurden durch Ionenimplantation und Lichtbestrahlung vorstrukturiert.

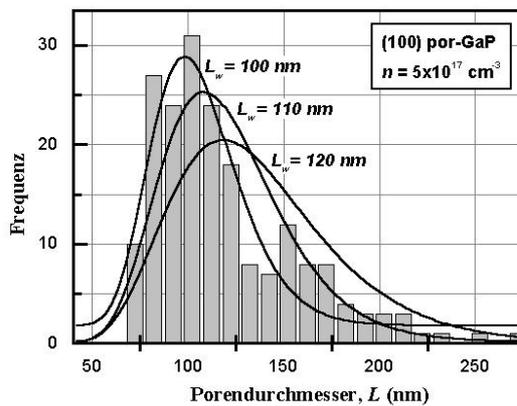


Abb. 2.10. Porengrößenanalyse auf Basis der SEM-Aufnahme in Abb. 2.9a

Die typische Strukturgrößen sind in beiden Fällen ebenfalls unterschiedlich. Für eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in (100)-Membranen ergibt sich ein mittlerer Wert für L von etwa 100 - 120 nm. Für (111)-Membranen mit dem Wert von $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt er im Bereich von etwa 50 - 60 nm und befindet sich damit in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Verarmungsschichtdicken.

Abb. 2.9 demonstriert die Möglichkeit der Herstellung poröser Membranen mit homogener Porosität auf der Basis von vorimplantierten Proben von n-GaP, obwohl die perfekte räumliche Verteilung von Poren unter den beschriebenen Bedingungen noch nicht vollständig realisiert ist. Der Porenkristall kann effektiv als ein *amorpher* photonischer Kristall mit Nahordnung bezeichnet werden. In Abb. 2.10 wird ein Beispiel der Strukturanalyse auf der Basis der SEM-Aufnahmen dargestellt. Man sieht, dass die Porengrößen durch eine statistische Verteilung beschrieben werden können. Dies führt zu lokalen Variationen der Porosität bzw. der relativen Volumenfraktion c .

Eine räumliche Struktur von vertikalen parallel geordneten Poren könnte durch die Fokussierung des Ionenstrahls erreicht werden und stellt eine neue Materialklasse dar.

Unter photonischen Kristallen versteht man künstliche periodische dielektrische Strukturen, die eine starke Variation des Brechungsindex mit einer Periodizität in der Größenordnung einer Wellenlänge zeigen. Einerseits kann in solchen Strukturen eine photonische Bandlücke (engl. *Photonic Band Gap*, PBG) existieren, d.h. ein Frequenzbereich, in dem die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen für mehrere Raumrichtungen verboten ist. Andererseits kann die Einführung gerichteter Poren zur Änderung der gesamten Kristallsymmetrie und zu besonderen Eigenschaften von porösen Strukturen führen. Diese müssen möglichst genau untersucht werden, um die Basis für mögliche Anwendungen zu bilden und um die fundamentalen Kenntnisse zu erweitern. Für eine weitere und detaillierte Einführung in dieses Gebiet sei auf die Artikel [11, 38-40, 89] verwiesen. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die theoretischen Grundlagen liefern, die sich mit der

Beschreibung solcher inhomogener Substanzen bzw. mit der sogenannten Effektiven Medien Theorie (EMT) befassen.

Alle porösen Proben wurden am Institut für Hochfrequenztechnik TU Darmstadt (Merckstr. 25, D-64283 Darmstadt) in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. H.L. Hartnagel und Herrn Prof. Dr. I.M. Tiginyanu hergestellt.

3. EFFEKTIVE MEDIEN THEORIE

Fast alle Materialien, die in der Natur vorhanden sind, sind heterogen, d.h. sie bestehen aus einer strukturierten oder strukturlosen Mischung verschiedener Komponenten (Teilchen, Phasen, usw.). Eine Beschreibung in Sinne eines Modells oder einer Theorie für diesen Typ von Substanzen ist jedoch extrem schwierig. Lange galt das Hauptinteresse von Physikern mit wenigen Ausnahmen homogenen Substanzen, deren Eigenschaften heute auf quantentheoretischer Basis mit einer ausreichenden Genauigkeit vorausberechnet werden können. Z.Zt. besteht ein großer Bedarf an der Behandlung heterogener Materialien insbesondere im Bereich der Ingenieurwissenschaften.

Leider gibt es bisher kein allgemeines Lehrbuch, nur Monographien zu bestimmten physikalischen Eigenschaften und, natürlich, zahlreiche Veröffentlichungen. Wesentliche Arbeiten, die der Berechnung der Eigenschaften heterogener Substanzen in Rahmen einer sogenannten Effektiven Medien Theorie (engl. *effective medium approach*, EMA) gewidmet sind, sind die von J.C.Maxwell-Garnett (MG) von 1904 [66], O.Wiener von 1912 [65], D.A.G Bruggeman (BG) von 1935 [67], Z. Hashin und Shtrikman (H.-Sh.) von 1962 [68] und Bergman von 1978 [70]. Ziel dieser Theorien ist es, die physikalischen Eigenschaften von heterogenen Materialien aus denen ihrer Komponenten, aus ihren Konzentrationen und aus (relativ wenigen) anderen Parametern, die die Mikrostruktur charakterisieren, zu berechnen [72-74].

3.1 EFFEKTIVE MATERIALKONSTANTEN

Makroskopische physikalische Eigenschaften werden durch Materialkonstanten charakterisiert. Dies sind dimensionsbehaftete Zahlenwerte für Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit, Farbe usw., die von Substanz zu Substanz verschieden sind, und aus Experimenten gewonnen werden müssen.

Für den Fall linearer Beziehungen (i.a. treten auch nichtlineare Terme höherer Ordnung auf) ist die allgemeine Definition

$$A = c \cdot B, \quad (3.1)$$

wobei B die „Ursache“ und A die „Wirkung“ sind. B und A können Skalare, Vektoren oder Tensoren sein.

Effektive Materialkonstanten werden über

$$\langle A \rangle = c_{eff} \cdot \langle B \rangle \quad (3.2)$$

definiert, wobei $\langle \dots \rangle$ den räumlichen Mittelwert der entsprechenden Größe bedeutet

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int_V \dots(\vec{r}) d\vec{r}^3}{\int_V d\vec{r}^3}. \quad (3.3)$$

Die Ergebnisse für $\vec{D} = \epsilon \vec{E} = -\epsilon \cdot \text{grad} U$ sind übertragbar auf z.B.

$$\begin{aligned} j_{el} &= -\sigma \text{ grad } U && \text{Ohm'sches Gesetz} \\ j_D &= -D \text{ grad } C && \text{Fick'sches Gesetz} \end{aligned} \quad (3.4)$$

und

$$j_w = -\lambda \text{ grad } T \quad \text{Fourier'sches Gesetz}$$

und auf die magnetische Permeabilität $\vec{B} = \mu \vec{H}$, da die Differentialgleichungen und die Randbedingungen mathematisch identisch sind. Für mechanische Eigenschaften ist dies jedoch nicht der Fall, weil die Beziehung $B = -\text{grad } \varphi$, wobei φ ein Potential ist, nicht zutrifft.

3.2 DIE DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE HETEROGENER MATERIALIEN

Im Rahmen dieser Arbeit werden wir uns speziell für den Fall der dielektrischen Funktion (DF) interessieren. Wie später gezeigt wird, können wichtige optische (frequenzabhängige) Eigenschaften, wie z.B. Reflexionsvermögen, Frequenzen optischer Schwingungen in einem Kristall, auf der Basis der DF abgeleitet werden.

Für ein heterogenes Material aus N Substanzen der Konzentrationen c_i ($i = 1..N$) gilt:

$$\epsilon_{eff} = \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle} = \frac{\sum_i c_i \epsilon_i \langle \vec{E} \rangle_i}{\sum_i c_i \langle \vec{E} \rangle_i}, \quad \sum_i c_i = 1. \quad (3.5)$$

$c_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}$ ist die relative Volumenkonzentration der i -ten Substanz.

Für zweikomponentige Medien, d.h. $i = 1, 2$, folgt:

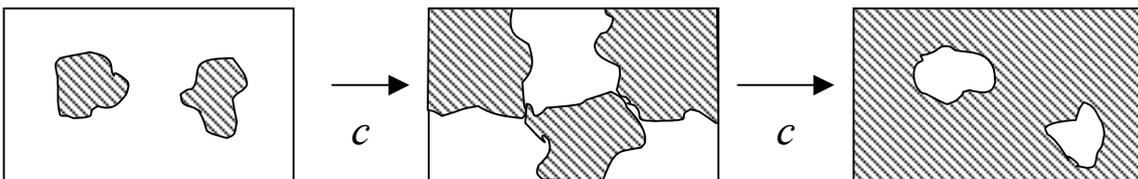
$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-c)\varepsilon_1 \langle E \rangle_1 + c\varepsilon_2 \langle E \rangle_2}{(1-c)\langle E \rangle_1 + c\langle E \rangle_2}. \quad (3.6)$$

Gl. 3.6 ist exakt. Zur Berechnung von ε_{eff} wird „lediglich“ ein exakter Wert von $\frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1}$ als Funktion von ε_1 , ε_2 , c und der Mikrostruktur gebraucht. Einige spezielle Fälle lassen sich streng lösen.

3.3 KLASSIFIZIERUNG VON HETEROGENEN MEDIEN

Heterogene Medien können ihrer Morphologie nach in 2 Gruppen eingeteilt werden.

- Symmetrische Strukturen (Aggregattopologie):

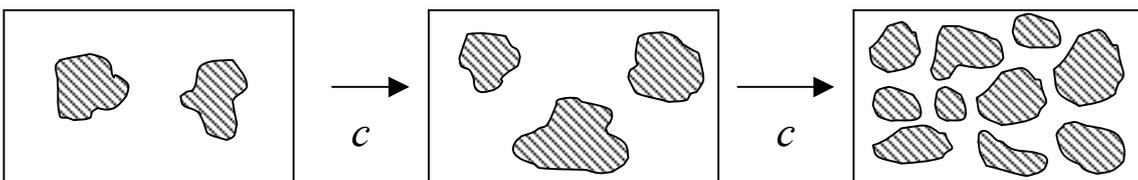


Für diese Strukturen gilt:

$$\varepsilon_{eff}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, c) = \varepsilon_{eff}(\varepsilon_2, \varepsilon_1, [1-c]) \quad (3.7)$$

Ein Vertauschen von ε_1 mit ε_2 und gleichzeitig von c mit $(1-c)$ liefert dasselbe Resultat.

- Asymmetrische Strukturen (Matrixtopologie):



$$\varepsilon_{eff}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, c) \neq \varepsilon_{eff}(\varepsilon_2, \varepsilon_1, [1-c]) \quad (3.8)$$

3.4 SPEZIELLE FÄLLE

Wiener-Grenzen

Im Fall von zwei unterschiedlichen dielektrischen Medien in Form von Plättchen sind zwei einfache Fälle möglich.

a) $\vec{E} \parallel$ zu Schichten mit unterschiedlichen ϵ

$$\epsilon_{eff} = (1-c)\epsilon_1 + c\epsilon_2 \quad (3.9)$$

das Ergebnis der „Reihenschaltung“;

b) $\vec{E} \perp$ zu Schichten mit unterschiedlichen ϵ

$$\epsilon_{eff}^{-1} = (1-c)\epsilon_1^{-1} + c\epsilon_2^{-1} \quad (3.10)$$

das Ergebnis der „Parallelschaltung“.

Ebenso lassen sich strenge Ergebnisse für einzelne Einschlüsse in Form eines Ellipsoids, einer Kugel, einer Nadel oder eines Plättchens in einer homogenen Matrix gewinnen [90].

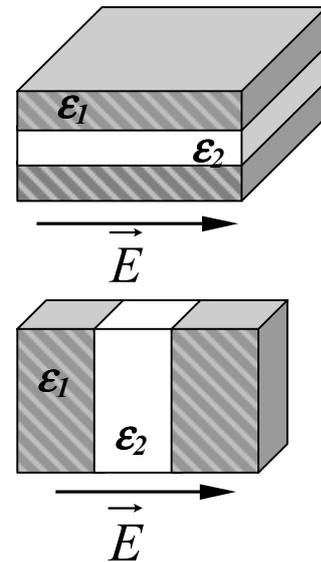


Abb. 3.1 Fall einer zweikomponentigen Substanz in einem äußeren elektrischen Feld
a) – Reihenschaltung (oben)
b) – Parallelschaltung. (unten).

Maxwell-Garnett-Theorie

Eine der ersten (1904) Arbeiten [66], die den effektiven Eigenschaften von heterogenen Medien gewidmet war, betrifft

- den Fall von kugelförmigen Einschlüssen aus ϵ_2 in einer Matrix ϵ_1 (MG1). Im Fall von wenigen Einschlüssen ($c \rightarrow 0$), die sich weit entfernt in einer homogenen Matrix befinden (d.h. das Dipolfeld der Umgebung eines Einschlusses verschwindet in der Nähe eines anderen) ergibt sich

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_1 + 3 \cdot c \cdot \epsilon_1 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) / (2\epsilon_1 + \epsilon_2)}{1 - c \cdot (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (2\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (3.11)$$

mit der Näherung für ein kleines c in der Form

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_1 + 3 \cdot c \cdot \epsilon_1 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)} \quad (\text{Landau-Böttcher, [91]})$$

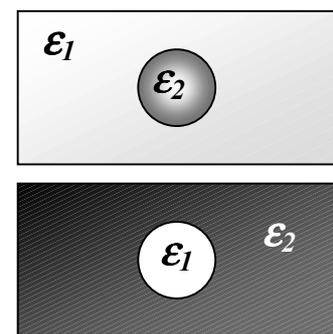


Abb. 3.2 Maxwell-Garnett Strukturen oben – MG1 und unten MG2.

- und den „Schweizer Käse“-Fall (Matrix aus ε_2 und Einschlüsse ε_1) (MG2)

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 + 3 \cdot (1-c) \cdot \varepsilon_2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{1 - (1-c) \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (3.12)$$

Beide Ergebnisse sind nicht symmetrisch. MG1 ist nur für $c \rightarrow 0$ bzw. MG2 für $c \rightarrow 1$ korrekt.

Symmetrische Mischung kugelförmiger Einschlüsse.

Die in Abschnitt 3.2 erhaltene Gleichung 3.6 ist ein exaktes Ergebnis. Allerdings ist das Verhältnis $\frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1}$ von der spezieller Struktur abhängig. Im Fall eines Einschlusses in Form eines

Ellipsoids siehe z.B. [90, 91]. In den Grenzfällen $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ erhält man für sphärische Einschlüsse

$$\frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1} = \frac{2\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad \text{für } c \rightarrow 0 \quad (3.13)$$

und

$$\frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1} = \frac{2\varepsilon_2}{2\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \quad \text{für } c \rightarrow 1 \quad (3.14)$$

Für die Verallgemeinerung auf den Fall von nichtsphärischen Einschlüssen (orientierten und zufällig orientierten) siehe z.B. [70, 72, 92].

Aus Gl. 3.6, 3.13 und 3.14 ergeben sich exakte Grenzbedingungen für die effektive DF ε_{eff} und für ihre Ableitung ε'_{eff} bei $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$

$$\varepsilon_{eff} \Big|_{c=0} = \varepsilon_1 \quad \varepsilon_{eff} \Big|_{c=1} = \varepsilon_2 \quad (3.15)$$

und

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{eff} \Big|_{c=0} &= \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \\ \varepsilon'_{eff} \Big|_{c=1} &= \frac{3\varepsilon_2}{2\varepsilon_2 + \varepsilon_1} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Eine geeignete Interpolation zwischen beiden Grenzfällen kann aus einer Padé-Approximation erhalten werden

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\alpha + \beta c + \gamma c^2}{1 + \delta c}, \quad (3.17),$$

wobei die Koeffizienten α , β , γ und δ so zu wählen sind, dass die Gl. 3.15 und Gl. 3.16 erfüllt sind.

Das Ergebnis ist [74]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_1 + 4c\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2c^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2/(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{1 + c(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (3.18)$$

Die gewonnenen Ergebnisse sind exakt in der 1. Ordnung von c . Aussagen über c^2 , c^3 , ..., c^n , ... würden eine unendliche Reihe von Zwischenschritten erfordern, die alle möglichen räumlichen Zusammenhänge zwischen zwei bzw. n-Einschlüssen berücksichtigen. D.h. weitere mögliche Verbesserungen des Ausdrucks für die effektive DF in Gl. 3.17 würden eine Einführung von unendlich vielen phänomenologischen Koeffizienten erfordern.

Bruggeman

Im Fall einer symmetrischen Struktur fand Bruggeman (1935) das Ergebnis [67]

$$0 = (1 - c) \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} + c \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_2}, \quad (3.19)$$

das häufig verwendet wird. Bruggeman liefert korrekte Grenzwerte und 1. Ableitungen. Für frequenzabhängige Eigenschaften ist die Anwendung dieser Formel jedoch nur eingeschränkt möglich.

3.5 BERGMAN'SCHE SPEKTRALDARSTELLUNG

Mit den Definitionen

$$s = (1 - \varepsilon_2/\varepsilon_1)^{-1} \quad (3.20)$$

und

$$F(s) = 1 - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1} \quad (3.21)$$

hat Bergmann (1978) streng bewiesen [70], dass für beliebige heterogene Materialien $F(s)$ als Funktion der (formal) komplexen Variablen s eine im Sinne der Funktionentheorie analytische Funktion in der gesamten komplexen Ebene ist mit Ausnahme von Polen auf der reellen Achse im Bereich $0 \leq s < 1$. Die Residua dieser Pole sind positiv [70].

Es gilt also

$$F(s) = \frac{A}{s} + \sum_i \frac{B_i}{s-s_i} \quad (3.22)$$

mit $A, B_i \geq 0, 0 \leq s_i < 1$.

Die Lage der Pole A und die B_i sind dabei nur vom c -Wert und von der Mikrostruktur, nicht aber von ε_1 und ε_2 abhängig. Die Pole können (für unendliche Proben) dicht liegen, d.h. einen Verzweigungsschnitt bilden ($\Sigma_i \rightarrow \int..$), so dass sich allgemeiner

$$F(s) = \frac{A}{s} + \int_0^1 \frac{g(s') ds'}{s-s'} \quad (3.23)$$

mit $A, g(s) > 0$ und $g(1) = 0$ schreiben lässt.

Zusätzlich gilt für beliebige Mikrostrukturen

$$A + \sum_i B_i = c \quad \text{resp.} \quad A + \int_0^1 g(s) ds = c \quad (3.24)$$

wobei c die Konzentration des Materials ε_2 ist. Ferner gilt

$$A + \sum_i \frac{B_i}{1-s_i} = F(1) \leq 1, \quad \text{resp.} \quad (3.25)$$

$$A + \int_0^1 \frac{g(s') ds'}{1-s'} = F(1) \leq 1$$

und für isotrope sowie für kubische heterogene Materialien

$$\sum_i s_i B_i = \frac{1}{3} c \cdot (1-c) \quad \text{resp.} \quad (3.26)$$

$$\int_0^1 s \cdot g(s) ds = \frac{1}{3} c \cdot (1-c)$$

Die höheren Momente $\sum_i s_i^n B_i$ resp. $\int_0^1 s^n g(s) ds$ mit $n \geq 2$ hängen nicht nur von c ab, sie können nur berechnet werden, wenn zusätzlich Aussagen über die Mikrostruktur (räumliche Korrelationsfunktionen) bekannt sind.

Die Bergman'sche Darstellung beinhaltet eine klare Trennung von Struktur- und Materialparametern, die Werte ε_2 und ε_1 sind nur in s enthalten. Sie gilt natürlich auch für andere Materialeigenschaften, wie z.B. die Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit. Falls also z.B. die Struktur (A, B_i und s_i) aus elektrischen Messungen bekannt ist, können dielektrische, magnetische und andere Eigenschaften berechnet werden [72-74, 93].

Darüber hinaus gestattet die Bergman'sche Darstellung

- den Test numerischer Lösungen und den Test von Näherungsergebnissen

- die Gewinnung strenger Aussagen über geeignete Mischungsformeln aus einem Minimum an Information über die Mikrostruktur sowie
- die Gewinnung von Mischungsformeln für Materialien mit einem realistischen Perkulationsverhalten.
Ihre Nutzung ist z.Z. das beste theoretische Konzept zur Untersuchung heterogener Materialien.

3.6. ANWENDUNG DER EMT AUF PORÖSE III-V-HALBLEITER

Für die Bestimmung der effektiven dielektrischen Funktion (DF) des porösen Materials aus zwei Komponenten (hier: GaP-Matrix mit $\epsilon_2 = 9.11$ und Luftporen mit $\epsilon_l = 1$) werden Interpolationsformeln für die Bergman'sche Spektraldarstellung (BD) [70] verwendet. Es erfolgt eine simple Interpolation für verschiedene Typen von zweikomponentigen Mikrostrukturen zwischen den streng bekannten Grenzbedingungen (bei $c = 0, 1$) und anschliessend werden die von der Frequenz abhängigen Eigenschaften berechnet. Die Frequenzen von Schwingungsmoden können dann aus den Maxima von $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ und $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ berechnet werden [72-74].

Kugeln.

Im Fall von GaP-Kugeln in einer Luft-Matrix sieht die Bergman'sche Spektraldarstellung

$$F(s) = \frac{c}{s - \frac{1}{3}(1-c)} \quad (3.27)$$

aus, was gleichbedeutend mit MG1 Gl. 3.11 ist.

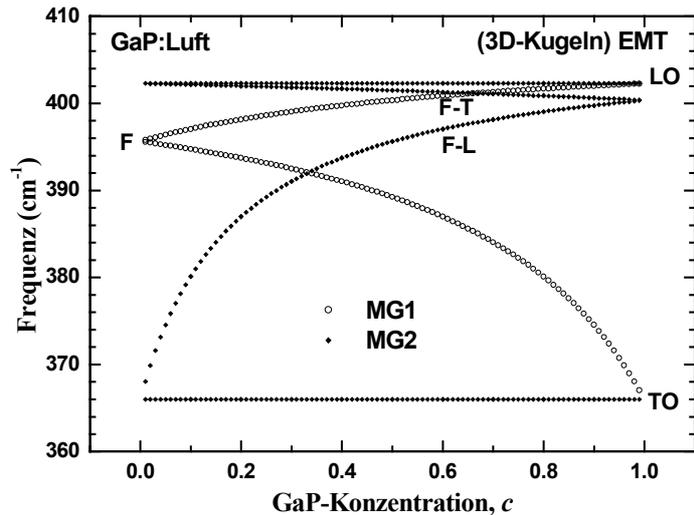
Im Fall von kugelförmigen Poren in einer GaP-Matrix ergibt sich

$$F(s) = \frac{2c}{3-c} \cdot \frac{1}{s} + \frac{c(1-c)}{3-c} \cdot \frac{1}{s - (1-c/3)}, \quad (3.28)$$

was gleichbedeutend mit MG2 nach Gl. 3.12 ist.

In Abb. 3.3 sind die Ergebnisse der EMT für den Fall einer GaP:Luft-Mischung dargestellt, die poröse Struktur besteht dabei aus kugelförmigen Einschlüssen. Neben den ursprünglichen Schwingungsmoden von GaP treten neue Fröhlich-Moden [55] durch die zusätzlichen Polarisierungen auf den Grenzflächen der zwei unterschiedlichen dielektrischen Substanzen auf.

Abb. 3.3 Aus der EMT berechnete Frequenzen von optischen (TO- und LO-) und Fröhlich-Moden (F, F-L, F-T) im Fall von MG1- und MG2-Strukturen.



Symmetrische Mischung kugelförmiger Einschlüsse.

Gl. 3.18 in den Variablen $F(s)$ und s dargestellt wird zu

$$F(s) = \frac{2c^2}{(1+c)} \frac{1}{s} + \frac{c(1-c)}{1+c} \frac{1}{s - \frac{1+c}{3}}, \quad (3.29)$$

wobei

$$A = \frac{2c^2}{(1+c)} \quad (3.30)$$

und

$$g(s) = \frac{c(1-c)}{1+c} \delta\left(s - \frac{1+c}{3}\right) \quad (3.31)$$

sind.

Gl. 3.18 kann aber auch aus einer Interpolation für die spektrale Funktion $g(s)$ zwischen ihren Werten für die Grenzfälle bei $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ gewonnen werden. Für sphärische Einschlüsse hat die DF nach Gl. 3.14 und 3.16 einen Pol bei $2\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2 = 0$ (entsprechend $s = 1/3$) und bei $2\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1 = 0$ (entsprechend $s = 2/3$). Mittels Interpolation zwischen $g(s) \sim c\delta(s - \frac{1}{3})$ und $g(s) \sim (1-c)\delta(s - \frac{2}{3})$ ergibt sich

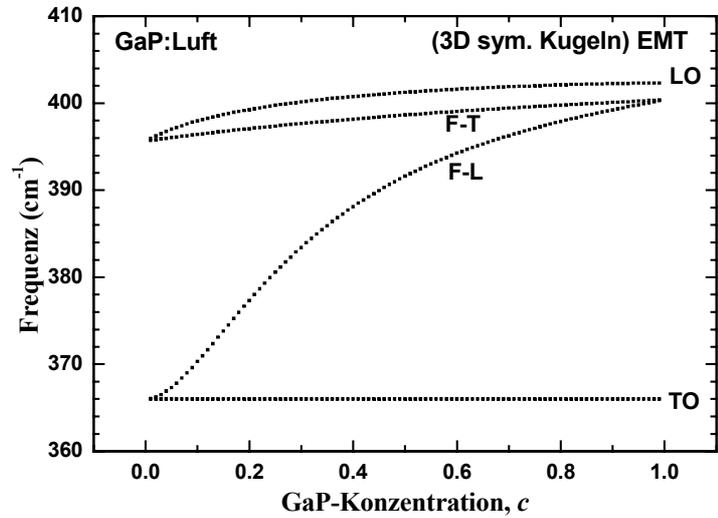
$$g(s) \sim c(1-c)\delta\left(s - \frac{1+c}{3}\right) \quad (3.32)$$

Aus Gl. 3.26 folgt dann $g(s) = \frac{c(1-c)}{1+c} \left(s - \frac{1+c}{3}\right)$ und für A nach Gl. 3.24 $A = \frac{2c^2}{1+c}$, also (3.30)

und (3.31).

In Abb. 3.4 sind die Ergebnisse der EMT für den Fall der GaP:Luft-Mischung dargestellt, die poröse Struktur erhält man dabei als symmetrische Mischung von Kugeln.

Abb. 3.4 Aus der EMT berechnete Frequenzen von den optischen (TO- und LO-) und Fröhlich-Moden (F, F-L, F-T) im Fall von 3D-Kugeln aus GaP und Luft.



Uniaxiale Kristalle

Wenn die Wellenlänge λ viel größer als die typische Strukturdimension L der porösen Halbleiter ist, dann können diese Materialien als homogene Substanzen betrachtet werden und die quasi-statische EMT für die Gewinnung der effektiven DF kann angewendet werden. Die Einführung parallel geordneter Poren führt in kubischen Halbleiterkristallen zur Änderung der Symmetrie (Abb. 3.5). Die kubische Symmetrie (Punktgruppe T_d) wird uniaxial (Punktgruppe C_{3v} für den Fall der (111)-Oberfläche bzw. D_{2d} für den Fall der (100)-Oberfläche).

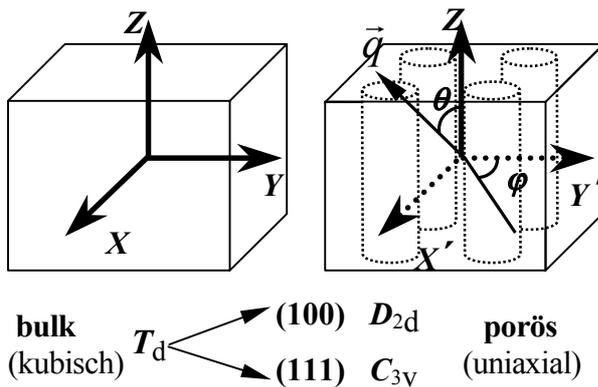


Abb. 3.5 Änderung der Kristallsymmetrie durch parallele zylindrische Poren in einem kubischen Kristall.

Dies führt zu einer effektiven DF in Form eines Tensors

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(\omega) \end{bmatrix}. \quad (3.33)$$

Für die Komponenten des elektrischen Feldes, die parallel zur Richtung der Poren sind, ist $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ exakt durch die obere Wiener-Grenze [65] gegeben

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = c \cdot \varepsilon(\omega) + (1-c) \cdot \varepsilon_1, \quad (3.34)$$

wobei ε_1 die dielektrische Konstante der die Poren füllenden Substanz (Luft) und $\varepsilon(\omega)$ die DF des Halbleiterskeletts mit der relativen Volumenkonzentration c sind. Für den Fall halb-isolierenden Materials ist $\varepsilon(\omega)$ im IR-Bereich durch

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \cdot \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i \cdot \omega \cdot \gamma} \right] \quad (3.35)$$

gegeben [94].

Wir betrachten zwei mögliche Grenzfälle für dieses System.

a) Im Grenzfall von wenigen unabhängigen (keine Quadrupol-Wechselwirkung vorhanden) zylindrischen Poren ($c \rightarrow 1$) ist $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ durch

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \frac{c \cdot \varepsilon(\omega) + (1-c) \cdot \varepsilon_1 \frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1}}{c + (1-c) \cdot \frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1}} \quad (3.36)$$

gegeben, mit

$$\frac{\langle E \rangle_2}{\langle E \rangle_1} = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + \eta \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon(\omega))} \quad (3.37)$$

und dem Depolarisationsfaktor $\eta = 1/2$. Hier bezeichnen $\langle E \rangle_1$ und $\langle E \rangle_2$ die räumlichen Mittelwerte der Komponenten des elektrisches Feldes in der $X'Y'$ -Ebene über das Halbleiter- bzw. das Porenvolumen.

b) Im Grenzfall eines Halbleiterskeletts mit verschwindender relativer Konzentration ($c \rightarrow 0$) kann die poröse Struktur durch Plättchen mit willkürlich in der $X'Y'$ -Ebene angeordneten Normalen dargestellt werden. Für den Fall eines Plättchens in einer Luft-Matrix bekommt man

$$\frac{\langle E \rangle_1}{\langle E \rangle_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \eta \cdot (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1)} \quad (3.38)$$

mit $\eta = 1$ für Felder, die parallel zur Plättchennormalen orientiert sind ($E \parallel X'Y'$), und $\eta = 0$ für Felder, die senkrecht zur Plättchennormalen sind ($E \perp X'Y'$). Die Richtungsmittelung über alle Winkel ($\varphi \in [0, 2\pi]$) führt zu dem Ergebnis

$$\frac{\langle E \rangle_1}{\langle E \rangle_2} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon(\omega)}{2\varepsilon(\omega)}, \quad (3.39)$$

das mit Gl. 3.37 für $\eta = \frac{1}{2}$ übereinstimmt.

Gleichung 3.36 ergibt dann mit den Ausdrücken aus Gl. 3.37 oder Gl. 3.39 dasselbe Resultat

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon(\omega) \frac{(2-c) \cdot \varepsilon_1 + c \cdot \varepsilon(\omega)}{c \cdot \varepsilon_1 + (2-c) \cdot \varepsilon(\omega)}. \quad (3.40)$$

Dieses Ergebnis ist korrekt (Werte und erste Ableitungen sind korrekt) in beiden Grenzfällen ($c \rightarrow 0$) und ($c \rightarrow 1$) für die behandelte Struktur (Abb. 3.5) und kann im weiteren als eine geeignete Approximation für den gesamten c -Bereich ($c \in [0, 1]$) angenommen werden. Die effektive DF nach Gl. 3.40 liefert auch eine korrekte Bergman'sche Spektraldarstellung [70]. Mit

$$s = \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_1}} \quad (3.41)$$

und

$$F(s) = 1 - \frac{\varepsilon_{\perp}(\omega)}{\varepsilon_1} \quad (3.42)$$

folgt aus Gl. 3.40 und mit

$$F(s) = \frac{A}{s} + \int_0^1 \frac{g(s')}{s-s'} ds' \quad (3.43)$$

dass $A = \frac{c}{2-c}$, $g(s) = B \cdot \delta(s-s_0)$, $s_0 = 1 - \frac{c}{2}$ und $B = \frac{c(1-c)}{2-c}$ sind. Die exakten Zusammenhänge [70]

$$A + \int_0^1 g(s) ds = c \quad (3.44)$$

und

$$\int_0^1 s g(s) ds = \frac{1}{2} c (1-c) \quad (3.45)$$

(Gl.3.26 im 2D-Fall) sind ebenfalls erfüllt.

$A \neq 0$ für alle c -Werte weist darauf hin, dass die Perkolationsschwelle des Halbleiterskeletts durch $c = 0$ gegeben ist. Im zweidimensionalen (2D)- Fall, der in unseren Proben realisiert ist, fordert das Keller-Theorem [77]:

$$\varepsilon_{\perp}(\varepsilon_1, \varepsilon(\omega), c) \cdot \varepsilon_{\perp}(\varepsilon(\omega), \varepsilon_1, c) = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon(\omega) \quad (3.46)$$

Auch diese Forderung wird durch Gl. 3.40 erfüllt.

Unser Ausdruck für $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ für alle c -Werte (Gl. 3.40) kann auch auf einem alternativen Weg gewonnen werden [74]. In beiden Grenzfällen ($c \rightarrow 0$) und ($c \rightarrow 1$) ist ein Pol von $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ (außer bei $s = 0$) durch $s_0 = 1 - \frac{c}{2}$ exakt gegeben. Unter der Annahme einer Ein-Pol-Approximation $F(s) = \frac{A}{s} + \frac{B}{s-s_0}$ und $s_0 = 1 - \frac{c}{2}$ als linearer Interpolation in der $s_0 - c$ -Ebene zwischen ($c \rightarrow 0$) und ($c \rightarrow 1$), können A und B leicht aus Gl. 3.43 und Gl. 3.44 abgeleitet werden. Im Ergebnis erhält man dasselbe Resultat die Gl. 3.40.

Im allgemeinen hat $F(s)$ nicht nur zwei Pole, sondern einen für jede elektrische Resonanz. Für eine unendliche Probe mit einer willkürlichen Struktur können die Pole sogar dicht liegen und einen Verzweigungsschnitt bilden [74]. Eine exakte Bestimmung aller B_i and s_i bzw. von $g(s)$ würde die Kenntnis aller Momente $\int_0^1 s^n g(s) ds$ erfordern, die ihrerseits von Paar- und höheren Korrelationsfunktionen abhängig sind. Infolgedessen ist die Kenntnis nur der Konzentration c nicht ausreichend, um weitere exakte Aussagen über $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ zu treffen.

Aus (3.40) und (3.35) ist das Reflexionsvermögen $R(\omega)$ leicht zu berechnen

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa(\omega)^2} \quad (3.47)$$

mit

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\operatorname{Re} \varepsilon_{\perp}(\omega) + \sqrt{\operatorname{Re}^2 \varepsilon_{\perp}(\omega) + \operatorname{Im}^2 \varepsilon_{\perp}(\omega)}} \quad (3.48)$$

und

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\operatorname{Re} \varepsilon_{\perp}(\omega) + \sqrt{\operatorname{Re}^2 \varepsilon_{\perp}(\omega) + \operatorname{Im}^2 \varepsilon_{\perp}(\omega)}}. \quad (3.49)$$

Der Ergebnis für $c(\text{GaP}) = 0.5$ ist in Abb. 3.6 dargestellt.

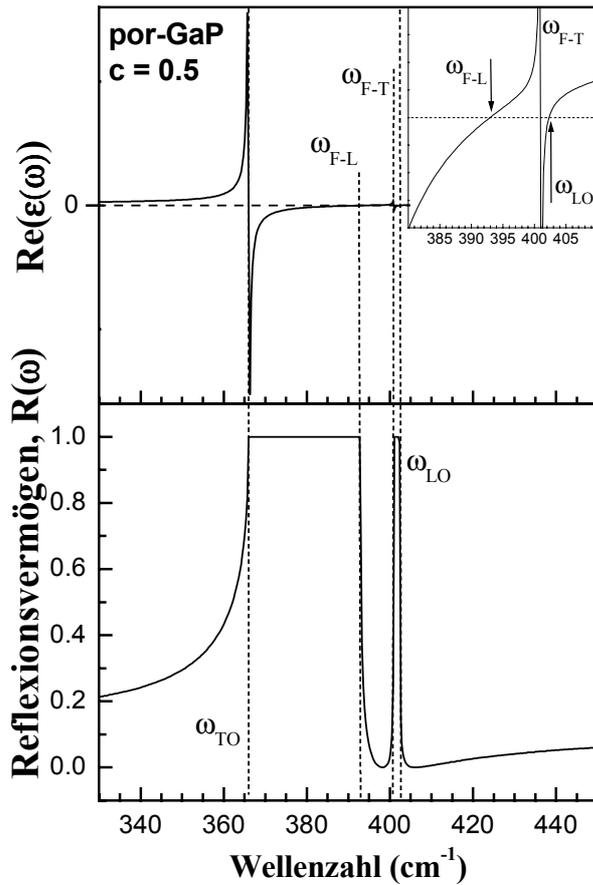


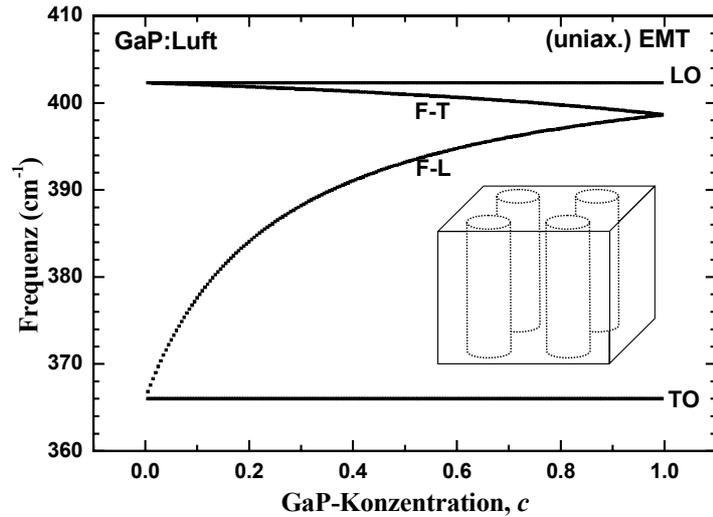
Abb. 3.6 Real-Teil der DF $\epsilon(\omega)$ und Reflexionsvermögen von halb-isolierendem por-GaP für $c = 0.5$ bei fehlender Phononendämpfung. Mit ω_{F-T} und ω_{F-L} sind die transversale bzw. longitudinale Fröhlich-Mode bezeichnet.

$$\omega_{TO} = 366 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \omega_{LO} = 402.3 \text{ cm}^{-1} [115].$$

Der Pol in $\epsilon_{\perp}(\omega)$ bei $\epsilon_1 + \epsilon(\omega) = 0$ für $c \rightarrow 1$ (und für $\gamma \rightarrow 0$) ist eine Fröhlich-Mode [55], die Resonanzmode einer runden Pore in einer Halbleitermatrix. Außer dieser Mode hat $\epsilon_{\perp}(\omega)$ nach Gl. 3.40 auch einen Pol bei $\omega = \omega_{TO}$. Pole entsprechen Moden von transversalem (T)-Charakter. Die Pole jeder dielektrischen Funktion müssen immer mit Nullstellen (Moden von L-Charakter) in der Folge T-L-T-L-.. mit zunehmender Frequenz abwechseln. Auf Grund dieser Regel erwarten wir eine longitudinal-transversale (L-T) Aufspaltung der Fröhlich-Mode mit Abnahme der Volumenkonzentration c , so dass der L-Modenzweig immer unter dem T-Modenzweig liegt.

Im Falle $\gamma \neq 0$ sind die T- und L-Moden durch Maxima von $\text{Im}(\epsilon_{\perp}(\omega))$ bzw. $\text{Im}(-\nu \epsilon_{\perp}(\omega))$ gegeben. Diese Maxima können leicht aus Gl. 3.40 berechnet werden und sind in Abb. 3.7 für alle $c(\text{GaP})$ dargestellt. Der Frequenzbereich zwischen der longitudinalen Fröhlich-Mode (F-L-Mode) und der transversalen Fröhlich-Mode (F-T-Mode) entspricht der Aufspaltung der Reflexionsbanden in Abb. 3.6.

Abb. 3.7 Aus der EMT berechnete Frequenzen von optischen (TO- und LO) und Fröhlich-Moden (F-L, F-T) für einen uniaxialen Kristall aus GaP mit vertikalen zylindrischen Porenkanälen aus Luft.



Für uniaxiale Materialien jedoch ist die Ramanintensität im IR-Bereich nicht einfach zu $\text{Im}(\varepsilon_{\perp}(\omega))$ und $\text{Im}(-\nu \varepsilon_{\perp}(\omega))$ proportional, sondern zumindest im Fall nur eines dominanten Streumechanismus (z.B. DPI, siehe Kapitel 4) durch

$$I_o \sim \text{Im}(\varepsilon_o(\omega)) = \text{Im}(\varepsilon_{\perp}(\omega)) \quad (3.50)$$

und

$$I_{eo} \sim \text{Im}\left(-\frac{\varepsilon_{eo}(\omega)}{\varepsilon_{\parallel}(\omega)\varepsilon_{\perp}(\omega)}\right), \quad (3.51)$$

gegeben. Die Indizes 'o' und 'eo' stehen für 'ordentlich' und 'außerordentlich'.

Dabei ist $\varepsilon_{eo}(\omega)$ durch

$$\varepsilon_{eo}(\omega, \theta) = \frac{\varepsilon_{\perp}(\omega)\varepsilon_{\parallel}(\omega)}{\varepsilon_{\perp}(\omega)\sin^2 \theta + \varepsilon_{\parallel}(\omega)\cos^2 \theta} \quad (3.52)$$

gegeben [95]. θ bezeichnet den Winkel zwischen der Porenrichtung Z und dem Wellenvektor \vec{q} der Anregung, die zur Ramanstreuung beiträgt (Abb. 3.5). (θ ist **kein** Winkel zwischen der Porenrichtung und dem elektrischen Feld!).

Nach Gl. 3.34 hat $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ (für $\gamma = 0$) den gleichen Pol bei $\omega = \omega_{TO}$ wie $\varepsilon(\omega)$ und eine Nullstelle, die von c abhängig ist. Daraus folgt

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{(1)} \frac{\omega^2 - \omega_1^2(c)}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \quad (3.53)$$

Nach Gl. 3.40 ist $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ das Produkt von $\varepsilon(\omega)$ mit einem Pol bei $\omega = \omega_{TO}$ und einer Nullstelle bei $\omega = \omega_{LO}$ und einem Faktor mit einem zusätzlichen Pol und einer zusätzlichen Nullstelle, die der T-L-Aufspaltung entsprechen:

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon(\infty)^{(2)} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \cdot \frac{\omega^2 - \omega_2^2(c)}{\omega^2 - \omega_3^2(c)} \quad (3.54)$$

Deshalb verursacht der I_o -Teil nach Gl. 3.50 zwei Moden bei $\omega = \omega_{TO}$ und $\omega = \omega_3(c)$, die einem TO-Phonon und einer transversalen Fröhlich-Mode entsprechen. Der I_{eo} -Teil der Ramanstreuung verursacht zwei zusätzliche Moden bei den Lösungen von

$$\begin{aligned} \varepsilon(\infty)^{(1)} (\omega^2 - \omega_1^2(c)) \cdot (\omega^2 - \omega_3^2(c)) \cdot \cos^2 \theta + \\ + \varepsilon(\infty)^{(2)} (\omega^2 - \omega_{LO}^2(c)) \cdot (\omega^2 - \omega_2^2(c)) \cdot \sin^2 \theta = 0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Diese Moden hängen vom Winkel θ ab und entsprechen Anregungen des außerordentlichen LO-Phonons und der longitudinalen Fröhlich-Mode. Die entsprechende Winkelabhängigkeit aller erwarteten Moden ist in Abb. 3.8 dargestellt.

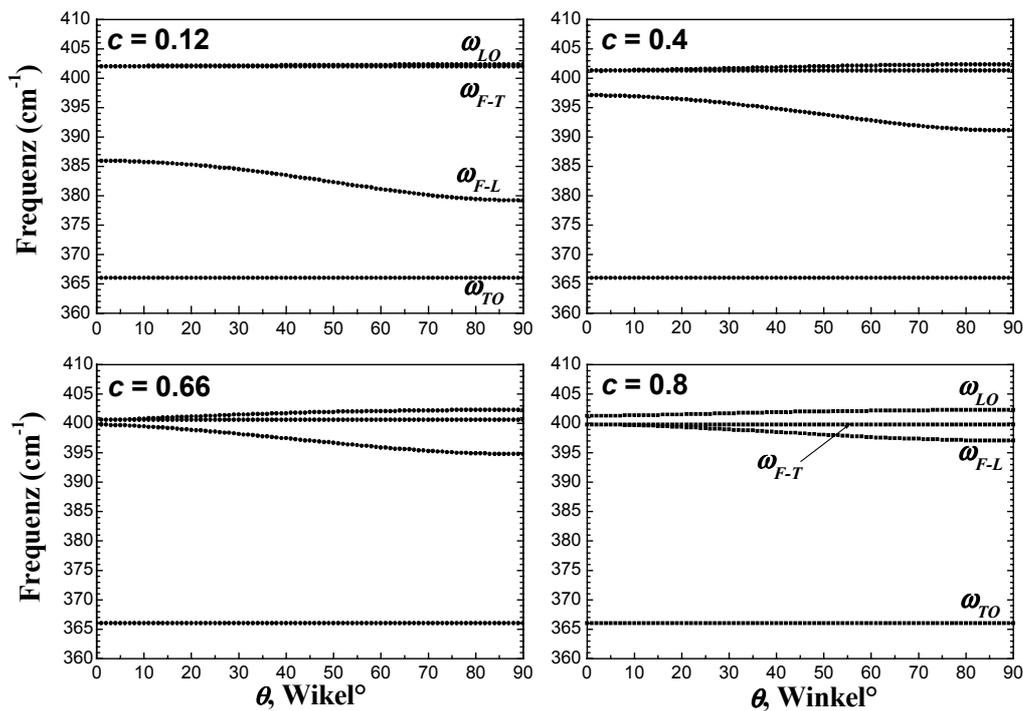


Abb. 3.8 Winkelabhängigkeit der Anregungen eines uniaxialen Kristalls für verschiedene Halbleiterkonzentrationen c ($\gamma \rightarrow 0$), berechnet aus den Polen und Nullstellen der DF.

4. RAMAN- UND FTIR-SPEKTROSKOPIE

Die Wechselwirkung der elementaren Anregungen eines Festkörpers mit elektromagnetischen Wellen unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von dem Verhalten des Festkörpers unter dem Einfluss statischer elektrischer und magnetischer Felder. Als physikalische Phänomene treten Absorption, Reflexion und Dispersion der einfallenden Strahlung an die Stelle des Transports von Ladung und Energie. Diese Prozesse können als Wirkung eines hochfrequenten makroskopischen Feldes auf den Festkörper oder als Wechselwirkung zwischen den elementaren Anregungen des Festkörpers und den Quanten des elektromagnetischen Feldes, den Photonen, beschrieben werden.

4.1 RAMANSTREUUNG

4.1.1. RAMANSTREUUNG AN PHONONEN

Erste theoretische Arbeiten zur inelastischen Lichtstreuung stammen von P.L. Brillouin [96] und von A. Smekal [97]. Die inelastische Streuung von Licht wurde 1928 von Sir C.V. Raman in Flüssigkeiten und Gasen [98] und unabhängig davon von G.S. Landsberg und L.I. Mandelstam an Festkörpern [99] experimentell entdeckt. Da der Raman-Effekt sehr schwach ist und man deshalb leistungsstarke Anregungsquellen braucht, hat sich diese Art von Spektroskopie erst seit der Entdeckung der Lasertechnik stark entwickelt. Ganz allgemein versteht man unter inelastischer Lichtstreuung in Festkörpern die Erzeugung und Vernichtung von elementaren Anregungen wie Phononen, Plasmonen, Polaritonen und Einteilchenanregungen [53, 77]. Man unterscheidet zwischen Brillouinstreuung bei Anregung mit linearer Dispersionsrelation ($\omega \sim k$) und spricht von Ramanstreuung bei den anderen.

Klassisch kann man die Wechselwirkung vom elektromagnetischen Feld $\vec{E}(k_L, \omega_L) = \vec{e}_L E_{0_L} \exp[-i(\omega_L t - \vec{k}_L \vec{r})]$ des einfallenden Lichtes und Materie in der Dipolnäherung beschreiben. Es wird ein Dipolmoment induziert

$$\vec{P}(\vec{k}_S, \omega_S) = \epsilon_0 \cdot \vec{\chi}(\vec{q}, \vec{k}_S, \omega_L, \omega_S) \cdot \vec{E}(\vec{k}_L, \omega_L), \quad (4.1)$$

das zu einer Abstrahlung von gestreutem Licht der Frequenz ω_s und des Wellenvektors \vec{k}_s führt. Die Polarisation und die Frequenz des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes werden mit \vec{e}_L , \vec{e}_s und ω_L , ω_s bezeichnet. Die Antwort des Kristalls auf die äußere Anregung wird durch die dielektrische Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ beschrieben, die mit der dielektrischen Funktion über

$$\tilde{\epsilon}(\omega_L, \omega_s) = \epsilon_0 \cdot (1 + \tilde{\chi}(\omega_L, \omega_s)) \quad (4.2)$$

zusammenhängt. Ohne makroskopische Fluktuationen der Materie wird die Polarisation P mit der Frequenz ω_L oszillieren, so dass es zu elastisch gestreutem Licht kommt. Zeitliche und örtliche Fluktuationen, verursacht z.B. durch elektronische oder vibronische Anregungen, führen dagegen zur inelastischen Streuung von Licht. Die Modulation von $\tilde{\chi}$ durch Phononen $u_j = u_{0j} \cdot \exp[i(\vec{q}_j \vec{r} - \Omega_j t)]$ kann in eine Taylorreihe entwickelt werden (sog. quasistatische Näherung) [94]

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_0 + \sum_j \tilde{\chi}_0^j u_j + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \tilde{\chi}_0^{j,j'} u_j u_{j'} + \dots \quad (4.3)$$

Der erste Term in Gl. 4.3 beschreibt die elastische Streuung bei $\omega_s = \omega_L$. Das zweite Glied beschreibt die Ramanstreuung erster Ordnung, d.h. Streuprozesse, an denen ein Phonon mit z.B. der Frequenz Ω_j beteiligt ist. Das gestreute Licht hat dann eine Frequenz

$$\omega_s = \omega_L \pm \Omega_j, \quad (4.4)$$

wobei das positive Vorzeichen die Phononvernichtung (Anti-Stokes-Prozess) und das negative die Phononerzeugung (Stokes-Prozess) bedeutet. Die anderen Terme beschreiben Prozesse höher Ordnung. Natürlich gelten für die Ramanstreuung der Energieerhaltungssatz

$$\hbar \omega_s = \hbar \omega_L \pm \hbar \Omega_j \quad (4.5)$$

und der Impulserhaltungssatz (Erhaltung des Wellenvektors)

$$\vec{k}_s = \vec{k}_L \pm \vec{q}, \quad (4.6)$$

wobei $\hbar \cdot \vec{q}$ und $\hbar \cdot \vec{k}$ die Impulse des Phonons und des Photons sind. Diese Gleichung bedeutet, dass zu einem Ramanprozess nur Phononen mit einem bestimmten Wellenvektor beitragen können. Die Beiträge der Wellenvektoren des Lichtes liegen in der Größenordnung zwischen $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ und sind damit wesentlich kleiner als maximale Wellenvektoren von Anregungen in der Brillouinzone ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Das hat zur Folge, dass in Ramanstreuung

erster Ordnung nur Phononen in der Nähe des Zentrums der Brillouinzone (Γ -Punkt) experimentell beobachtet werden können. Im Fall von kleinen Mikrostrukturen ist die Ausbreitung von unendlich langen Wellen ($q \rightarrow 0$) nicht mehr möglich. Das führt zur Beschränkung für die erlaubten Werte von Wellenvektorbeiträgen

$$|\vec{q}_{\min}| = \frac{2\pi}{L}, \quad (4.7)$$

wobei L eine charakteristische Länge der Mikrostruktur ist.

Die ausgestrahlte Leistung eines oszillierenden Dipols ist in der klassischen Beschreibung proportional zum zeitlichen Mittelwert des Quadrates der zweiten Ableitung des Dipolmoments von Gl. 4.1, $\langle \ddot{\vec{P}}^2 \rangle$. Der Streuquerschnitt $dS/d\Omega$, der unabhängig von Streuvolumen V ist, ist im Fall des Stokes-Prozesses gegeben durch

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{\omega_L \omega_S^3}{(4\pi)^2 c^4} \cdot |\vec{e}_S \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_L|^2 \frac{\hbar}{2\omega} [n(\omega) + 1], \quad (4.8)$$

wobei $d\sigma$ der differentielle Raman-Streuquerschnitt in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ und \vec{R} der sogenannte Ramantensor ist. Die Komponenten des Ramantensors

$$\vec{R} = V_c^{-1/2} \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial u_j} \quad (4.10)$$

nennt man Ramanpolarisierbarkeiten, deren Anzahl und nichtverschwindende Elemente durch die Symmetrie des Kristalls gegeben sind [100]. V_c ist das Volumen der primitiven Einheitszelle des Kristalls. Der symmetrieeerlaubten Form der Ramantensoren entsprechen sogenannte Auswahlregeln für Kristalle mit unterschiedlichen Raumgruppen, die in der Literatur erfasst sind [100-103].

Bei der mikroskopischen Darstellung der Ramanstreuung wird der Streuprozess als Folge der Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschrieben. Dies erfolgt mit Einführung einer Wahrscheinlichkeit $w(t)$, dass zur Zeit t ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_L$ vernichtet und ein Photon mit $\hbar\omega_S$ sowie ein Phonon mit $\hbar\Omega_j$ erzeugt werden.

In polaren Halbleitern gibt es zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen: nicht polare Deformationspotenzialwechselwirkung (engl. *DPI*) und polare bzw. elektro-optische Fröhlich-Wechselwirkung (FI). Die DPI ist kurzreichweitig und beschreibt die Kopplung elektronischer Zustände an die durch das Phonon verursachte

Deformation. Das Deformationspotenzial hat dabei die Symmetrie des Phonons und das Übergangsmatrixelement, das für erlaubte Übergänge ungleich Null sein muss, hängt von der Symmetrie des Phononzweiges, der Polarisation des Phonons und der Symmetrie der elektronischen Bänder ab.

Durch das langreichweitige, makroskopische elektrische Feld der LO-Phononen in einem polaren Halbleiter kommt die sog. Fröhlich-Wechselwirkung zustande [100, 104]. Die Matrixelemente für den Übergang zwischen elektronischen Zuständen α und β ergeben sich aus zwei wesentlichen Anteilen (Termen). Der erste Term der Fröhlich-Wechselwirkung entspricht der kurzreichweitigen, sog. elektro-optischen Kopplung an LO-Phononen und beschreibt die sogenannte Interbandstreuung. Dabei geht ein Elektron von einem Band α_1 zu einem anderen Band α_2 unter p - A -Wechselwirkung über. Symmetriemäßig ähnelt die elektro-optische Kopplung der DPI. Der zweite Term beschreibt die sogenannte Intrabandstreuung und führt bei der Berechnung mittels Störungstheorie zu einem Ausdruck, welcher für $q \rightarrow 0$ divergiert.

Wie bereits erwähnt geht die Symmetrie des Kristalls über den Ramantensor ein, wobei das Produkt $|\vec{e}_S \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_L|$ nur für bestimmte irreduzible Komponenten der von \vec{R} gebildeten Darstellung der Punktgruppe und für bestimmte Streugeometrien ungleich Null ist. In der T_d -Punktgruppe haben die optischen Phononen am Γ -Punkt die Γ_{15} -Symmetrie und sind Raman-aktiv. Die drei entsprechenden Ramantensoren zweiter Stufe für die Deformationspotenzialwechselwirkung $\vec{R}_{x,y,z}$ entsprechen Phononen, die entlang der x-, y- oder z-Achse des kubischen Kristalls polarisiert sind. Für Rückstreuung von einer (100)-Fläche (Ausbreitungsrichtung $\parallel x$) beschreibt der Ramantensor die Streuung durch das longitudinal optische (LO) Phonon. Die zu den LO-Moden orthogonalen Komponenten entsprechen transversalen optischen Phononen, TO-Moden. Die durch das Produkt $|\vec{e}_S \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_L|$ sich ergebenden Auswahlregeln erlauben in Rückstreuung für die (100)-orientierte Oberfläche nur die Beobachtung von LO-Phononen. Für eine beliebige Ausbreitungsrichtung ergeben sich erlaubte Moden durch entsprechende Linearkombinationen der Ramantensoren \vec{R}_i .

Für einen kubischen Kristall müssen die Grenzfrequenzen ($q = 0$) der beiden optischen Schwingungstypen die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung erfüllen:

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \omega_{TO}^2 \quad (4.11)$$

4.1.2 KOPPLUNG ZWISCHEN PLASMONEN UND OPTISCHEN PHONONEN

In polaren Halbleitern wechselwirkt das elektrische Feld des Plasmas der freien Ladungsträger mit dem elektrischen Feld der longitudinalen optischen Phononen. Als Ergebnis dieser Wechselwirkung treten im Ramanspektrum zwei gekoppelte Phonon-Plasmon-Moden (engl. CPPM, *coupled phonon-plasmon-mode*), auf. Diese Moden wurden zuerst von Varga [105] vorhergesagt und experimentell von Mooradian und Wright [106] in n-Typ GaAs in Ramanspektren beobachtet. Seither wurde dieser Effekt intensiv auf verschiedene Art und Weise untersucht [107]. Auf der Basis dieser Arbeiten wurden Methoden zur elektrischen Charakterisierung von polaren Halbleitern mittels CPPM in Raman- oder IR-Spektren vorgeschlagen.

Die Stärke dieser Kopplung hängt davon ab, wie groß die Plasmafrequenz im Vergleich mit den optischen Schwingungsfrequenzen des Kristallgitters, ist und wie groß die Dämpfung von Plasmaschwingungen ist.

Als Streuquerschnitt des Ramanprozesses kann

$$I = I_A + I_B = \frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\omega_s}{c} \right)^4 \left(\frac{\omega_s}{\omega_l} \right)^2 \frac{\hbar(n_\omega + 1)}{\pi} \text{Im}(S_A + S_B) \quad (4.12)$$

geschrieben werden [107]. Diese Streueffizienz hat einen Beitrag I_A , der durch Phononen u und deren elektrisches Feld E^L beschrieben wird, und I_B , der durch Ladungsdichtefluktuationen verursacht wird. Weil die Polarisationen der mit Gitterverschiebungen assoziierten $u(q)$ reel sind und die der freien Ladungsträger imaginär, addieren sich die Streuintensitäten. Bei Laserenergien in der Nähe der Bandlücke treten auch Resonanzeffekte auf, die durch dipol-verbotene Fröhlich-Streuung verursacht werden. In diesem Fall sind die Streuamplituden komplex und für die weitere Betrachtungen wird auf folgende Arbeiten verwiesen [100, 107]. In unserem Fall ist die Laseranregung weit von der Resonanz entfernt und die Größen S_A und S_B addieren sich entsprechend der Ausrichtung der Probe und der Streugeometrie.

Im Fall einer nicht vernachlässigbaren Phonondämpfung werden wir den Ramanstreuquerschnitt für die Betrachtung der gekoppelten Phonon-Plasmon-Moden durch

$$I \sim A(\omega) \cdot \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) \quad (4.13)$$

beschreiben [107]. Falls nur ein Ladungsträgertyp betrachtet wird und die Phonondämpfung vernachlässigt werden kann, ergibt sich A in bekannter Form [108]

$$A = \left(\frac{\omega_{TO}^2(1 + C_{FH}) - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right). \quad (4.14)$$

C_{FH} ist der sogenannte Faust-Henri-Koeffizient [109], der das Verhältnis der Streuintensitäten von LO-Phonon und TO-Phonon angibt.

In (4.13) ist $\varepsilon(\omega)$ die frequenzabhängige dielektrische Funktion, die im IR-Bereich folgende Form hat

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \sum_{i=0}^{n_c} \chi_i(q, \omega) \right) = \varepsilon_\infty \left(1 + \chi_0 + \sum_{\nu, \nu'=1}^2 \chi^{\nu\nu'}(q, \omega) \right) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{Phonon} + \varepsilon_{intra} + \varepsilon_{inter}. \quad (4.15)$$

Die Indizes stehen hier jeweils für den Phononbeitrag (χ_0), den elektronischen Intraband- ($\nu = \nu'$) und den Interbandbeitrag ($\nu \neq \nu'$) zur dielektrischen Funktion.

Der Phononbeitrag ergibt sich als

$$\varepsilon_{Phonon} = \varepsilon(\infty) \cdot \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega \cdot \gamma} \quad (4.16)$$

In Gl. 4.16 stehen die Frequenzen der beiden LO- und TO-Phononen, γ bezeichnet den Dämpfungskoeffizient für Phononen.

Für kleinere Wellenvektoren q und nur einem Ladungsträgertyp mit der effektiven Masse m^* , der Konzentration n und der Mobilität μ kann der Intrabandbeitrag, der durch Dichtefluktuationen der Ladungsträger hervorgerufen wird, durch die Drude-Formel

$$\varepsilon_{intra} = \varepsilon^{\nu\nu} = -\varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i \cdot \Gamma)} \quad (4.17)$$

approximiert werden. In (4.16) ist die Plasmafrequenz durch

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_\infty m^*}} \quad (4.18)$$

und die Plasmondämpfung durch

$$\Gamma = \frac{e}{m^* \mu} \quad (4.19)$$

gegeben.

Der Zusammenhang zwischen der Verschiebung der gekoppelten Moden und der Elektronenkonzentration und Plasmondämpfung (bzw. der Beweglichkeit) ist in Abb. 4.1. dargestellt.

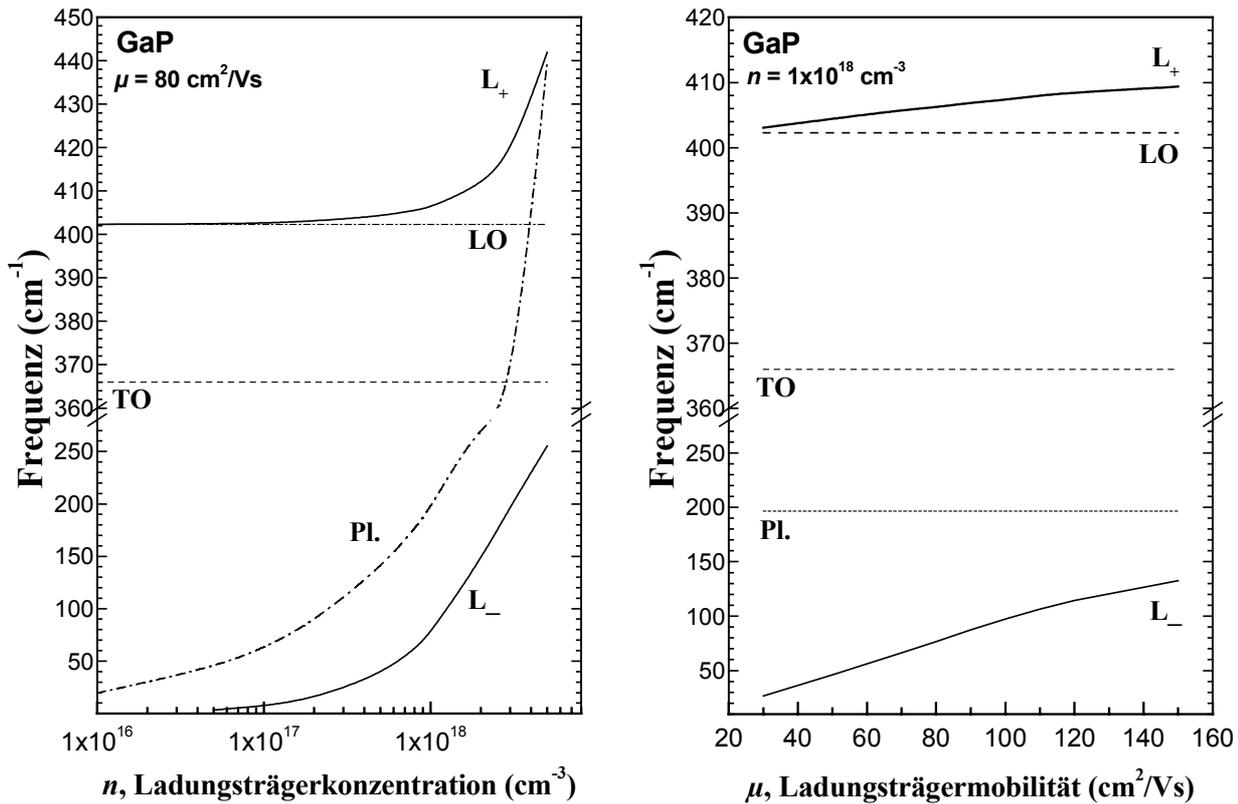


Abb. 4.1 Zusammenhang zwischen Frequenz der gekoppelten L_- und L_+ Ramanmoden in GaP und der Ladungsträgerkonzentration (links) bzw. Ladungsträgermobilität (rechts) berechnet nach dem Drude-Model für $\gamma \rightarrow 0$. Die L_- -Mode kann in realen GaP-Kristallen nicht beobachtet werden. Als „Pl.“ ist die Plasmonmode bezeichnet

Die Beschreibung der Interbandanteile wird in [110] erläutert. Mit dem Phänomen der Interbandanteile sind nicht jene Prozesse gemeint, die dem Übergang eines Ladungsträgers bei der Streuung von einem Energieband in ein anderes entsprechen, sondern Ladungsdichtefluktuationen infolge von Interbandübergängen, die durch ein zeitlich veränderliches äußeres elektrisches Feld E_L induziert werden. Der Interbandanteil wird wesentlich bei der Streuung in Anwesenheit von zwei Typen von Ladungsträgern (bzw. schwere und leichte Löcher in p-Typ Material) und kann für n-Typ-Materialien bei Lichtstreuung im durchsichtigen Bereich ($\hbar\omega < E_g$) vernachlässigt werden.

Unter Berücksichtigung der Phonondämpfung ergibt sich $A(\omega)$ in (4.13) in

$$\begin{aligned}
 A(\omega) = & 1 + 2C_{FH} \cdot \omega_{TO}^2 \cdot \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma \cdot (\omega_{TO}^2 - \omega^2) - \omega^2 \cdot \gamma \cdot (\omega^2 - \omega_p^2 + \Gamma^2)}{\omega_p^2 \cdot \Gamma [(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2 \cdot \gamma^2] + \gamma \cdot \omega^2 (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)} + \\
 & + C_{FH} \cdot \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} \cdot \frac{\omega_p^2 \cdot [\Gamma \cdot (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) + \gamma \cdot (\omega_p^2 - 2\omega^2)] + \gamma \cdot \omega^2 \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)}{\omega_p^2 \cdot \Gamma [(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2 \cdot \gamma^2] + \gamma \cdot \omega^2 (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)}
 \end{aligned} \quad (4.20)$$

und es muß

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \cdot \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i \cdot \gamma \omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i \cdot \Gamma)} \right) \quad (4.21)$$

verwendet werden, um Streuungsprozesse an den CPPM zu beschreiben.

Es ist festzustellen, dass Temperatur und Wellenvektoren zur dielektrischen Funktion beitragen. Die dabei auftretenden Effekte unterscheiden sich je nach Leitungstyp des Materials. Eine genaue Beschreibung der CPPM in p-leitendem Material erfolgte in den Arbeiten [100, 107]. Für den Fall von n-Typ GaP ist der Beitrag endlicher q -Vektoren (im durchsichtiger Bereich) klein und die relativ kleinen Beweglichkeiten ergeben eine große Dämpfung für Plasmonen. Da die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration in n-GaP schwach ist, kann man für die Beschreibung der CPPM unabhängig von der Temperatur die Drude-Formel verwenden. Für n-GaAs und n-InP ist jedoch die Plasmondämpfung klein und in den Streuprozessen treten beide, Intraband- (DPI) und Interbandbeiträge (Fröhlich-Wechselwirkung) auf. Ebenso muss die q -Abhängigkeit berücksichtigt werden. Dies führt zu komplizierteren Ausdrücken für (4.15) und (4.19), da die Interbandanteile hinzukommen. Die Beschreibung der $\chi^{vv'}(q, \omega)$ -Terme in (4.15) erfolgt durch die Lindhard-Mermin-Näherung [111] für die dielektrische Funktion, die sich in bestimmten Fällen auf analytisch lösbare Integrale reduzieren lässt.

Die Analyse von CPPM in Raman- und IR-Spektren werden wir hauptsächlich brauchen, um die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit in den Ausgangsmaterialien sowie innerhalb des Halbleiterskeletts in porösen Proben zu bestimmen. Andere Möglichkeiten zur Bestimmung dieser Größen ergeben sich z.B. aus Hall-Messungen [112].

4.2 FOURIER-TRANSFORM-INFRAROT (FTIR)-SPEKTROSKOPIE

Infrarot (IR)-Spektroskopie ist eine der wichtigsten analytischen Methoden in der Molekül- und der Festkörperphysik [113]. Obwohl die ersten IR-Spektrometer schon seit den 40-er Jahren zugänglich sind, entwickelte sich die IR-Spektroskopie sehr stark mit der Einführung von Fourier-Transform-Spektrometern. Dieser Typ von Spektrometern beruht auf dem Prinzip des Michelson-Interferometers. Dabei erfolgt eine Interferenz zwischen zwei IR-Strahlen, die nach der Reflexion an einem ortsfesten bzw. einem bewegten Spiegel mittels eines Strahlteilers überlagert werden und ein Interferogramm bilden. Das Interferogramm $I(\delta)$ ist ein Signal, das als Funktion einer Weglängendifferenz δ zwischen den beiden Strahlen dargestellt werden kann. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation erhält man aus $I(\delta)$ die spektrale Darstellung $B(\nu)$:

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi \cdot \nu \cdot \delta) d\nu \\ B(\nu) &= \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \cdot \nu \cdot \delta) d\delta \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die IR-Strahlung wechselwirkt z.B. mit Atomschwingungen in Material (Gas, Flüssigkeit, Pulver, Kristall, usw.) und wird bei bestimmten Energien absorbiert. Die Energie, bei der ein Peak im Absorptionsspektrum auftritt, entspricht der Frequenz einer bestimmten Schwingung (Deformation, Wagging, Twisting, Bending, etc.) in einem Molekül. In dieser Arbeit werden uns jedoch andere Typen der Wechselwirkung von Strahlung und Materie interessieren, nämlich Wechselwirkungen der elementaren Anregungen des Festkörpers mit elektromagnetischen Wellen [114].

4.2.1 ABSORPTION DURCH PHONONEN

A. Dielektrische Funktion

In diesem Kapitel werden wir die komplexe dielektrische Funktion (DF) benutzen, die das Bindeglied zwischen den mikroskopischen Prozessen der Wechselwirkung elementarer Anregungen mit Photonen und den makroskopischen Erscheinungen der Absorption, Reflexion und Dispersion bildet. Die makroskopische Wechselwirkung eines elektrischen Feldes und eines Magnetfeldes mit Materie ist in den Maxwell'schen Gleichungen enthalten. Zuerst beschränken wir uns auf dem Fall optischer Erscheinungen in Nichtleitern (Isolatoren)

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \quad (4.23)$$

mit $\mu = 1$, so lange wir uns auf nichtmagnetische Körper beschränken. Die Materialkonstante ε enthält dann die gesamte Information über die Wechselwirkung der Felder mit Materie (Kapitel 3). Aufgrund der Annahmen in Kapitel 3 definieren wir die Dielektrizitätskonstante aus den Beziehungen

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t') \vec{E}(t') dt' . \quad (4.24)$$

Die Polarisation P ist kausal mit dem elektrischen Feld verknüpft. Setzt man E als eine Fourier-Summe aus ebenen Wellen verschiedener Frequenzen $\vec{E}_i = \vec{e} E_0 e^{-i\omega_i t}$ an, dann wird die Beziehung zwischen D und E frequenzabhängig.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left(1 + \int_0^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \right) \quad (4.25)$$

Im Allgemeinen ist Gl. 4.25 auch wellenzahlabhängig. Für den Integraloperator, die verallgemeinerte Suszeptibilität χ , gelten allgemeine Gesetzmäßigkeiten, so z.B. Beziehungen zwischen Realteil und Imaginärteil dieser Größe (Dispersionsrelationen, Kramer-Kronig-Relationen) [53, 77]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*(\omega) + i \cdot \varepsilon^{**}(\omega) , \quad (4.26)$$

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_0 = \frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon^{**}(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (4.27)$$

$$\varepsilon^{**}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^*(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi .$$

Die optischen Konstanten können aus Messungen der Durchlässigkeit (Transmission) oder Reflexion bestimmt werden. Für den komplexen Brechungsindex $n^* = n + i \cdot k$ sind die beiden optischen Konstanten n (reeler Brechungsindex) und κ (Extinktionskoeffizient), mit $\varepsilon^*(\omega)$ und $\varepsilon^{**}(\omega)$ verknüpft durch:

$$\varepsilon^*(\omega) = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon^{**}(\omega) = 2n\kappa \quad (4.28)$$

Für eine ebene Welle, die in der z-Richtung läuft, beschreibt κ die Absorption der Welle in einem Medium, n ihre Dispersion. Bei senkrechtem Einfall sind sie mit der Durchlässigkeit D und dem Reflexionskoeffizienten R verknüpft durch die Beziehungen:

$$D(\omega) = \frac{(1 - R(\omega))^2 e^{-\kappa(\omega)z}}{1 - R(\omega)^2 e^{-2\kappa(\omega)z}} \quad (4.29)$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa^2(\omega)} \quad (4.30)$$

B. Photon-Phonon-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt werden wir die Wechselwirkung des Lichtes mit Gitterschwingungen betrachten. Energie- und Impulssatz fordern bei der Absorption eines Photons unter Emission eines Phonons, dass Energien und Wellenvektoren beider beteiligten Elementaranregungen übereinstimmen müssen. Die Energien der Phononen liegen unterhalb ca. 0.1 eV, die Ein-Phonon-Absorption findet also im fernen Infraroten (FIR) statt. Wegen der Energieerhaltung sind am Prozess nur optische Phononen beteiligt, weil die Lichtgeschwindigkeit um den Faktor $10^3 - 10^5$ größer als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der akustischen Wellen in Festkörpern ist.

Neben den Erhaltungssätzen müssen die möglichen Kopplungsmechanismen zwischen Strahlungsfeld und Gitterschwingungen betrachtet werden. Es ist bekannt [100], dass man nichtverschwindende Übergangsmatrixelemente für Ein-Quanten-Übergänge in Dipolnäherung nur für transversale optische (TO) Phononen findet. Im Grenzfall langwelliger Gitterschwingungen von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen ist mit der relativen Auslenkung $\vec{u} = \vec{u}_- + \vec{u}_+$ ein zeitlich veränderliches Dipolmoment aus Gl. 4.29 verbunden. Setzt man für die Zeitabhängigkeit die Form $e^{i\omega t}$ an, so ergibt sich aus den Bewegungsgleichungen und den Beziehungen zwischen P und u und dem makroskopischen elektrischen Feld E die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (4.31)$$

oder für Realteil und Imaginärteil

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \text{Re } \varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}, \\ \varepsilon^{**}(\omega) &= \text{Im } \varepsilon(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega_{TO}^2\omega \cdot \gamma}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \end{aligned} \quad (4.32)$$

wobei γ der Dämpfungkoeffizient und ω_{TO} die Frequenz von TO-Phononen sind. Aus diesen beiden Beziehungen und Gl. 4.30 kann man sofort Absorption und Dispersion gewinnen [53]

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \sqrt{\frac{1}{2}[\text{Re } \varepsilon(\omega) + \sqrt{\text{Re}^2 \varepsilon(\omega) + \text{Im}^2 \varepsilon(\omega)}]} \\ \kappa(\omega) &= \sqrt{\frac{1}{2}[-\text{Re } \varepsilon(\omega) + \sqrt{\text{Re}^2 \varepsilon(\omega) + \text{Im}^2 \varepsilon(\omega)}]} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Der Reflexionskoeffizient kann also nach Gl. 4.27 durch Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion dargestellt werden.

In Abb. 4.2 sind die Ergebnisse von theoretisch berechneten Reflexionsspektren und $\text{Im}\epsilon(\omega)$ und $\text{Re}\epsilon(\omega)$ im Fall des SI-GaP dargestellt. Bei fehlender Dämpfung findet man zwischen einem Pol von $\epsilon(\omega)$ bei $\omega = \omega_{TO}$ und einer Nullstelle bei $\omega = \omega_{LO}$ ein Totalreflexionsband. Aufgrund der Dämpfung wird dieses ideale Reflexionsspektrum ausgeglättet. Das Spektrum ist also durch $\epsilon(\infty)$, $\epsilon(0)$, ω_{TO} und γ völlig bestimmt, so dass man diese Parameter durch die Anpassung bestimmen kann. Die Lyddane-Sachs-Teller-Relation Gl. 4.11 liefert dann auch ω_{LO} .

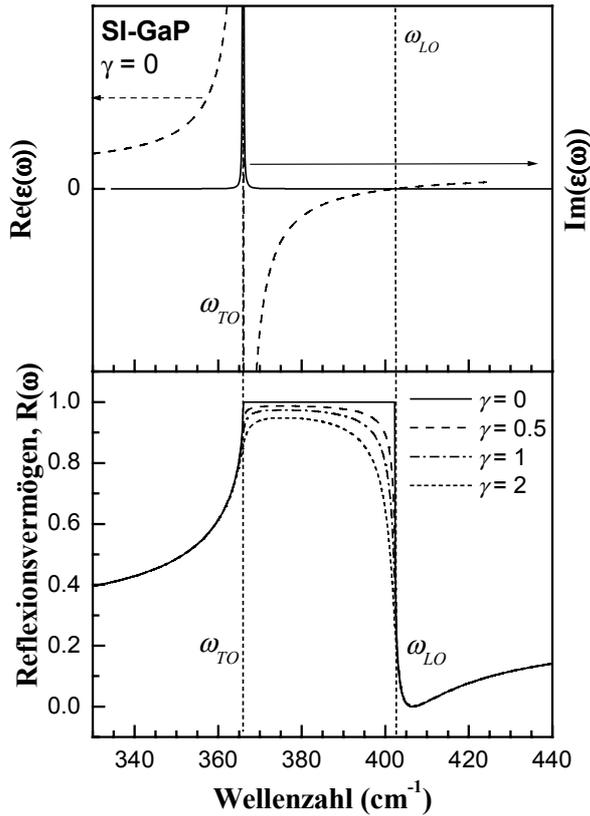


Abb. 4.2. Real- und Imaginärteil der DF (oben); entsprechende Reflexionsvermögen $R(\omega)$ für halbisolierendes (SI) GaP bei verschiedener Phonondämpfung γ (unten).

Hier haben wir als Parameter die makroskopischen Grössen $\epsilon(0)$ und $\epsilon(\infty)$ eingeführt. Die quantenmechanische Formulierung der Ein-Phonon-Absorption (mit Impuls k) erfolgt durch die Einführung eines Phononenerzeugungsoperator a_k^+ und eines Phononenvernichtungsoperator a_{-k} . Für die Absorptionswahrscheinlichkeit bekommt man neben der geforderten Energieerhaltung einen Ausdruck, der proportional zum Quadrat des mit dem entsprechenden Hamilton-Operator H [Madelung] gebildeten Matrixelementes ist

$$\text{Absorption} \sim \left| \langle e | H | a \rangle \right|^2 \delta(\omega_{TO} - \omega). \quad (4.34)$$

Die Delta-Funktion liefert eine scharfe Absorptionslinie bei $\omega = \omega_{TO}$. Die in das Matrixelement eingehenden Faktoren liefern entsprechende Auswahlregeln [53, 103]. Für transversale optische

Schwingungen, mit denen kein elektrisches Moment verbunden ist, ist keine Elektron-Phonon-Kopplung vorhanden.

4.2.2. ABSORPTION UND REFLEXION FREIER LADUNGSTRÄGER

Neben den Übergängen zwischen verschiedenen Bändern sind auch optische Übergänge möglich, bei denen das absorbierende Elektron vor und nach dem Übergang demselben Band angehört (Intrabandübergänge). Anfangs- und Endzustand sind durch eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen miteinander verbunden. Solche Übergänge sind wichtig, wenn in einem Band besetzte und unbesetzte Zustände vorhanden sind (z.B. Metalle und Halbleiter). Wir behandeln diesen Fall als Wechselwirkung des Lichtes mit einem Gas freier, durch eine effektive Masse m_{eff}^* charakterisierter Elektronen. Direkte Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen $|k\rangle$ und $|k'\rangle$ sind im freien Elektronengas nicht möglich. Bei den Übergängen muss also die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beteiligt sein. Die kontinuierliche Folge von Zuständen, die von einem Elektron in einem Band durchlaufen werden kann, legt es nahe, den Übergang als Beschleunigung des Elektrons durch das hochfrequente elektrische Wechselfeld des Lichtes aufzufassen. Diese Lichtabsorption durch quasifreie Ladungsträger kann deswegen als Transportproblem behandelt werden. Wir werden uns auf eine simple Relaxationszeit-Näherung für einen Ladungsträgertyp mit effektiver Masse m_{eff}^* beschränken. Bei den in den untersuchten Materialien vorhandenen freien Ladungsträgern der Konzentration n wird demzufolge die Beziehung für die dielektrische Funktion laut Gl. 4.21 verwendet. Daraus folgt eine Verschiebung des Totalreflexionsbandes, das sich zwischen ω_{TO} und der Frequenz der gekoppelten LO-Phonon-Plasmon-Mode (LOPC) $\omega = \omega_{LOPC}$ befindet, zu höheren Frequenzen [100].

5. RAMANSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Ramanspektren wurden mit Hilfe eines T64000 Spektrometers der Firma Jobin-Yvon in Rückstreugeometrie aufgenommen. Als optische Anregungsquelle wurden verschiedene Laserlinien (in *cw*-Betrieb) benutzt.

	Wellenlänge	Energie
Ar ⁺ Ionenlaser (CZ Jena)	514.532 nm	2.41 eV
	457.935 nm	2.71 eV
Kr ⁺ Ionenlaser (CZ Jena)	647.089 nm	1.91 eV
Ti:Saphir Laser (SpectraPhysics)	durchstimmbar 800...1000 nm	1.55..1.24 eV

Dabei wurde der Laserstrahl auf die Proben mit Hilfe eines Olympus-Mikroskops auf einen Spot mit einem Durchmesser von etwa 1 μm fokussiert. Die Laserleistung auf der Probenoberfläche wurde bis 1 mW reduziert, um die thermische Aufheizung der Proben zu vermeiden [56]. Das Mikroskop ist mit einer Farbvideokamera ausgestattet, die die Bestimmung des Messortes auf der Probe in μm -Auflösung erlaubt. Das durch den dreifachen Monochromator hindurch gelassene Streulicht wurde mit Hilfe eines stickstoffgekühlten CCD-Detektors (engl. *charge coupled device*) analysiert. Die resultierenden Spektren wurden nach Akkumulation mehrerer zeitlicher Aufnahmen mit abgezogener Untergrundstrahlungsintensität

gespeichert. Der in Abb. 5.2 dargestellte Aufbau erlaubt eine spektrale Auflösung von etwa 0.5 cm^{-1} . Die realen Werte der Phononenlinienbreiten wurden durch eine Korrekturfunktion bestimmt

$$\frac{b}{b_s} = \sqrt{1 - n \left(\frac{s}{b_s} \right)^2}, \quad (5.1)$$

wobei s die Spaltbreite, b die tatsächliche Halbwertsbreite und b_s die gemessene Halbwertsbreite sind (Abb. 5.1).

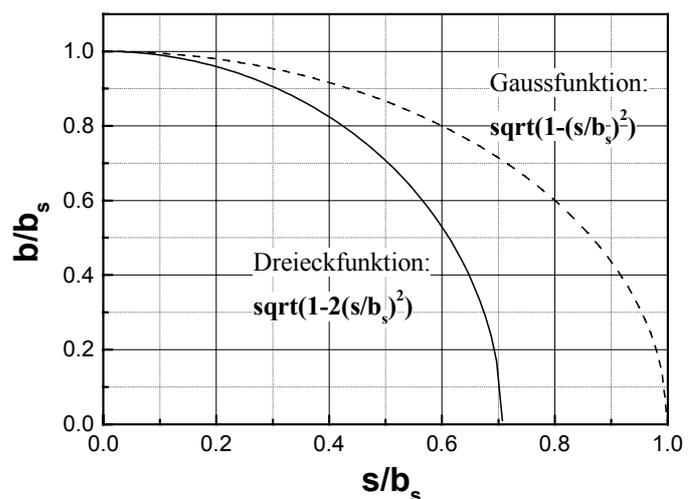


Abb. 5.1 Bestimmung realer Halbwertsbreiten b mit Hilfe einer Korrekturfunktion, im Fall gaussförmiger Apparatefunktion ($n = 1$) und dreieckiger Apparatefunktion ($n = 2$)

Messungen bei Stickstofftemperatur ($T = 77\text{K}$) wurden mit Hilfe eines CryoVac-Kryostaten durchgeführt, der auch den Einsatz eines Olympus-Mikroskops erlaubt.

Der optische Aufbau erlaubt ebenfalls Messungen der Polarisationsabhängigkeit des Raman-Signals.

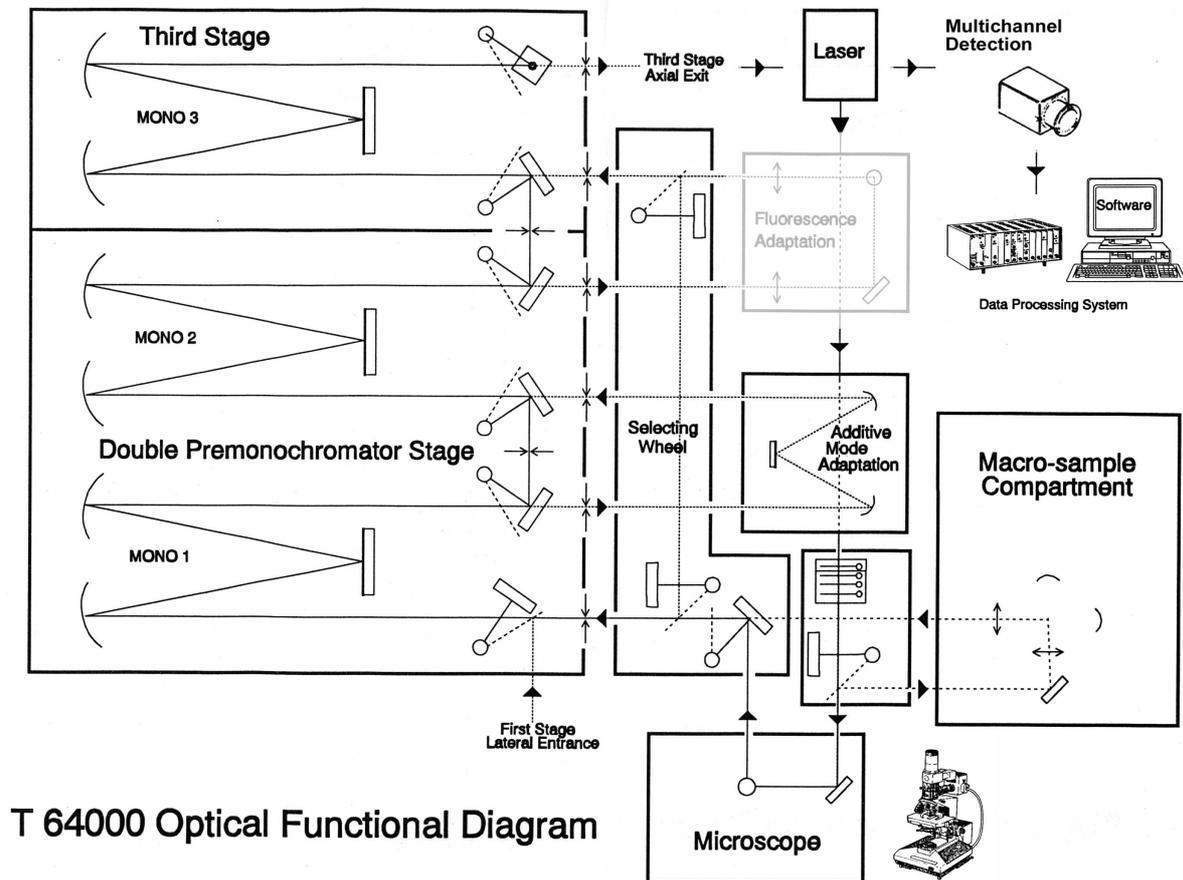


Abb. 5.2 Schema des Jobin-Yvon T64000-Spektrometers.

5.1 UNTERSUCHUNGEN AN GaP

Um die genaue Bestimmung der durch die Porosität eingeführten Eigenschaften zu ermöglichen, müssen die Ausgangsmaterialien auf verschiedene Art und Weise untersucht werden. Zunächst werden wir den Fall des Galliumphosphids betrachten, da die wichtigsten Eigenschaften dieses Materials bereits seit den 50-er Jahren untersucht und bekannt sind [115, 116]. Anschließend werden wir die an GaP als Modell gewonnenen Ergebnisse auf den Fall anderer III-V-Halbleitermaterialien, wie z.B. GaAs und InP, übertragen.

GaP ist ein indirekter Halbleiter, der in Zinkblende-Struktur (Raumgruppe: $T_d^2 - F_{\bar{4}3m}$) kristallisiert ($T_k = 1730\text{K}$). Seine indirekte Bandlücke liegt bei Raumtemperatur ($T = 300\text{K}$) bei $E_g = 2.272\text{ eV}$ [115].

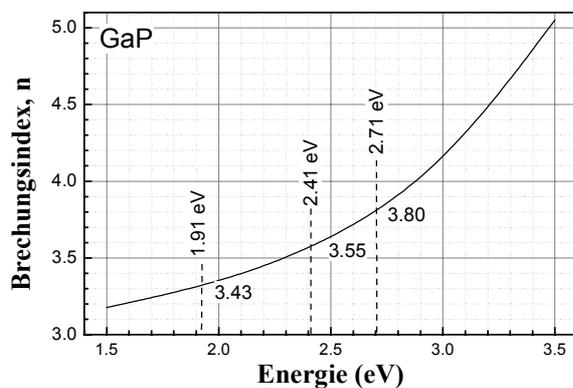


Abb. 5.2 Brechungsindex von GaP im Bereich 1.5..3.5 eV. [115]

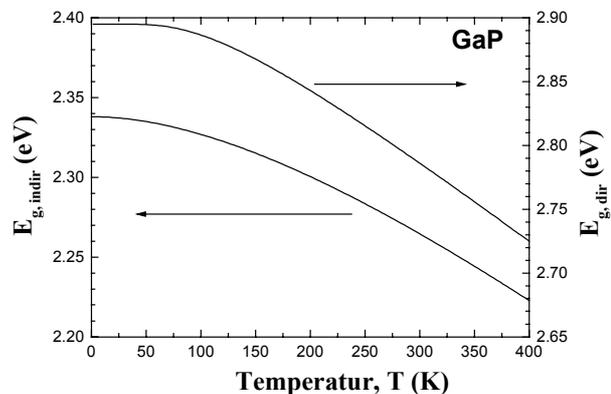


Abb. 5.3 Temperaturabhängigkeit der Energie der Bandlücke E_g in GaP im Bereich 0..400 K. [115]

5.1.1. RAMANSPEKTREN VON BULK-GaP

Ramanuntersuchungen an GaP-Volumen-Kristallen (*engl.* bulk-GaP) zeigen das typische Verhalten von n-dotierten Halbleitern. Bei (100)-orientierten Proben sind in Rückstreuengeometrie nur LO-Phononenmoden erlaubt. Entsprechend den Auswahlregeln sind für (111)-orientierte Kristalle beide optische TO- und LO-Phononenmoden in GaP erlaubt. Die TO-Mode befindet sich bei 365.5 cm^{-1} . Das Auftreten eines schwachen Signals der TO-Mode in (100)-GaP weist auf kleine Störungen des Kristallgitters an der Oberfläche sowie auf die mögliche Abweichung von der idealen Rückstreuengeometrie hin.

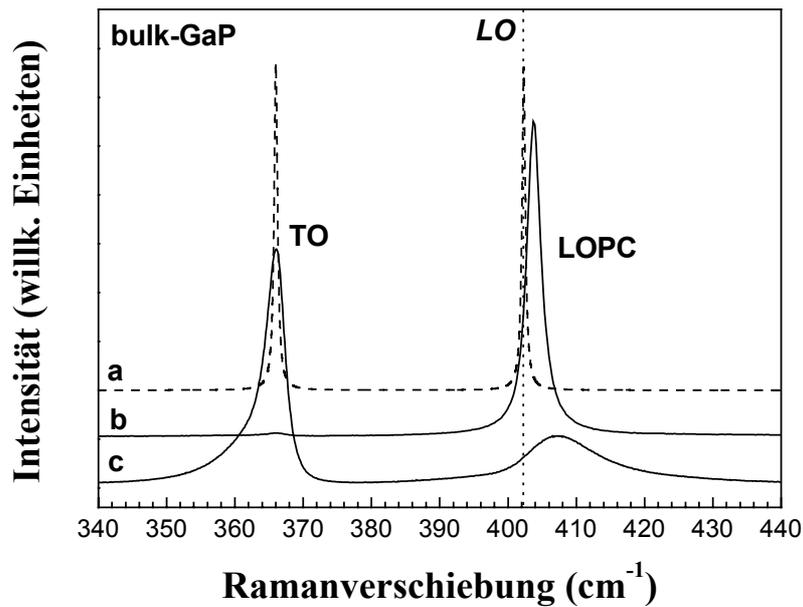


Abb. 5.4 Ramanspektren von bulk-GaP a) halb-isolierendes (SI) GaP (berechnet für $\gamma = 0.6$, Auswahlregeln vernachlässigt); b) gemessen an (100)-GaP:S und c) an (111)-GaP:Te Ausgangskristallen.

In dotiertem Material ist die reine LO-Phononenmode bei 402.3 cm^{-1} nicht vorhanden. Durch die Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen und freien Ladungsträgern ergeben sich gekoppelte LO-Phonon-Plasmon-Moden (LOPC), bezeichnet als L_+ und L_- . Im Gegensatz zu z.B. GaAs kann die L_- -Mode in GaP in Ramanstreuung nicht beobachtet werden. Dies wird verursacht durch eine starke Dämpfung infolge einer relativ kleinen Beweglichkeit der freien Ladungsträger und der größeren effektiven Masse der Elektronen in GaP [100]. Die L_+ -Mode ist im Vergleich mit der reinen LO-Phononenmode zu höheren Frequenzen verschoben und ihre Linienbreite (FWHM) ist deutlich größer. Das Maximum der LOPC-Mode entspricht bei den (111)-Proben einer Frequenz von 406.4 cm^{-1} und die FWHM ist gleich 12.8 cm^{-1} , bei den (100)-Proben sind die Frequenzverschiebung und Linienverbreiterung kleiner (403.5 cm^{-1} bzw. 3.3 cm^{-1}) (Abb. 5.4). Aus der bekannten Verschiebung und Halbwertsbreite der LOPC-Moden kann man die entsprechende Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit ermitteln. Wie in Kapitel 4 erwähnt wurde, tragen zum Streuprozess zwei verschiedene Mechanismen, DPI und elektro-optische Fröhlich-Wechselwirkung, bei. Die Einflüsse dieser Wechselwirkungen auf die Linienform der Phononenmoden in Ramanspektren sind unterschiedlich. Im allgemeinen führt dies zur Verschiebung der gekoppelten L_+ -Moden zu größeren Frequenzen und zu einer Asymmetrie bzw. zu kleineren Frequenzen im Fall von L_- . Für die Analyse der gekoppelten Phononenmoden in Ramanspektren von bulk-GaP reduzieren wir die Lindhard-Mermin-

Theorie für die dielektrische Funktion mit Berücksichtigung der Phonondämpfung auf den Fall kleiner q -Vektoren ($q \rightarrow 0$) und nur einer Ladungsträgersorte (Elektronen). Dies erfolgt durch die Drude-Näherungsformeln und einen Streuquerschnittvorfaktor (Kapitel 4.1) und ermöglicht die asymmetrische Form und die exakten Peaklagen der gekoppelten Moden wiederzugeben.

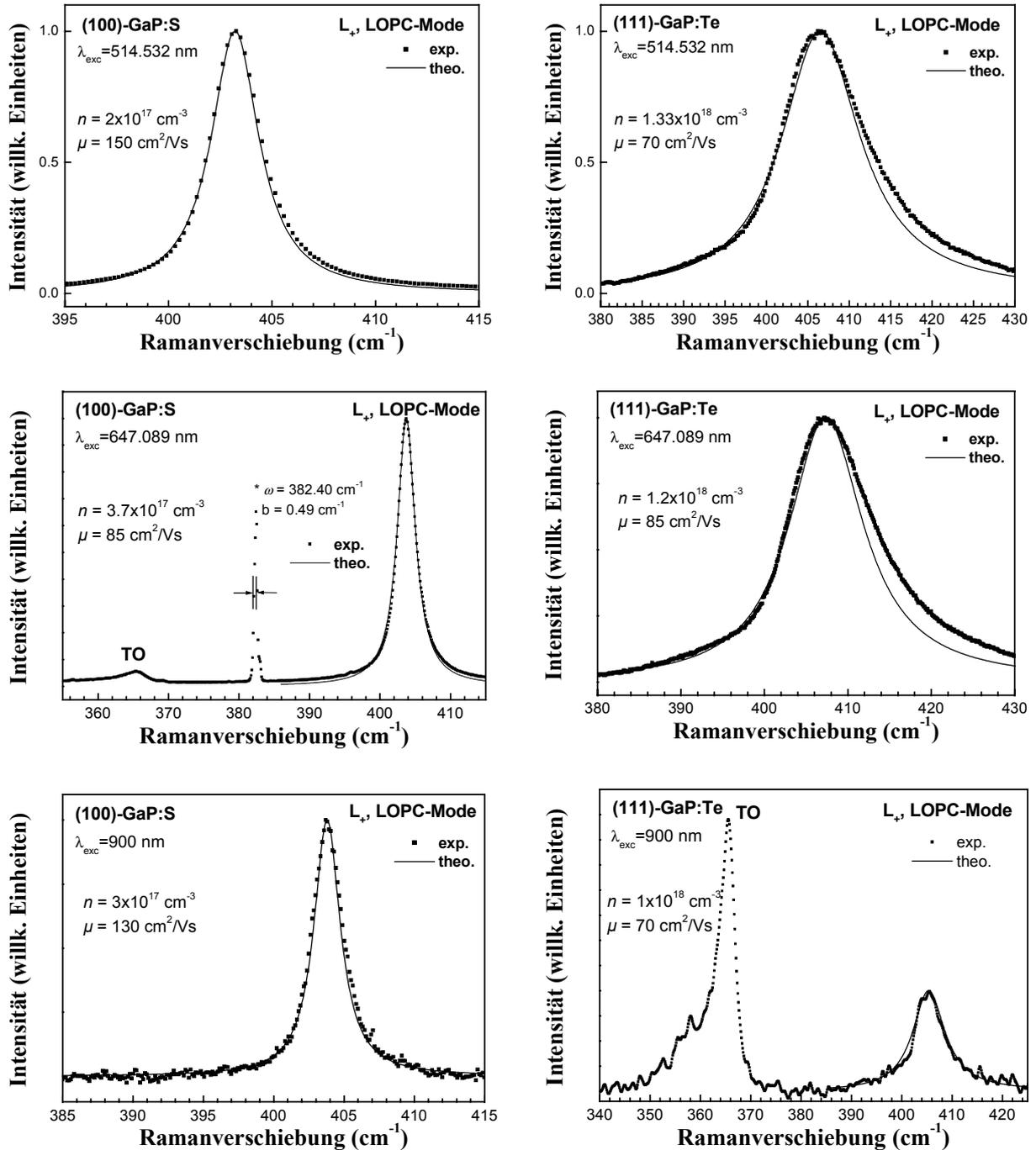


Abb. 5.5 Ramanspektren von CPPM-Moden in bulk-GaP: gemessen (gepunktet) bei verschiedenen Wellenlängen und berechnet (durchgezogen) nach der Drude-Näherungsformel [siehe Kapitel 4.1].

*- entspricht einer Laserplasmalinie und erlaubt, die entsprechende Apparatefunktion zu bestimmen.

In Abb. 5.5 sind die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen der gekoppelten Phononenmoden (CPPM) im Fall des bulk-GaP zusammen mit den bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Ramanspektren dargestellt. Dabei wurden $m_{eff}^* = 0.35$ für die effektive Elektronenmasse und $\gamma = 0.6, 1, \text{ und } 2$ entsprechend den Einflüssen der Apparatefunktion auf den effektiven Phonondämpfungskoeffizient angenommen. Für den Fall der Te-dotierten Proben wurde die Ladungsträgerkonzentration $n = 1 \dots 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt, für den Fall der S-dotierten Proben ergibt sich ein Wert von etwa $2 \dots 3.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Größere Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen bei hoch-dotierten Proben sind auf den Fakt zurückzuführen, dass mit steigender Elektronenkonzentration die optische Absorption zunimmt. Dies führt zu Beiträgen von endlichen q -Vektoren ($q \neq 0$). Die Ladungsträgerbeweglichkeit in n-GaP ist im Vergleich mit anderen III-V-Halbleitern relativ gering und nimmt mit steigender Ladungsträgerkonzentration ab.

5.1.2. IMPLANTIERTE GaP-KRISTALLE

A. Ionenimplantation

Eine der wichtigsten Strukturierungsmöglichkeiten bei der Herstellung poröser Halbleiterstrukturen ist die Ionenimplantation mit hohen Energien von Ionen relativ leichter Masse, z.B. Kr, Xe, C etc. Dabei kann die Ionenimplantation vor dem Ätzprozess bzw. danach in den porösen Materialien durchgeführt werden [60, 61]. Hier wird zunächst der Fall der Strukturierung mit Hilfe der Ionenimplantation im Ausgangskristalle (als bulk „virgin“ bezeichnet) betrachtet.

Um die genaue Bestimmung der Einflüsse der hochenergetischen Implantation zu ermöglichen, wurde eine spezielle Serie von Proben vorbereitet. Diese bestand zum einen aus rein ionenimplantierten Kristallen (bezeichnet als „as-implanted“) und zum anderen aus anschließend thermisch behandelten Proben im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 600 °C (in 100 °C Schritten). Die Implantation erfolgte durch Ionenbeschuss leicht geneigter Proben (7°) mit C⁺-Ionen einer Energie von 3 MeV und zwei verschiedenen Ionendosen von 10¹⁴ cm⁻² bzw. 10¹⁵ cm⁻². Die thermische Behandlung erfolgte nach der WL RTA-Methode (engl. *white light rapid thermal annealing*) unter H₂ + N₂-Atmosphäre bei Normaldruck.

Um die Auswirkung der Implantation zu simulieren, wurde das Computerprogramm SRIM2000 [83] verwendet. Darin werden die räumliche Akkumulation von Defekten, die Amorphisierung, kristallographische Struktur, Channeling etc. vernachlässigt. Das aus der SRIM2000-Simulation berechnete Implantationsprofil ist in Abb. 5.3 dargestellt.

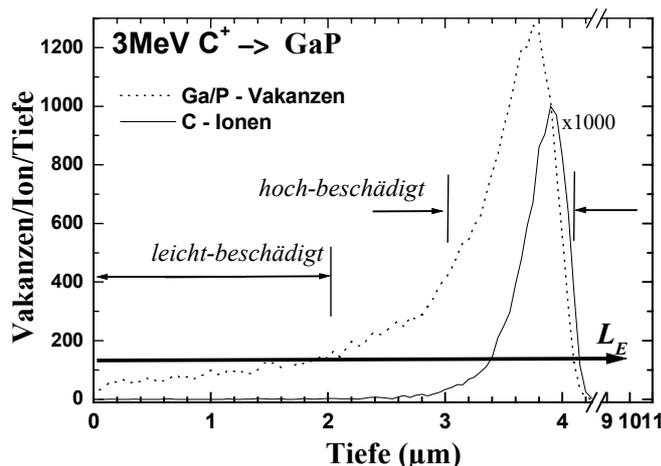


Abb. 5.3 Mittels SRIM-2000 berechnetes Implantationsprofil für 3 MeV C⁺-Ionen. L_E bezeichnet die Eindringtiefe des 2.41 eV Lichtes in GaP.

Unter den verwendeten Bedingungen werden die Eigenschaften des implantierten Bereichs zumeist durch Punktdefekte bzw. Ga- oder P-Vakanzen charakterisiert. Hochenergetische (> 1 MeV) Ionen erzeugen eine Anzahl der Vakanzen von etwa Tausend pro Ion (Tabelle 5.1). Bei Energien von einigen MeV und größer sammeln sich fast alle (bis 95%)

Tabelle 5.1

Ergebnisse der SRIM2000-Simulation für 3 MeV C-Ionenimplantation für bulk und poröses GaP.

GaP	bulk	porös
Ion Average Range, R_p (Stragging, ΔR_p)	2.8 μm (0.22 μm)	3.74 μm (0.29 μm)
Ion Lateral Range (Stragging)	0.27 μm (0.32 μm)	0.35 μm (0.41 μm)
Ion Radial Range (Stragging)	0.43 μm (0.26 μm)	0.56 μm (0.31 μm)
Total Target Vacancies	1318 / Ion	1277 / Ion
Total Target Displacements	1643 / Ion	1565 / Ion
Total Target Replacement Collisions	324 / Ion	288 / Ion

implantierten Ionen und produzierten Defekte in einem relativ schmalen Bereich ($\sim 1 \mu\text{m}$), der vom Implantationsprozess am meisten betroffen wird [80, 83, 86, 117, 118]. Die Lage dieses Bereiches korreliert mit der mittleren Eindringtiefe (eng. *Mean Projected Range*) R_p bei der entsprechenden Ionenenergie. Die Berechnungen der räumlichen Defektkonzentrationen ergaben Werte von etwa 10^{21} Vakanzen/ cm^3 bzw. 10^{22} Vakanzen/ cm^3 für die Ionenendosen 10^{14}cm^{-2} bzw. 10^{15}cm^{-2} in diesem Bereich. Bei besonders hohen Ionendosen treten spürbare Amorphisationseffekte auf. Allerdings wurden diese im Fall des GaP erst für die Ionendosen größer als 10^{17}cm^{-2} beobachtet [119]. Weitere Effekte, die dabei betrachtet werden sollen, sind die elektrische Aktivität des implantierten Materials und die thermische Aufheizung der Proben durch den hochenergetischen Ionenstrahl bzw. die Selbstaushheilung der Proben [83].

Um die elektrische Wirkung des implantierten Materials zu erhöhen, müssen die Proben nach dem Ionenbeschuss thermisch behandelt werden. Implantierte Ionen sind nur dann elektrisch aktiv, wenn sie einen bestimmten Gitterplatz einnehmen. Der Anteil solcher elektrisch aktiver Zentren ist nach der Implantation gering und entspricht einem Anteil von etwa 10%. Es ist bekannt, dass Kohlenstoff eine amphotere Verunreinigung im GaP dargestellt [120]. Obwohl die Bindungsenergie des Akzeptorzustands C auf P-Gitterplatz kleiner als entsprechenden Donatorzustand C auf Ga-Gitterplatz ist, kann man den Effekt der Autokompensation bei größeren Energien des Ionenstrahls durch thermische Aufheizung der Proben erreichen [83]. Zusammen mit einer insgesamt geringen Konzentrationen der C-Ionen hat dies zur Folge, dass der Einfluss der C-Ionen auf die Eigenschaften des implantierten Bereiches, relativ zu den Vakanzen, gering ist.

Die Ramanspektren wurden mit Hilfe eines Mikroskops an verschiedenen Stellen der Proben aufgenommen. Die Frequenzlage der Phononen, die Ramanintensität und die Halbwertsbreite

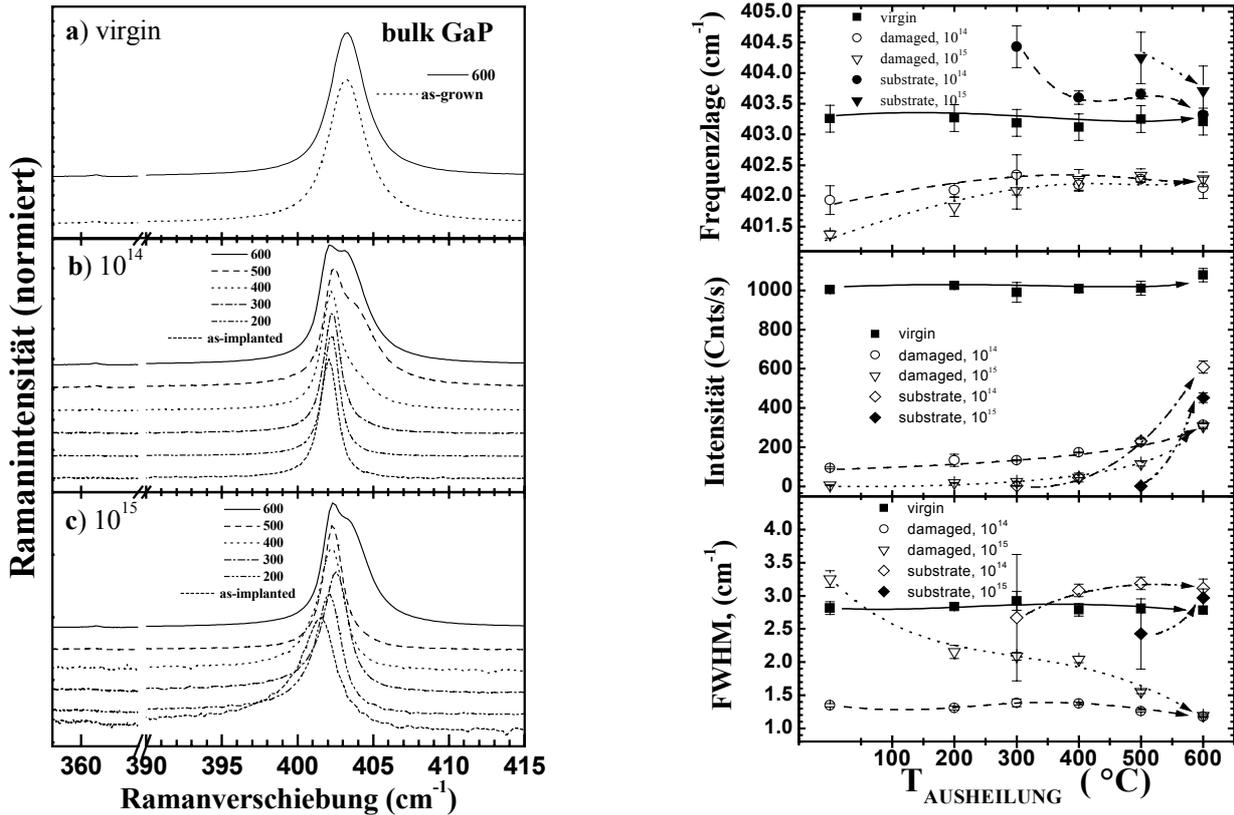


Abb. 5.4 Links: Ramanspektren der a) - Ausgangskristallen („virgin“) und b, c) - implantierten („as-implanted“) und anschliessend thermisch behandelten GaP-Kristalle (Temperaturangabe in °C). Rechts sind die entsprechenden Ergebnisse der Anpassung für die LO-Phononenmoden dargestellt (als „damaged“ ist der implantierte Bereich „substrate“ der darunterliegende Bereich bezeichnet).

(FWHM) wurden durch eine Anpassung gewonnen und anschliessend die gemittelte Werte als Symbol in Abb 5.4 dargestellt. Die entsprechenden Abweichungen der experimentellen Messwerten wurden als Fehler in den Abbildungen dargestellt.

Die Ramanintensität in den Spektren von implantierten Proben nimmt stark ab (Abb. 5.4). Dies wird durch die von den implantierten Ionen [121] und V_C - bzw. V_P -Defekten verursachte Zunahme der optischen Absorption hervorgerufen. Dabei ist die Frequenzlage der LO-Mode in den Spektren der implantierten Proben zu kleineren Frequenzen verschoben. Das LO-Phonon liegt bei 402.3 cm^{-1} , das entspricht dem Wert von reinen GaP-Kristallen [115]. Die FWHM mit einem Wert von 1.5 cm^{-1} ist auch relativ gering. Dies weist darauf hin, dass die mögliche Phonondämpfung keine wesentliche Rolle für die Abnahme der Ramanintensität in den Ramanspektren der implantierten Proben spielt. Andererseits wird im implantierten Bereich ein Zustand erreicht, wo keine freien Ladungsträger mehr vorhanden sind. Mit anderen Worten: Bei der Implantation mit einer Dosis von 10^{14} cm^{-2} bildet sich im GaP-Kristall eine halb-isolierende Oberflächenschicht einer Dicke, die dem Wert von R_p entspricht.

Für den Fall der größeren Ionendosis wird eine Verbreiterung der LO-Phononmode in implantierten Proben beobachtet. Dabei wird die Lage des LO-Phonons weiter zu kleineren Frequenzen verschoben und die entsprechende Linienform sichtbar asymmetrisch. Dies wird durch die Amorphisierung und die Gitterspannung im implantierten Bereich sowie durch eine Beschränkung der Phononenlokalisierungslänge durch mehrere benachbarte Gittervakanzan verursacht [119, 122]. Für die Auswertung dieses Effektes kann das Confinement-Modell [46-49] eingesetzt werden. Dies ergibt, dass für abnehmende Strukturdimension (effektiver Durchmesser der kristallinen Bereiche L_{kr}) die Frequenz des LO-Phonons abnimmt und die entsprechende spektrale Linienform zu kleineren Frequenzen asymmetrisch wird (Abb. 5.5).

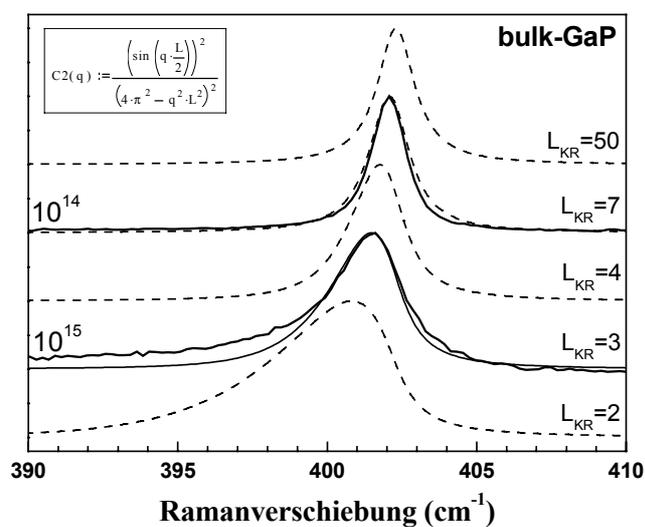


Abb. 5.5 Ergebnisse der Berechnungen nach Richter und Campbell [46, 47] für kugelförmige kristalline Bereiche ($C2(q)$). Durchgezogene Linien sind gemessene Ramanspektren für as-implantierte GaP-Kristalle.

Das Ergebnis zeigt für kugelförmige kristalline Bereiche eine zufriedenstellende Übereinstimmung von theoretischen Rechnungen mit den experimentellen Spektren. Allerdings entspricht der resultierende Wert für einen kristallinen Bereich von etwa $L_{kr} = 3$ nm einer räumlichen Defektkonzentration von etwa 10^{22} cm^{-3} . Jedoch sind diese hohen Konzentrationswerte von Defekten nur für den hoch-geschädigten Bereich charakteristisch. Die Defektdichten in der Nähe der Oberfläche sind nach Abb. 5.3 eine Größenordnung kleiner. Den SRIM-Simulationen nach befinden sich fast alle Vakanzan (90-95%) in der dünneren Schicht des hoch-geschädigten Bereiches. Allerdings konnten wir keine diesem Oberflächenbereich zugeordnete LO-Phononenmode, bzw. die bei 402 cm^{-1} , in den Ramanspektren der mit einer Dosis von 10^{15} implantierten Proben beobachten. Es muß auch angemerkt werden, dass nach Mayers et al. [119] die während der Implantation stattfindende Zerstörung der Gitterordnung des Kristalls die Coulomb-Wechselwirkung schwächt, die für den Energieunterschied zwischen den langwelligen ($k = 0$) LO- und TO-Phononen des idealen

Kristalls zuständig ist. Dies kann auch eine mögliche Erklärung für die Effekte im Fall der hoch implantierten Proben sein.

Außerdem führt die Amorphisierung der stark geschädigten Proben in der Regel zur Brechung der Kristallsymmetrie und zur Verletzung der Auswahlregeln. Das Auftreten von zusätzlichen breiten akustischen Banden bei niedrigen Frequenzen und von verbotenen Moden in Ramanspektren der III-V-Halbleitermaterialien ist deshalb zu erwarten [123]. Allerdings trifft das nicht für den Fall unserer bulk-GaP-Proben zu (Abb. 5.4).

B. Thermische Behandlung

Die RTA-Behandlung hat sich als eine effektive und wirksame Methode erwiesen, um verschiedene Arten von Implantationsdefekten auszuheilen [124]. Die thermische Behandlung bewirkt eine Ausheilung der produzierten Gitterdefekte und erhöht die elektrische Aktivität der implantierten Ionen bis zum maximalen Niveau [120, 125, 126]. Im Fall der hochenergetischen Implantation ist jedoch die Konzentration der implantierten Ionen in der Oberflächenschicht nicht groß genug, um eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften dieses Bereiches zu spielen.

Im Ergebnis der Ionenimplantation mit Energien von 3 MeV wird in der Tiefe ein hochgeschädigter Bereich erzeugt, der von Ladungsträgern entleert ist und der sich als thermisch stabil erweist. In den Ramanspektren und ihren Anpassungen (Abb. 5.4) ändern sich die Parameter des LO-Phonons, das diesem Bereich zugeordnet ist, praktisch kaum.

In den Spektren von implantiertem bulk-GaP wird in der Region des LO-Phonons eine zusätzliche Mode beobachtet, die an der hochfrequenten Schulter der LO-Phononenmode liegt (Abb. 5.4, rechts). Für die Spektren, die nach thermischer Behandlung bei höheren Temperaturen gemessen werden, ist diese Mode sogar dominierend. In der Regel weist dies auf die Beiträge von zwei verschiedenen Regionen hin, wobei die neue hochfrequente Mode der sogenannten „undamaged“ oder „Substrat“-Komponente zugeordnet wird [119]. Die Frequenz und die FWHM der neuen LO-Phononenmode stimmt mit den Werten für „virgin“ bulk Material gut überein.

Weitere Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen des Anregungslichtes (457.9, 514.5 und 647.08 nm) bestätigen diese räumliche Verteilung der Komponenten der LO-Phononenmode. Während für die blaue Anregung nur das niederfrequente LO-Phonon in den Ramanspektren beobachtet werden kann, tritt bei roter Anregung hauptsächlich die hochfrequente „Substrat“-Komponente auf (Abb. 5.6, 5.7).

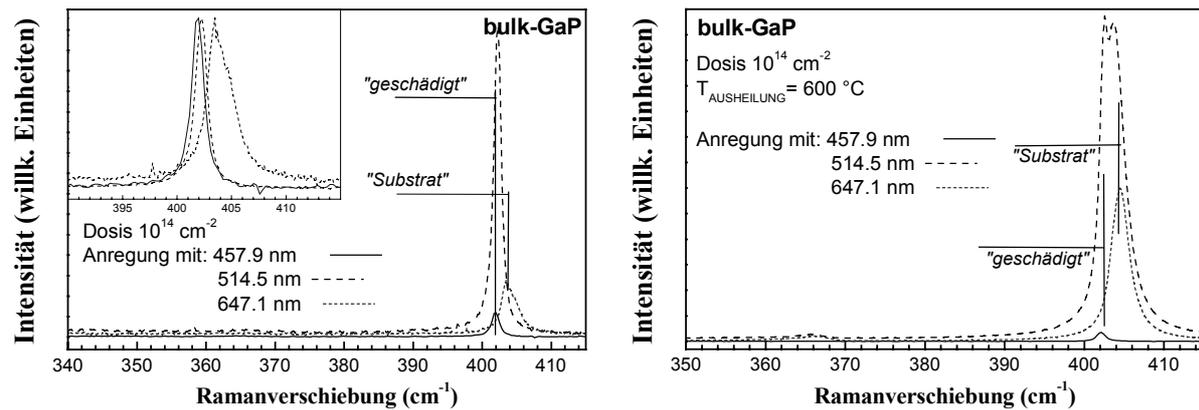


Abb. 5.6 Ramanspektren von implantierten bulk-GaP-Proben gemessen mit unterschiedlichen Wellenlängen des Anregungslichtes. Als „geschädigt“ ist das LO-Phonon des implantierten Bereiches, als „Substrat“ das darunterliegenden Bereiches bezeichnet.

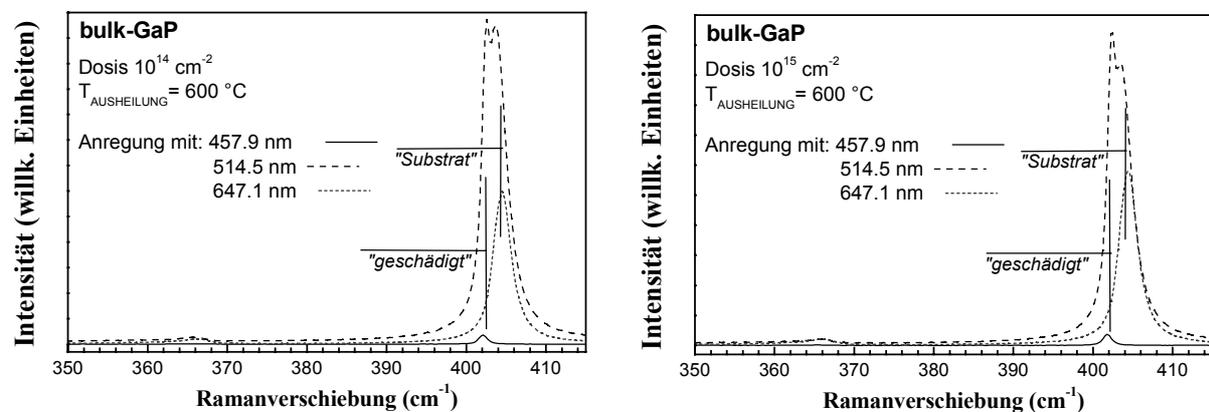


Abb. 5.7 Ramanspektren von implantierten und thermisch behandelten bulk-GaP-Proben, gemessen mit unterschiedlichen Wellenlängen des Anregungslichtes. Als „geschädigt“ ist das LO-Phonon des implantierten Bereiches, als „Substrat“ das des darunterliegenden Bereiches bezeichnet.

Eine Auswirkung der Implantation ist im Materialbereich tiefer als R_p praktisch kaum zu spüren. Die spektrale Dominanz der neuen LO-Phononkomponente bei hohen Ausheilungstemperaturen weist somit darauf hin, dass die ganze implantierte Oberflächenschicht ihre ursprünglichen Eigenschaften wiederbekommen hat. Beides, sowohl die Lage als auch die FWHM der LO-Phononenmode, beweisen die gute Gitterqualität dieses Bereiches. Nach der RTA-Behandlung ist eine halb-isolierende Schicht mit einer Dicke von etwa R_p entstanden. Auch im Fall der höheren Dosis (10^{15} cm^{-2}) stellt die thermische Behandlung bei höheren Temperaturen die Eigenschaften der implantierten Proben wieder her.

Im Ergebnis der Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die Implantation von leichten Ionen hoher Energien als eine geeignete Methode für die Vorstrukturierung von bulk-Halbleitermaterial benutzt werden kann. Allerdings wurde auch gefunden, dass eine Ionendosis von 10^{15} cm^{-2} schon zu spürbaren Gitterstörungen im implantierten Bereich führt.

C. Implantierte poröse GaP-Schichten

Das Strukturieren mit Hilfe der Ionenimplantation wird nicht allein für die kontrollierte Herstellung poröser Halbleiterstrukturen, sondern auch für ein weiteres Nachstrukturieren von porösen Strukturen eingesetzt. Deshalb ist die Untersuchung der Auswirkung der Ionenimplantation auf poröse Strukturen mit nachfolgender thermischer Behandlung notwendig.

Die Ramanspektren der porösen GaP-Schichten zeigten dabei ein ähnliches Verhalten nach der Ionenimplantation und während der thermischen Behandlung wie die der entsprechenden Ausgangskristalle (Abb. 5.8) [86].

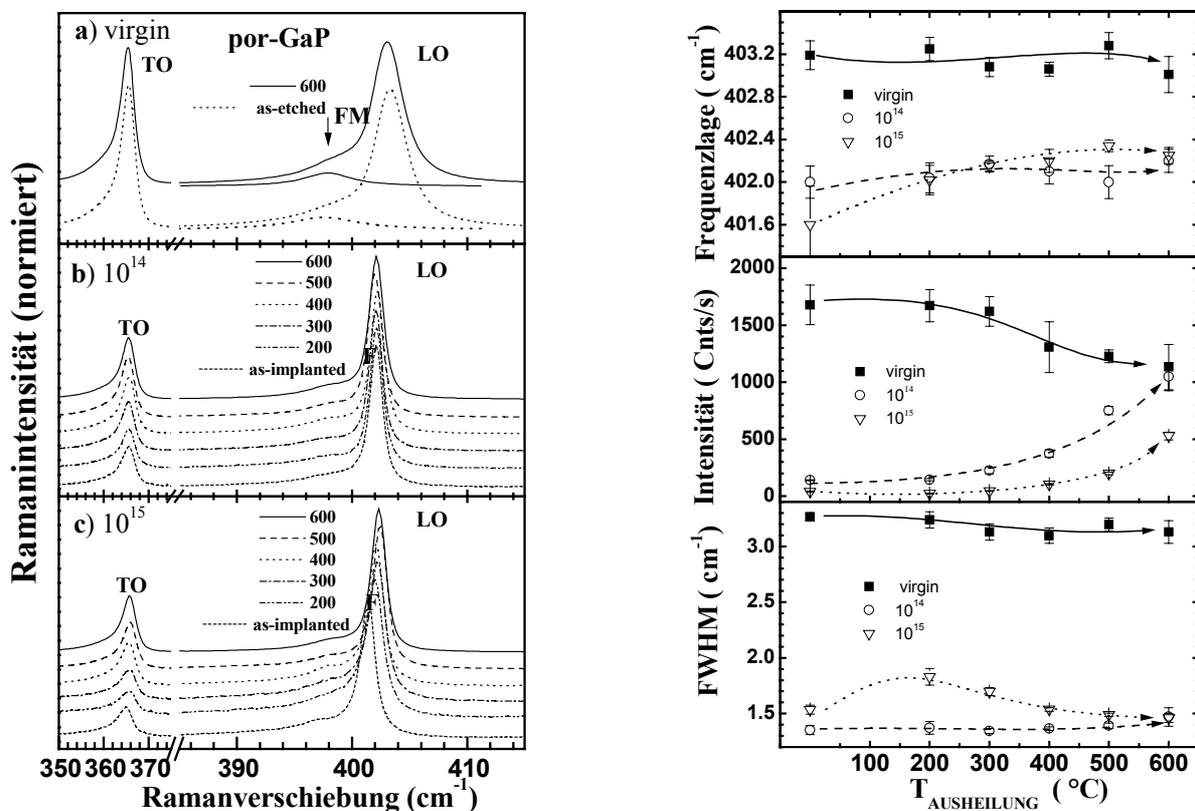


Abb. 5.8 Links: Ramanspektren von a) – porösen GaP-Schichten („as-etched“) und b, c) - implantierten („as-implanted“) und anschliessend thermisch behandelten porösen GaP-Schichten (Temperaturangabe in °C). FM zeigt die Fröhlich-Mode in den Spektren. Rechts: die entsprechenden Ergebnisse der Anpassung für die LO-Phononenmode (als „10¹⁴“ bzw. „10¹⁵“ sind die Ergebnisse für implantierten Proben dargestellt).

Nach der Implantation nimmt die Intensität der LO-Phononenmode stark ab und die Frequenzlage wird geändert (Abb. 5.7). Implantierte poröse Proben weisen die LO-Phononenmode in der Nähe des Wertes von halb-isolierendem GaP (403.2 cm⁻¹) auf, wobei die FWHM der LO-Phononenmode relativ gering ist (1.2 - 1.5 cm⁻¹). Das weist darauf hin, dass, wie im Ausgangsmaterial, nach der Ionenimplantation mit 3 MeV C-Ionen eine halb-

isolierende Schicht bis in eine Tiefe von etwa R_p erzeugt wird. Die in „virgin“ por-GaP vorhandenen Ladungsträger sind an Defektzentren gebunden. Als solche Defektzentren kommen hauptsächlich Ga- und P-Vakanzen in Frage, die auch für die Abnahme der Lumineszenzintensität in den ionenimplantierten GaP-Proben verantwortlich sind [127].

Nach der thermischen Behandlung stellen die bestrahlten Proben ihre ursprünglichen Eigenschaften schnell wieder her. Im Vergleich mit den Ausgangsmaterialien nimmt die Intensität der LO-Phononenmode in por-GaP schneller zu, so dass nach RTA-Behandlung bei 600 °C die Intensität der implantierten Proben fast genau mit der von „virgin“ porösen Proben übereinstimmt. Die Ausheilung der mit niedriger Ionendosis bestrahlten porösen Substanzen ist effektiver. Für die Abnahme der Ramanintensität in „virgin“ por-GaP-Proben mit wachsender Ausheilungstemperatur (Abb. 5.8) kann die Verdampfung von Oberflächenatomen (wie z.B. Phosphor) verantwortlich sein. Die Verdampfung ändert das Reflexionsvermögen, das eine wichtige Rolle für die resultierende Intensität der Ramanmoden in den Spektren von porösen Materialien spielt [86].

Im Ergebnis der Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die Implantation von leichten Ionen mit nachfolgender thermischer Behandlung mit Hilfe der RTA-Methode für eine notwendige Nachstrukturierung poröser Substanzen oder für eine gezielte Dotierung verwendet werden kann.

In den Spektren der porösen GaP-Schichten ist eine neue zusätzliche Mode zwischen den herkömmlichen TO- und LO-Phononenmoden aufgetreten (Abb.5.7, links), die sogenannte Fröhlich-Mode [55, 56]. Die Ursache dieser Mode ist eine zusätzliche Polarisation der Oberfläche in einem äußeren elektrischen Feld in polaren Materialien, wie z.B. GaP. Diese und andere besondere Eigenschaften von porösen Materialien auf der Basis von GaP erfordern eine genauere und systematische Untersuchung, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird.

5.1.3. RAMANSPEKTEN PORÖSER GaP-STRUKTUREN

A. Optische Moden in porösen GaP-Strukturen

Ramanmessungen an por-GaP zeigen eine Verletzung der Auswahlregeln. Im Gegensatz zum bulk-Ausgangsmaterial können in Ramanspektren 1. Ordnung von por-GaP beide optischen TO- und LO-Phononenmoden unabhängig von der Oberflächenorientierung beobachtet werden (Abb.5.9). Statt der LOPC-Mode in bulk-GaP wird ein starkes LO-Phonon im Ramanspektrum bei 402.3 cm^{-1} beobachtet. Eine starke und relativ schmale TO-Phononenmode bei 366 cm^{-1} (für die Breite des TO-Phonons in GaP siehe z.B. Widulle *et al.* [128]) beweist eine gute Kristallqualität des verbliebenen GaP-Skeletts.

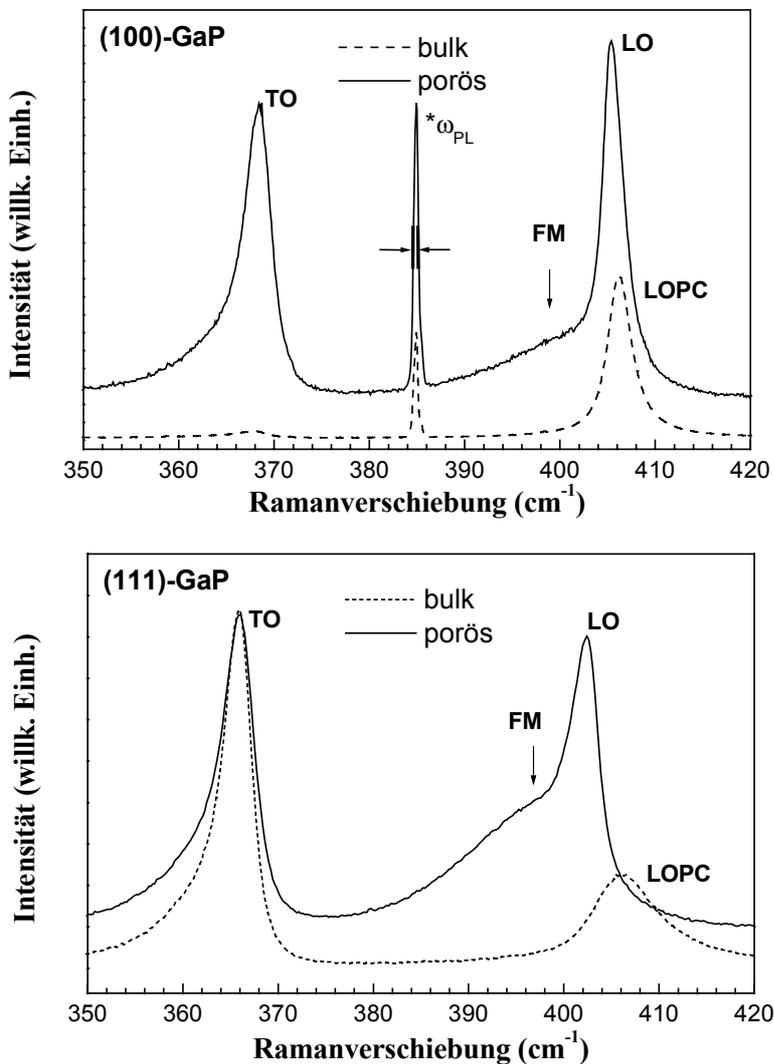


Abb. 5.9 Gemessene Ramanspektren von (100)- und (111)-orientiertem GaP. FM bezeichnet die Lage der Fröhlich-Mode im Spektrum. ω_{PL} bezeichnet eine Plasmalinie des Kr⁺-Lasers (382.4 cm^{-1}). Mit Pfeilen ist das Auflösungsvermögen des Ramanspektrometers angegeben.

Es ist bekannt (Kapitel 4), dass im Fall der Rückstreuung das Ramanspektrum in Kristallen durch die Polarisationsauswahlregeln bestimmt ist [100, 103]. Im Fall des por-GaP hängen jedoch die Intensitäten der optischen Phononenmoden praktisch kaum von der

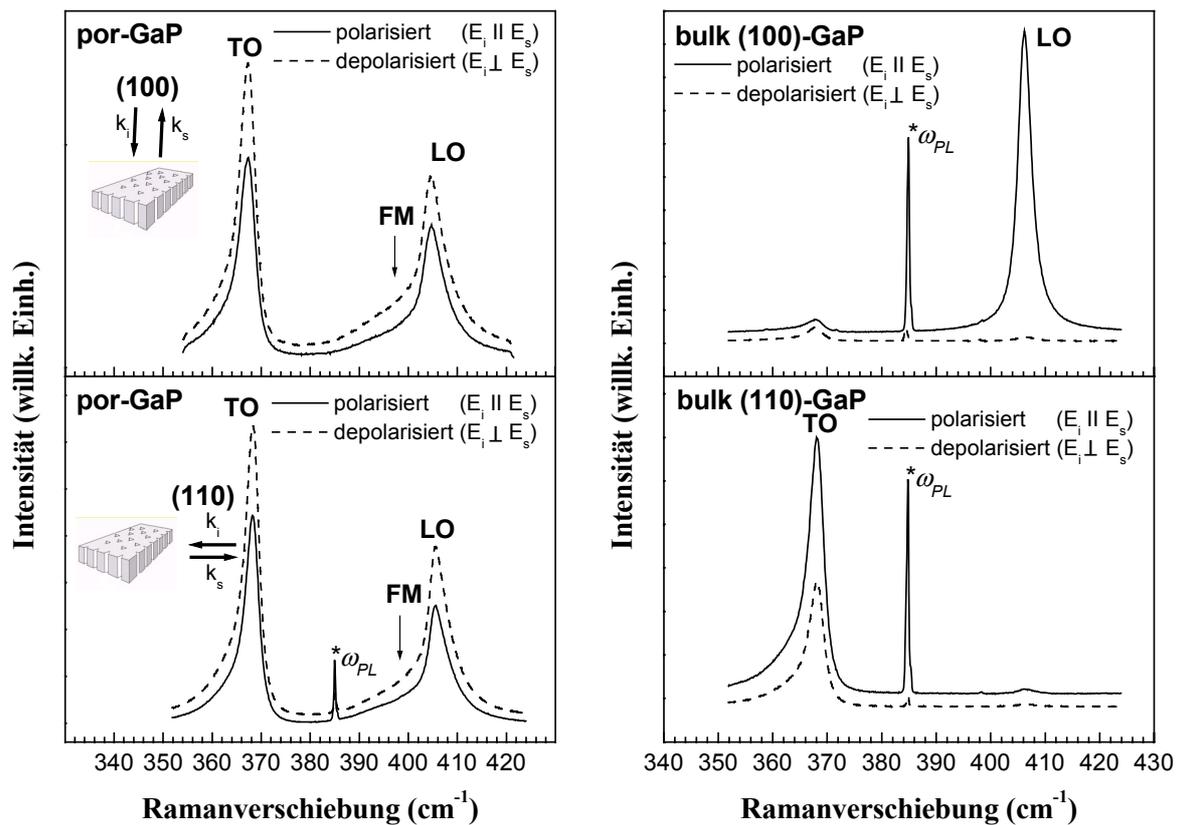


Abb. 5.10 Gemessene Ramanspektren von unterschiedlich orientierten GaP. k_i und k_s bezeichnen das einfallende (i) bzw. das gestreute (s) Licht. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Polarisators durchgeführt. $E_i \parallel E_s$ für parallele Anordnung; $E_i \perp E_s$ für senkrechte Anordnung. FM bezeichnet die Lage der Fröhlich-Mode. ω_{PL} bezeichnet eine Plasmalinie des Kr⁺-Lasers.

Probenorientierung ab. Auch bei Messungen der Polarisationsabhängigkeit an unterschiedlich orientierten Proben wurde kein Einfluss auf die Ramanspektren von porösen Materialien gefunden (Abb. 5.10).

Die TO-Phononenmode wurde unabhängig von der Oberflächenorientierung bei 366 cm^{-1} gefunden. Dabei entspricht die Lage des LO-Phonons einem Wert von 402.3 cm^{-1} und stimmt mit der reinen LO-Phononenmode von semi-isolierendem GaP überein [115]. Das weist darauf hin, dass die Porosität zu einer Ladungsträgerverarmung des GaP-Skeletts führt. Eine mögliche Beschränkung der Phononenlokalisierungslänge in porösen GaP-Strukturen, wie z.B. in nanoporösem Si [129], spielt keine Rolle für diese Frequenzverschiebung, da die typischen Strukturgrößen von por-GaP im Bereich von $50 - 200 \text{ nm}$ liegen. Für diese Dimensionen können Confinement-Effekte [46-49] vernachlässigt werden. Andererseits beträgt die Wellenlänge des einfallenden Lichtes $\lambda = 514 \text{ nm}$, was innerhalb des Materials mit Berücksichtigung des Brechungsindex [115] (Abb. 5.2) $\lambda^* \approx 150 \text{ nm}$ ergibt und fast der mittleren Dicke L des Halbleiterskeletts entspricht. Unter diesen Bedingungen ($\lambda^* \approx L$)

entwickelt sich eine starke diffuse Streuung des einfallenden Lichtes innerhalb der porösen Struktur[130-133], was das Auftreten der nach den Polarisationsauswahlregeln verbotenen TO-Phononenmoden in den Ramanspektren des por-GaP zufolge hat. Das einfallende Licht breitet sich nicht mehr streng senkrecht zur Oberfläche aus, was zu einer Beschränkung der effektiven Eindringtiefe des Lichtes im porösen GaP führt. Bei ergänzenden Messungen der optischen Durchlässigkeit von porösen GaP-Membranen konnte festgestellt werden, dass die aus $1/\alpha$ abgeschätzte effektive (nicht reale) Eindringtiefe des Lichtes (2.41 eV) in porösen GaP eine Größenordnung kleiner ($\leq 1 \mu\text{m}$) als die der Ausgangsmaterialien ($\sim 10 \mu\text{m}$) ist. Dieser Effekt wurde auch bei *in-situ* Photostromdichte-Messungen und bei optischen Transmissions-Messungen an geätzten GaP-Proben von F. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh *et. al.* festgestellt [13, 14, 133].

So ist im Gegensatz zu normalen III-V-Halbleiterkristallen für das Auftreten von optischen Phononenmoden im Ramanspektrum die diffuse Streuung des Lichtes innerhalb der porösen Struktur verantwortlich [134]. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ramanspektren zeigen nicht die Polarisationsabhängigkeit der Ausgangsmaterialien.

B. Fröhlich-Moden in porösen GaP-Strukturen

Wie nach der Effektiven Medien Theorie erwartet (Kapitel 3), weisen die Spektren von porösem GaP eine zusätzliche Mode auf, die sich zwischen den TO- und LO-Phononenmoden von bulk-GaP befindet (Abb. 5.9). Diese Mode wird als eine Fröhlich-Mode (FM) [55] interpretiert und wird durch zusätzliche Polarisation der Oberfläche in polaren Materialien (nicht im Fall von por-Si) verursacht. An Oberflächen des polaren Materials (oder an Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen dielektrischen Materialien) bilden sich in einem äußeren elektrischen Feld elektrische Ladungen, die mit einem Dipolmoment verbunden sind (Abb. 5.11).

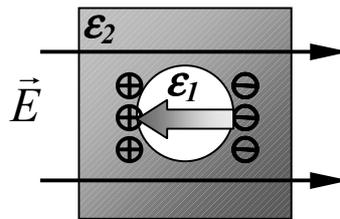


Abb. 5.11 Schema eines dielektrischen Materials ϵ_2 mit einer Pore ϵ_1 im äußeren elektrischen Feld E .

In der Literatur gibt es unterschiedliche Meinungen über die Natur dieser Mode, einige Autoren [18, 50] haben diese Ramanmoden in GaP einem sogenannten Oberflächenphonon zugeordnet, andere [56] wiesen den Fröhlich-Charakter für diese zusätzliche Mode nach.

Um die Lage dieser Mode zu bestimmen, wurde eine Kurvenanpassung mit einer Lorentz-Funktion für die Phononenmoden und einer künstlichen mathematischen Funktion für die Fröhlich-Mode durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.12 dargestellt.

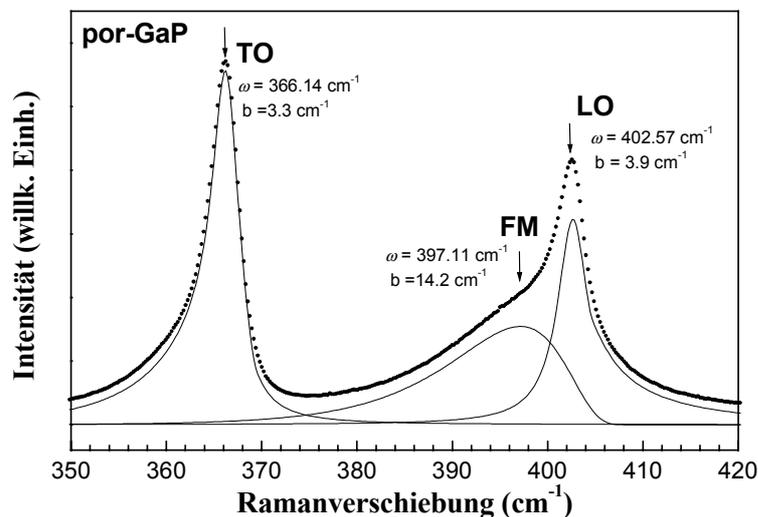


Abb. 5.12 Ergebnis einer Kurvenanpassung (durchgezogen) eines gemessenen Ramanspektrums (gepunktet). FM bezeichnet die Lage der Fröhlich-Mode.

Eine exakte Berechnung des Ramanstreuquerschnitts $\frac{dS}{d\Omega}$ (Gl. 4.2) und der Komponenten des Ramantensors (Gl. 4.3) ist für heterogene Materialien extrem schwierig. Eine sogenannte *ab-initio* Berechnung der dielektrischen Funktion in diesem Fall ist auch kompliziert [135], da ein Volumen berücksichtigt werden muss, das ungefähr $10^3 \times 10^3 \times 10^3$ Atome und einen

Porenraum einschliesst. Obwohl im Fall der diffusen Streuung ($\lambda^* \approx L$) die Voraussetzung der EMT nicht erfüllt ist, werden wir die Effektive Medien Theorie verwenden, um näherungsweise Voraussagen für die dielektrische Funktion der porösen Halbleiter zu treffen, wobei die diffuse Streuung in erster Näherung durch Überlagerung der winkelabhängigen Anregungen in einem uniaxialen Kristall berücksichtigt wird (siehe Kapitel 3). Poröses GaP wurde dabei als ein uniaxialer Kristall aus vertikalen parallelen zylindrischen Luftporen in der GaP-Matrix betrachtet (Abb. 3.8).

Im Fall der (111)-orientierten Substrate weist die poröse Struktur eine Morphologie mit dreieckigen Porenkanälen auf. Diese Morphologie kann nicht analytisch beschrieben werden und wird im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Im allgemeinen erwartet man mehr als eine Fröhlich-Mode, siehe z.B. Arbeiten von Fuchs und Kliever [136] und Fröhlich [55].

Entsprechend der dielektrischen Funktion des heterogenen Materials (Kapitel 3) sind die Eigenschaften von Fröhlich-Moden, insbesondere ihre Frequenzlage, von den Materialeigenschaften und von der Struktur abhängig. Diese Abhängigkeit könnte erfasst werden, wenn man die Lagen der Pole und Nullstellen in der effektiven DF als Funktion vom c -Wert berechnet. Die Darstellung der Moden im Ramanspektrum kann aus der effektiven DF ($\text{Im}(\epsilon(\omega))$ und $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$) berechnet werden und ist in Abb. 5.13 für den Fall kugelförmiger Poren (Luft) dargestellt.

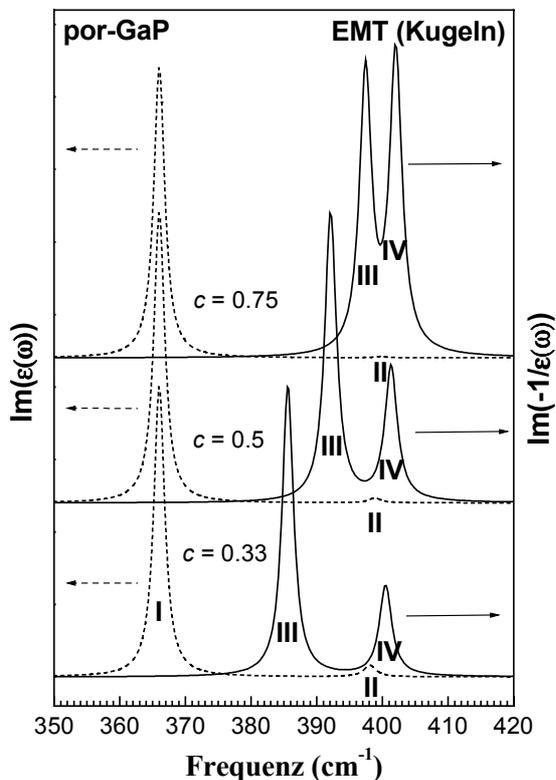


Abb. 5.13 Aus der effektiven DF im Modell 3D-kugelförmiger Poren berechnete Moden für unterschiedliche c -Werte (GaP-Konzentration). Mit Ziffern sind I – TO-Phononen-; II – F-T; III – F-L und IV – LO-Phononenmoden gekennzeichnet.

Für den Fall des uniaxialen Kristalls (Abb. 5.14) sind die optischen Anregungen und die Fröhlich-Anregungen vom Einfallswinkel θ abhängig. Das Ergebnis von EMT ist in Abb. 5.15 dargestellt.

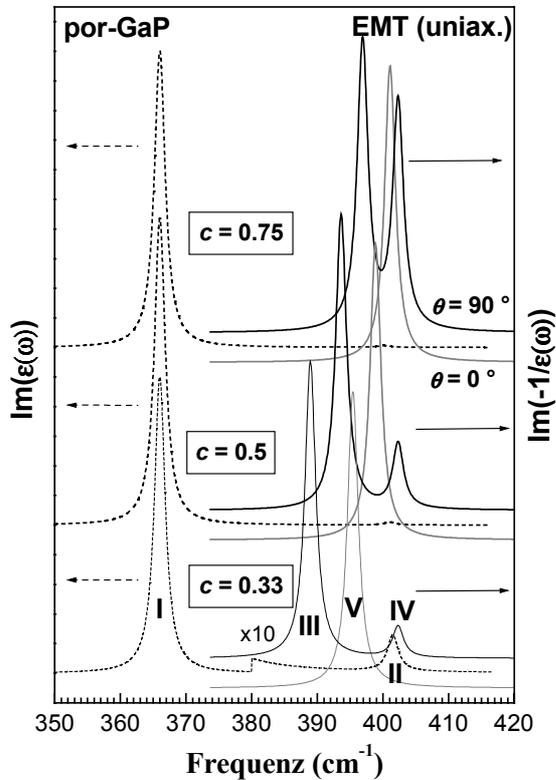


Abb. 5.15 Aus der effektiven DF im Modell des uniaxialen GaP-Kristalls berechnete Moden für unterschiedliche c -Werte und θ (Einfallswinkel). Mit Ziffern sind I – TO-Phonon; II – F-T; III – F-L; IV – LO-Phonon und V – außerordentliches LO-Phonon gekennzeichnet. (transversale Moden sind winkelunabhängig).

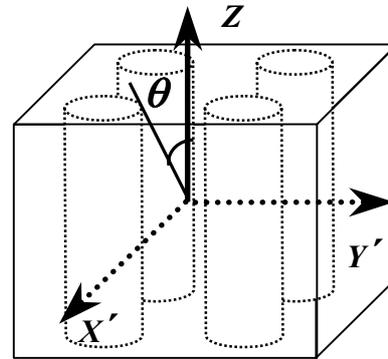
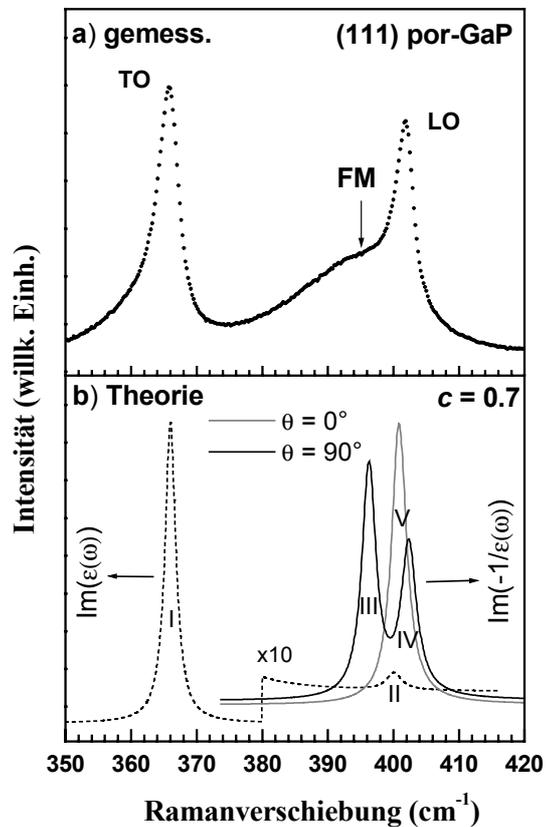


Abb. 5.14 Modell des uniaxialen Kristalls für die Struktur des porösen GaP. θ bezeichnet den Einfallswinkel (zwischen Licht und Porenrichtung).

Abb. 5.16 a) – gemessenes Spektrum einer por-GaP-Membran. FM bezeichnet die Fröhlich-Mode.

b) – aus der effektiven DF im Modell des uniaxialen GaP-Kristalls berechnete Moden für unterschiedliche θ (Einfallswinkel). Mit Ziffern sind I – TO-Phonon; II – F-T; III – F-L; IV – LO-Phonon und V – außerordentliches LO-Phonon gekennzeichnet (transversale Moden sind winkelunabhängig).



- **Abhängigkeit von der GaP-Konzentration**

Im Fall von porösen Materialien wird erwartet, dass mit Änderungen der Konzentration c des Halbleitermaterials die Fröhlich-Mode ihre Lage im Ramanspektrum ändern muss. Dies wurde an porösen GaP-Schichten zuerst von Tiginyanu *et al.* gefunden [56], die Lage der Fröhlich-Mode zeigte eine Abhängigkeit von der Stromdichte des Ätzverfahrens..

In Abb. 5.17 sind die Ergebnisse von Ramanuntersuchungen an geätzten GaP-Kristallen, in Dunkelheit und mit zusätzlicher Beleuchtung der Proben während der Ätzung, dargestellt. Die Beleuchtung mit Licht (mit Energien über der Bandlücke) regt zusätzliche Ladungsträger aus dem Valenzband an [13, 41], so entstehen Elektron-Loch-Paare, die in einem elektrischen Feld auseinandergerissen werden. Dies verursacht kleinere Abmessungen des verbleibenden Skeletts, und damit wird die GaP-Konzentration der Proben kleiner. Allerdings ist die genaue Untersuchung der c -Abhängigkeit mit großem experimentellen und technologischen Aufwand verbunden. Die Halbleiterstrukturen mit kleineren c -Werten (weniger als ~ 0.6) weisen eine nur geringe mechanische Stabilität auf. Zusätzlich weisen die realen porösen Strukturen, wie es durch SEM-Untersuchungen (Kapitel 2) beobachtet wurde, eine breite Verteilung der örtlichen c -Werte auf, die durch Abweichungen der technologischen Bedingungen und/oder durch örtliche Inhomogenitäten der GaP-Substrate zustande kommen. Dadurch treten in den Ramanspektren verbreiterte Fröhlich-Moden auf (Abb. 5.9, 5.12, 5.16 und 5.17).

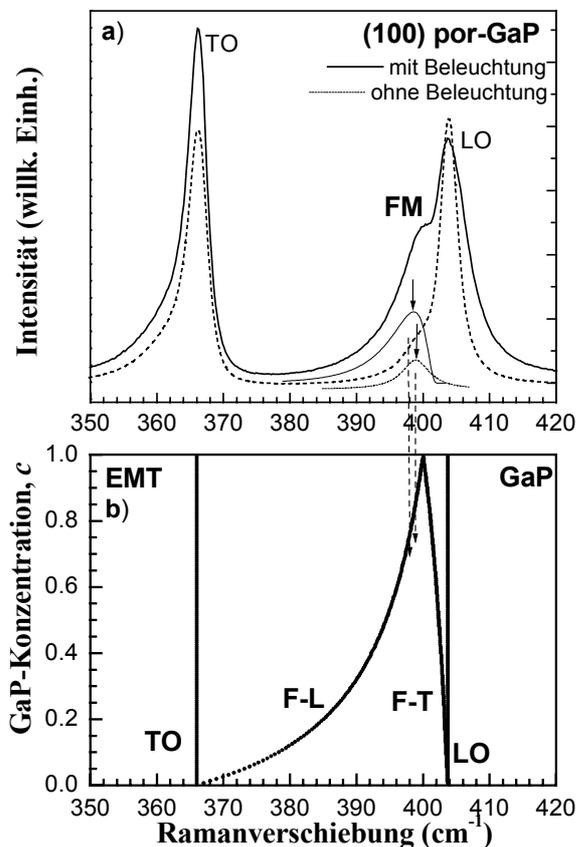


Abb. 5.17 a) - gemessene Ramanspektren von unterschiedlich geätzten GaP-Kristallen. FM bezeichnet die Fröhlich-Mode im Spektrum (399.06 und 398.4 cm⁻¹).

b) - berechnete (nach der EMT) Frequenzen von optischen TO- und LO-Phononen und von transversalen (F-T) und longitudinalen (F-L) Fröhlich-Moden.

- **Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante der Umgebung**

Nach Gl.3.6 in Kapitel 3 ist die Frequenzlage der zusätzlichen Pole und Nullstellen, die durch die zusätzliche Polarisierung der Oberflächen in porösen Substanzen hervorgerufen werden, auch von den Eigenschaften der die Poren füllenden Materialien abhängig. Das heißt, dass z.B. eine Ersetzung der Luft durch eine dielektrische Substanz mit $\epsilon > \epsilon_{\text{Luft}}$ die Frequenzlage der Fröhlich-Mode entsprechend ändert.

Messungen an mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllten porösen Membranen zeigen eine deutliche Änderung der Lage der Fröhlich-Moden in den Ramanspektren. Es konnte aber eine quantitative Übereinstimmung der Werte, die durch eine Anpassung der experimentellen Spektren gewonnen wurden, mit denen der theoretischen Berechnungen für entsprechende dielektrische Konstanten der Flüssigkeiten nicht erreicht werden (Abb. 5.18 und 5.19). Dies könnte durch eine unvollständige Füllung der Porenvolumina verursacht werden, da im Fall der mit Wasser gefüllten Poren die Frequenzlage der verschobenen Fröhlich-Mode einem kleineren c -Wert entspricht (Abb. 5.13). Die Messungen an porösen Membranen, die unter einem hohen hydrostatischen Druck mit einer Methanol-Ethanol-Flüssigkeit gefüllt wurden [59], beweisen, dass mit zunehmendem Druck der Anteil des gefüllten Porenvolumens wächst. Bei Drucken von etwa 5-6 MPa wird praktisch das gesamte Porenvolumen durch die Flüssigkeit gefüllt, während bei normalem atmosphärischen Druck eine Füllung von etwa 10 - 40% des Porenvolumens möglich ist [16, 59].

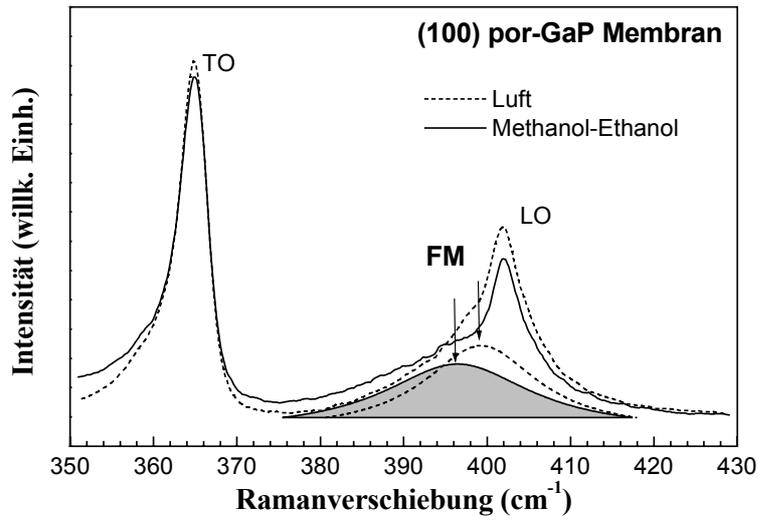


Abb. 5.18 Gemessene Ramanspektren von porösen GaP-Membranen. Mit Luft und mit einer Methanol-Ethanol [4:1] Mischung gefüllte Poren.

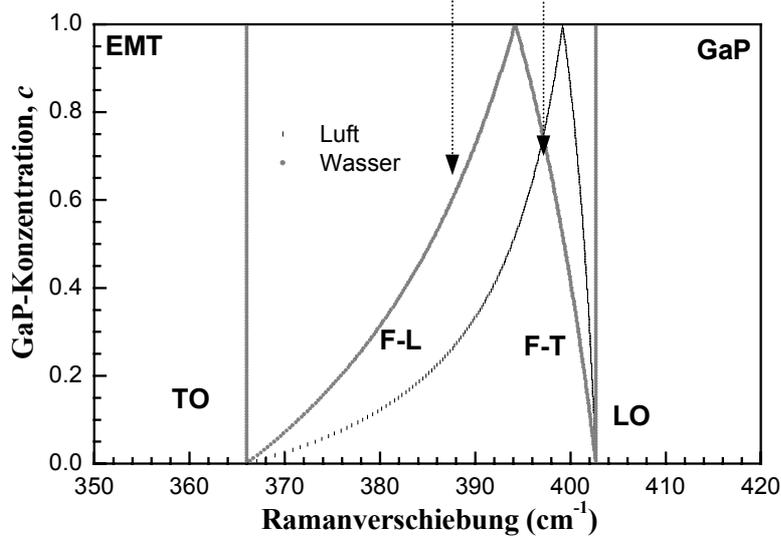
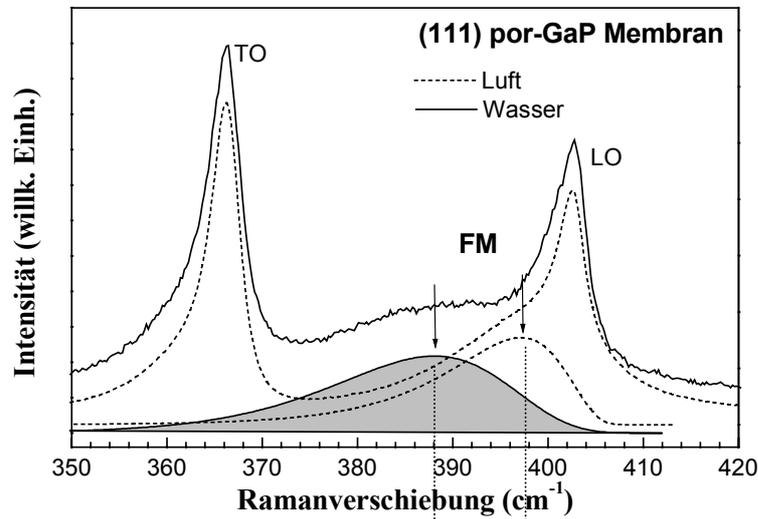


Abb. 5.19 Berechnete (aus der EMT) Frequenzen von optischen und von Fröhlich-Moden für poröse GaP-Membranen. Mit Luft ($\epsilon_l = 1$) und mit Wasser ($\epsilon_l = 2.54$ bei 400 cm^{-1}) [147] gefüllte Poren.

C. Elektrische Eigenschaften

Zusätzlich wurde bei den Messungen an gefüllten porösen Membranen festgestellt, dass neben dem LO-Phonon und der Fröhlich-Mode eine weitere Mode berücksichtigt werden muß, um die gemessenen Ramanspektren perfekt anzufitten (III, Abb. 5.20). Die Lage dieser Mode ändert sich fast nicht bei Füllung der porösen Membranen mit einer Flüssigkeit. Die Mode hat eine Frequenz etwa 404.5cm^{-1} und eine Halbwertsbreite von 6.2cm^{-1} (Tabelle 5.II). In der Regel kommt eine solche Mode durch eine Kopplung der LO-Phononen mit den Plasmonen der freien Ladungsträger (LOPC-Moden) zustande. Obwohl der Ätzungsprozess zu einem Halbleiterskelett führt, das nicht die hohe Ladungsträgerkonzentration des Ausgangsmaterials aufweist (dominantes LO-Phonon bei 402.3cm^{-1} (II) in Abb. 5.20), sind noch Bereiche in der porösen Membran möglich, die zu gekoppelten Moden in den Ramanspektren führen (Abb. 5.21).

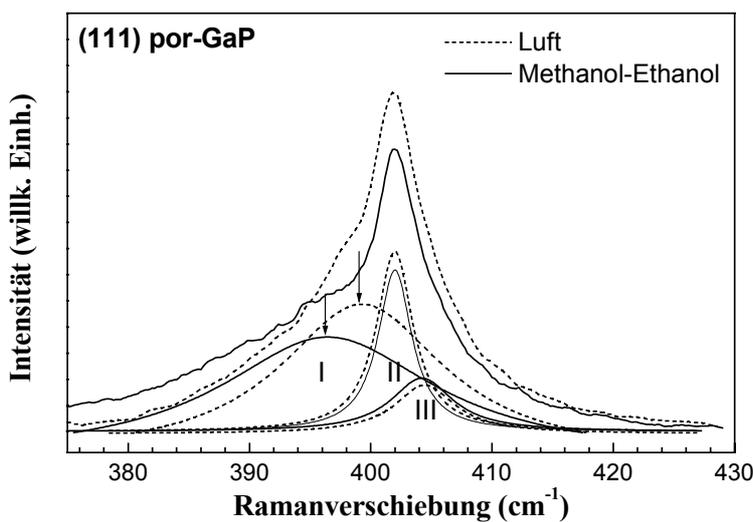


Abb. 5.20 Ergebnis der Kurvenanpassung von gemessenen Ramanspektren an einer porösen GaP-Membran (Luft und Ethanol-Methanol-Mischung). I – Fröhlich-Moden; II – LO-Phonon der Verarmungsschicht; III – LOPC-Mode aus dem leitenden Bereich im Halbleiterskelett.

Tabelle 5.II

Ergebnisse der Kurvenanpassung von Ramanspektren von bulk-Ausgangsmaterial und einer porösen Membran in Luft (* - in einer Ethanol-Methanol-Mischung).

	bulk		Porös	
	ω, cm^{-1}	b, cm^{-1}	ω, cm^{-1}	b, cm^{-1}
LO	-	-	402.0	3.6
L_{\pm} , LOPC	406.4	12.8	404.5	6.2
Fröhlich-Mode, FM	-	-	399.2 (396.5)*	16.5 (21.2)*

LO-Phonon in undotiertem GaP: $\omega = 402.3\text{cm}^{-1}$ und $b = 1\text{cm}^{-1}$

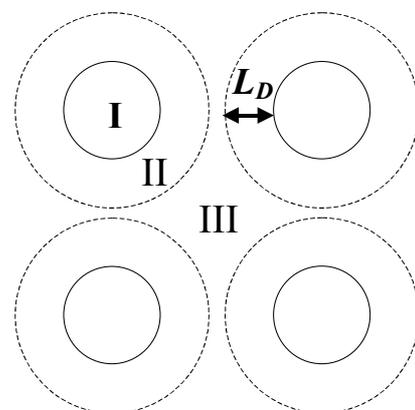


Abb. 5.21 Schema einer porösen Membran. L_D – bezeichnet eine Verarmungsschicht (II) im Schottky-Modell. I – Porenvolumen und III – leitender Bereich.

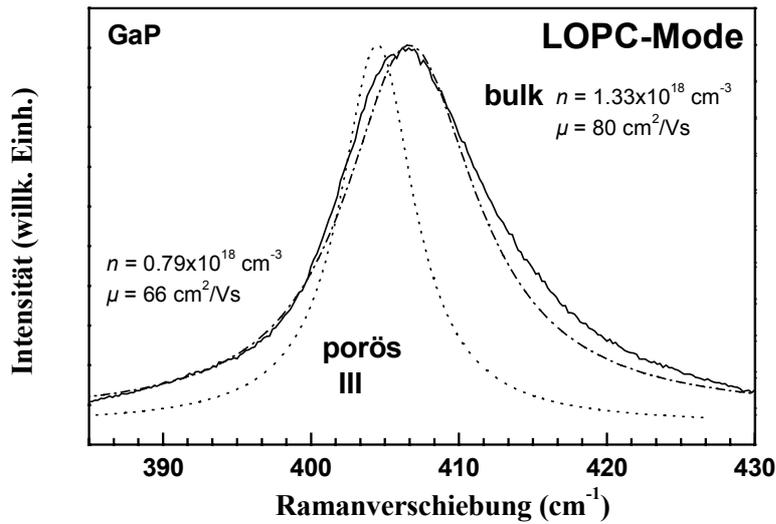


Abb. 5.22 LOPC-Moden in Ramanspektren von bulk-GaP (durchgezogen – gemessen, Strich-Punkt – berechnet nach der Drude-Formel). Punkte - LOPC-Moden aus dem leitendem Bereich der porösen Membran.

Die gekoppelten Moden der porösen Substanz stimmen nicht mit denen der Ausgangskristalle überein, ihre Frequenz und Halbwertsbreite ist wesentlich kleiner als die des bulk-Materials (Tabelle 5.II und Abb. 5.22). Berechnungen nach der Drude-Formel für eine homogene Plasmafrequenz ergaben, dass die LOPC-Mode der porösen Membran eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 0.79 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aufweist (Abb. 5.22). Im Fall der angenommenen Struktur (Abb. 5.21) kann dies im Rahmen des Schottky-Modells für die Verarmungsschichtdicken nicht erklärt werden.

Deshalb haben wir das Ladungsträgerprofil $n(x)$ aus der direkten Lösung der Poisson-Gleichung für ein Halbleiterplättchen berechnet:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_s} \rho(x). \quad (5.1)$$

Die Ladungsdichte ist durch

$$\rho = e(p + N_D^+ - n) \quad (5.2)$$

gegeben, mit

$$p = \frac{2}{\hbar^3} (2\pi m_p^* kT)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C + e\varphi}{kT} \right),$$

$$n = \frac{2}{\hbar^3} (2\pi m_n^* kT)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{E_V - E_F - e\varphi}{kT} \right), \quad (5.3)$$

und

$$N_D^+ = N_D f \left(\frac{E_F - E_D + e\varphi}{kT} - \ln(g_D) \right),$$

wobei p , n , N_D und N_D^+ die Konzentrationen von freien Löchern, Elektronen, Donatoren und ionisierten Donatoren sind. m_p^* (m_n^*) sind die effektiven Massen der Löcher (Elektronen). Nur ein Typ von flachen Donatorzuständen mit einer Aktivationsenergie E_D und einem Entartungsparameter g_D wurde berücksichtigt. Der Einfluss von p ist klein und kann vernachlässigt werden. $F_{1/2}$ bezeichnet ein Fermi-Integral mit Index $1/2$ und f ist die Fermi-Verteilung. E_F , E_C und E_V sind die Fermi-Energie und die Energien von Leitungs- und Valenzbandkanten des Ausgangsmaterials.

Da die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche fixiert ist (φ_0), entsteht eine Bandkrümmung und es kommt eine Oberflächenverarmungsszone zustande. Die Bedingung elektrischer Neutralität ist durch die Ladung auf der Oberfläche erfüllt. Die Gl. 5.1 wurde mit $e\varphi_0 = 0.8$ eV an der Oberfläche und einem in der Mitte des Halbleiterplättchens verschwindender Gradienten, $\varphi'(x) = 0$, als Grenzbedingungen gelöst. Das Ergebnis für ein Halbleiterplättchen ist in Abb. 5.23 dargestellt.

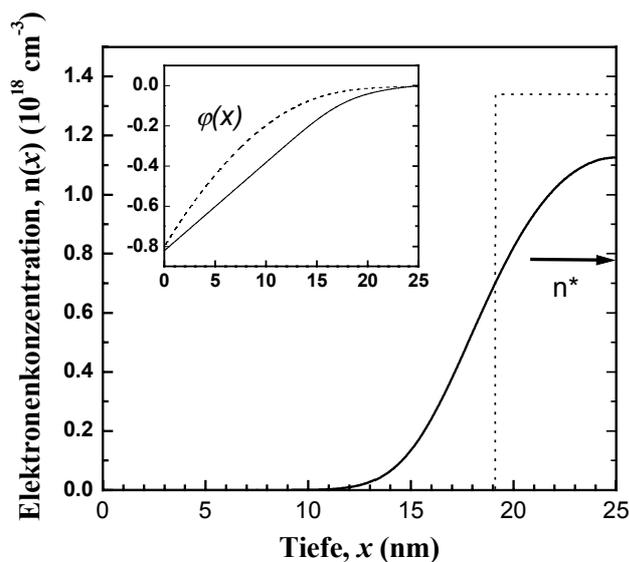


Abb. 5.23 Aus der Poisson-Gleichung berechnetes Ladungsträgerkonzentrationsprofil $n(x)$ und elektrisches Potentials $\varphi(x)$ (durchgezogen). Die Ergebnisse des Schottky-Modell sind als gepunktete Linien dargestellt. Mit dem Pfeil n^* ist eine mittlere (über $n(x)$) Ladungsträgerkonzentration angezeigt.

Das Maximum der Ladungsträgerkonzentration (durchgezogen, Abb. 5.23) ist in der Mitte des Skeletts erreicht, sein Wert ist kleiner als der aus dem Schottky-Modell (gepunktet, Abb. 5.23) außer im Bereich der Oberflächenverarmungsschicht. Numerische Berechnungen liefern einen Mittelwert der Ladungsträgerkonzentration (Pfeil, Abb. 5.23), der gut mit dem aus der LOPC-Mode im Ramanspektrum erhaltenen Resultat übereinstimmt.

Eine Berechnung des Einflusses der Inhomogenität der Plasmafrequenz (durch die Abhängigkeit n von der Tiefe, Abb. 5.23) ist ein ungelöstes theoretisches Problem, das über die Zielstellung dieser Arbeit hinausgeht.

Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass poröse Membranen nicht komplett von Ladungsträgern entleert sind [61, 137]. Die innerhalb des porösen Skeletts vorhandenen Ladungsträger tragen zur Leitfähigkeit und zum Halleffekt bei.

- **Halleffekt-Messungen**

Halleffekt-Messungen wurden mit Hilfe von Ag-Cu-Kontakten an einer 60 μm dicken porösen Membran unter angelegtem Strom im Bereich von etwa $I = 1 \times 10^{-3}$ A bis $I = 5 \times 10^{-3}$ A und einem Magnetfeld $B = 0.177$ T in einer Van-der-Pauw-Anordnung [138] durchgeführt. Im Ergebnis konnte festgestellt werden, dass poröse Membranen auf der Basis von n-Typ GaP-Kristallen ($n = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; Te - dotiert) eine Ladungsträgerkonzentration von etwa $n = 0.2 \dots 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine extrem niedrige Beweglichkeit von $\mu = 5 \dots 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur aufweisen. Den merkbaren Differenzen zwischen diesen Werten und den aus Ramanmessungen ($n = 0.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu = 66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) erhaltenen liegt folgende Ursache zugrunde: Den aus den Ramanmessungen erhaltenen Werten entspricht eine Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit in einem leitenden Gebiet in der Mitte des Halbleiterskeletts (III, Abb. 5.21), während das Ergebnis von Halleffekt-Messungen eher ein räumlicher Mittelwert über das gesamte Volumen der porösen Membran ist [93].

Zusätzlich muss bemerkt werden, dass die Eigenschaften der Kontakte an porösen III-V-Materialien in der Literatur bisher wenig untersucht wurden [137], obwohl sie für fast alle praktischen Anwendungen in der Mikroelektronik von großer Bedeutung sind.

5.2. UNTERSUCHUNGEN AN GaAs UND InP

Die für GaP erhaltenen Ergebnisse können auch auf andere Halbleitermaterialien der III-V-Gruppe, wie z.B. GaAs und InP, übertragen werden.

Das nasschemische Ätzen von n-InP und n-GaAs erfolgt meistens in H₂SO₄- oder HCl-Lösungen unter Beteiligung von Br-Ionen [41]. Im Vergleich zum por-Si ist die Anzahl von Arbeiten, die der Herstellung von por-GaAs und por-InP gewidmet sind, sehr gering. Die komplizierteren Eigenschaften der Verbindungshalbleiter machen Fortschritte in der Herstellung poröser III-V-Materialien sehr aufwendig. Die Porenbildung unter anisotroper Ätzung wurde bisher für n-GaAs und n-InP in folgenden Arbeiten untersucht [20-31].

Für die Herstellung der porösen Strukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Substanzen und Herstellungsbedingungen ausgewählt (Tabelle 5.III).

Tabelle 5.III
Substrate und Herstellungsbedingungen.

	<u>n-InP</u>	<u>n-GaAs</u>
Kristallorientierung	100	100
Ladungsträgerkonzentration, n (cm ⁻³) T = 300K	2...3x10 ¹⁷	2...3x10 ¹⁷
Ätzlösung	0.5M HCl	0.5M HCl
Stromdichte, J (mA/cm ⁻³)	20	20
Ätzdauer, t (min)	30	30

In Abb. 5.24 ist ein Beispiel der porösen Struktur auf der Basis von n-Typ-GaAs-Kristallen gezeigt.

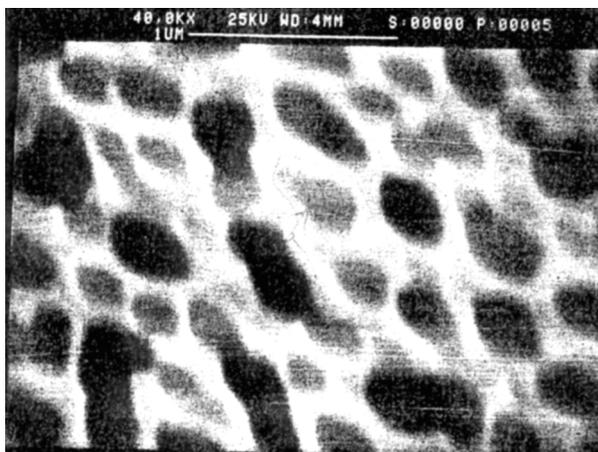


Abb. 5.24 SEM-Aufnahme einer porösen Struktur auf der Basis von (100)-orientiertem n-GaAs.

Bevor poröse Strukturen auf der Basis von anderen (als GaP) III-V-Halbleiterverbindungen betrachtet werden, müssen erst die Ausgangskristalle untersucht werden.

GaAs- und InP-Kristalle vom n-Typ können mit Hilfe des LEC-Verfahrens und mit *in-situ* Dotierung hergestellt werden [139]. Sie kristallisieren in eine Zinkblende-Struktur (Raumgruppe $T_d^2 - F 4 \bar{3}m$) ohne Symmetriezentrum, deshalb können piezoelektrische und mit Polarisation verbundene Effekte nachgewiesen werden [140].

Im Gegensatz zum GaP sind GaAs und InP direkte Halbleiter, ihre Bandlücke liegt bei Raumtemperatur bei 1.42 eV bzw. 1.34 eV [139]. Einige wichtige Materialeigenschaften sind in Tabelle 5.IV angegeben.

Tabelle 5.IV
Einige Materialeigenschaften von n-GaAs und n-InP [116, 139]

	E_g (eV)	$\partial E_g/\partial T$ (eV/K)	m_e^*	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	n, κ, R (λ , nm)			
GaAs	1.424 (300 K)	-3.9	0.067	12.915	10.9	4.30	0.363	0.37	(514.5)
						3.74	-	0.33	(647)
	1.519 (0 K)					3.56	0.0004	0.3	(925)
InP	1.34 (300 K)	-2.9	0.079	12.61	9.61	3.567	0.43	0.285	(514.5)
						3.410	0.25	0.301	(647)
	1.424 (0 K)					3.39	0.035	0.27	(925)

5.2.1 BULK-GaAs UND InP

Für die Untersuchungen wurden LEC-Kristalle vom n-Typ (Si dotiert) mit Ladungsträgerkonzentrationen von etwa $2...3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und mit (100)-orientierten Oberflächen verwendet. Da die direkte Bandlücke dieser Halbleiter im nahen IR-Bereich liegt, wurde für die optische Anregung der Ramanspektren ein auf 900 nm (1.38 eV) abgestimmter Ti:Saphir-Laser verwendet. Die Ramanmessungen wurden in einem Kryostaten bei $T = 77 \text{ K}$ durchgeführt.

Die Ramanspektren von bulk-n-GaAs- und n-InP-Ausgangskristallen zeigen das typische Verhalten von stark dotierten polaren Halbleitern. In den Spektren von dotierten GaAs und InP (100)-Kristallen sind beide L_- - und L_+ -Moden der CPPM vertreten. Ein schwaches Signal des TO-Phonons weist auf Abweichungen von der idealen Rückstreugeometrie sowie auf mögliche Versetzungen auf der Kristalloberfläche während des Wachstums hin.

Um die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität in bulk-Kristallen und aus den Frequenzlagen und den Halbwertsbreiten der gekoppelten Moden in den Ramanspektren zu bestimmen, wurde die Lindhard-Mermin-Näherung [111] für die Plasmonenbeiträge zu der

DF verwendet. Bei der gewählten Anregungswellenlänge kann für GaAs und InP mit relativ kleiner effektiven Masse der Elektronen und ihrer höheren Beweglichkeit der Einfluss des bei Ramanstreuung übertragenen Wellenvektors q nicht vernachlässigt werden, so dass die einfache Drude-Formel ($q, \gamma, \Gamma \rightarrow 0$) nicht mehr verwendet werden kann. Im Gegensatz zu GaP treten in der Ramanstreuung auch die Beiträge von Streuung an Ladungsträgerdichtefluktuationen auf, die bei der Berechnung der CPPM berücksichtigt werden müssen [100, 107].

Die theoretischen Ergebnisse wurden zusammen mit den gemessenen Spektren in Abb. 5.25 und 5.26 dargestellt. Die nach der Lindhard-Mermin(LM)-Theorie berechneten Kurven widerspiegeln fast genau die gemessenen Spektren, sowohl die Frequenzlage als auch die spektralen Formen der gekoppelten Moden befinden sich in einer zufriedenstellenden Übereinstimmung mit dem Experiment. Somit erlaubt die Anwendung dieser Theorie eine sehr genaue Bestimmung der elektrischen Eigenschaften aus Ramanmessungen, der Ladungsträgerkonzentration n und der Mobilität μ (Abb. 5.25 und 5.26).

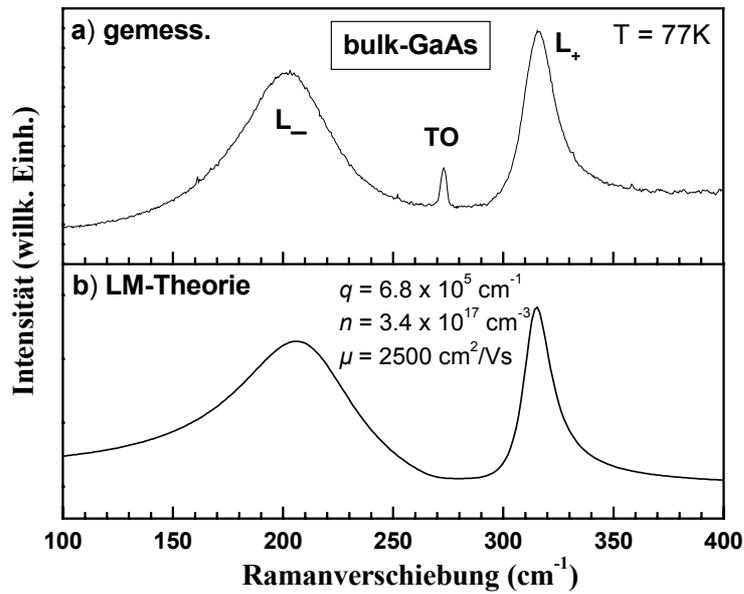


Abb. 5.25 Die gemessenen und nach der Lindhard-Mermin (LM) - Theorie berechneten Ramanspektren von bulk (100)-orientierten n-GaAs Kristallen.

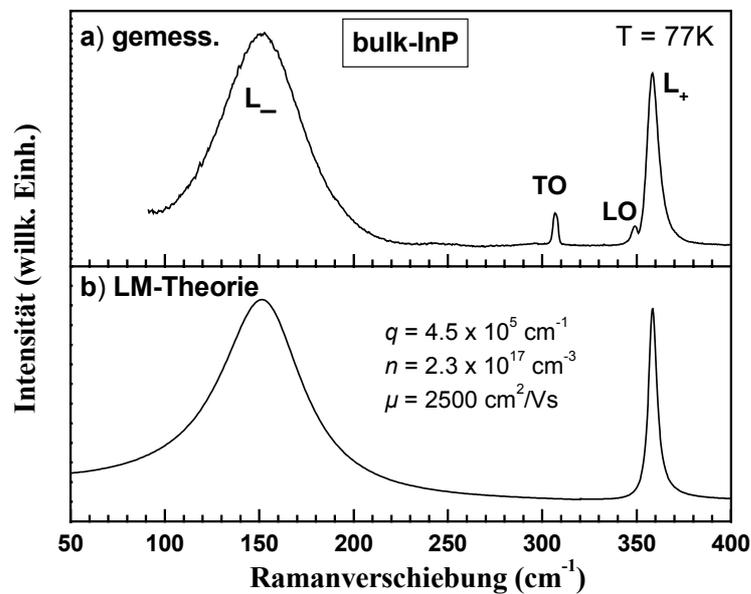


Abb. 5.26 Die gemessenen und nach der Lindhard-Mermin (LM) - Theorie berechneten Ramanspektren von bulk (100)-orientierten n-InP Kristallen.

5.2.2 POR-GaAs UND POR-InP

A. Optische Moden und elektrische Eigenschaften

In der Literatur gibt es nur ganz wenige Untersuchungen der optischen Eigenschaften von porösem GaAs oder InP [24, 26, 50, 51, 57, 141-145]. In großem Maß wurden Versuche der Strukturaufklärung mit Hilfe von Elektronen- oder Atomkraftfeldmikroskopie unternommen [14, 23, 26], zum Teil wurde auch die Photolumineszenz untersucht, um mögliche Confinement-Effekte in den niederdimensionalen Strukturen (Nanopartikel, Nanostäbe, etc.) nachzuweisen [24, 32]. Außerdem findet man in der vorhandenen Literatur unterschiedliche Erklärungen zu den beobachteten Erscheinungen in den Ramanspektren von niederdimensionalen Strukturen oder von porösen Halbleitern. Oberflächenphononen wurden in GaAs-Kristallstäben von S.W. da Silva *et al.* [143], in GaAs-Nanokristallen von C.W. White *et al.* [145] und von V.N. Denisov *et al.* in porösen n-InP gefunden [142]. Sogenannte Fröhlich-Moden wurden z.B. von I.M. Tiginyanu [57] in por-GaAs beobachtet.

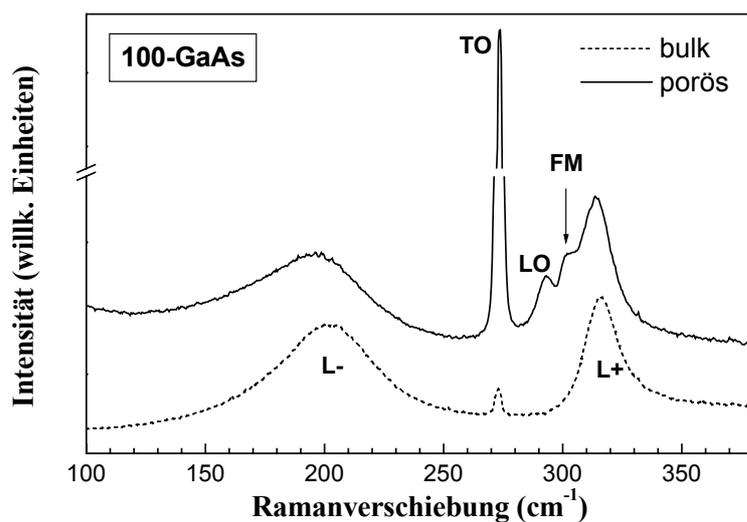


Abb. 5.27 Gemessenes Ramanspektrum von por-GaAs (zum Vergleich ist das Spektrum des bulk-Ausgangskristalls mit angegeben).

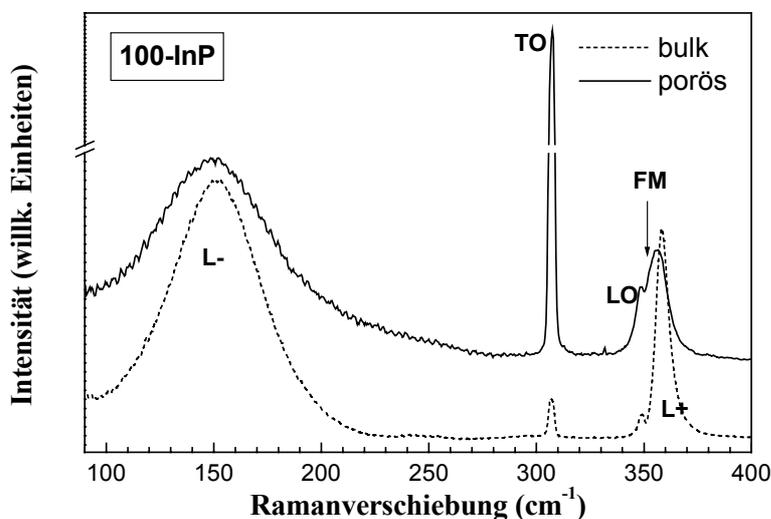


Abb. 5.28 Gemessenes Ramanspektrum von por-InP (zum Vergleich ist das Spektrum des bulk-Ausgangskristall mit angegeben).

Ähnlich wie im Fall von por-GaP zeigen die Ramanspektren von por-GaAs und von por-InP eine Verletzung der Auswahlregeln (Abb 5.27 und 5.28). Durch diffuse Streuung des einfallenden Lichtes tritt die in bulk-Substanzen verbotene TO-Phononenmode in den Ramanspektren von (100)-orientierten porösen Materialien auf. Die aus dem Schottky-Modell erwartete Dicke des Halbleiterskeletts befindet sich bei 50 – 60 nm. Die SEM-Untersuchungen weisen aber eine größere Streuung der Strukturdimensionen auf, so findet man Poren mit einem Durchmesser von 50 nm bis 1 μm im porösen Material. Diese liegen in der Größenordnung der Wellenlänge des anregenden Lichtes innerhalb des Halbleitermaterials ($\lambda^* \approx 250 \text{ nm}$) und verursachen eine starke diffuse Streuung [130-132]. Die schmalen Halbwertsbreiten (3.0 – 3.4 cm^{-1}) der TO-Phononen beweisen eine gute Kristallqualität der porösen Schichten.

Neben der reinen LO-Phononenmode aus der Oberflächenverarmungsschicht wurden in den Ramanspektren der porösen Substanzen auch die Ladungsträger innerhalb des Halbleiterskeletts nachgewiesen. Durch freie Ladungsträger innerhalb des Halbleiterskeletts kommen gekoppelte L_- - und L_+ -Moden zustande. Die Lage dieser Moden stimmt mit denen der Ausgangskristalle nicht überein. Dies weist darauf hin, dass diese Moden aus den porösen Schichten stammen. Die starke diffuse Streuung [133] des einfallendes Lichtes behindert fast komplett das Eindringen der Anregung in die tieferen Schichten, so dass der Anteil der Streuung vom bulk-Substrat vernachlässigt werden kann.

Um die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit innerhalb des Halbleiterskeletts zu bestimmen, wurden die gekoppelten optischen Moden (L_- und L_+) aus der Lindhard-Mermin-Theorie berechnet (Abb.5.29. und 5.30). Dabei wurde die endliche Dicke des Halbleiterskeletts und somit die räumliche Beschränkung für q -Vektoren innerhalb des Halbleiterskeletts berücksichtigt. Wie im Fall der Ausgangskristalle erlaubt die LM-Theorie, die Lage und die asymmetrische Form der gekoppelten Moden wiederzugeben. Die Analyse der gekoppelten Moden erlaubt eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n und -mobilität μ .

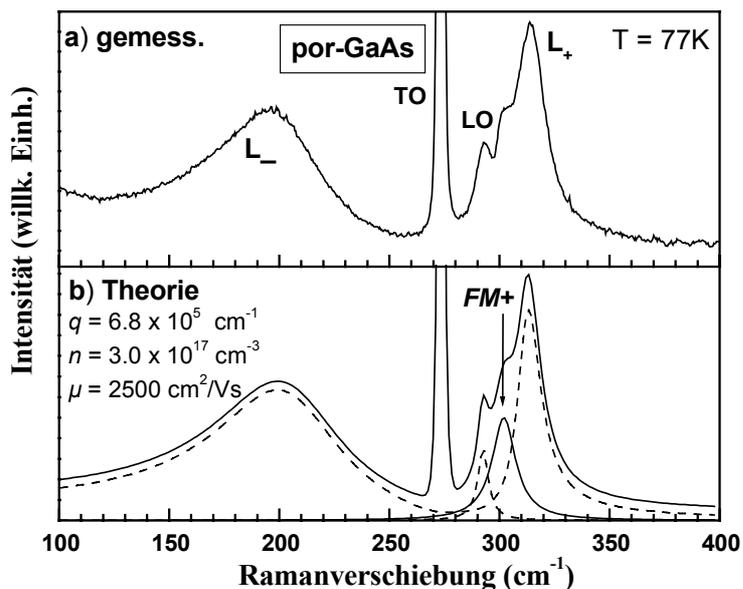


Abb. 5.29 a) - gemessene Spektren; b) - aus der EMT + Drude-Formel berechnete Fröhlich-Moden und aus der LM-Theorie berechnete optische Moden für den Fall des por-GaAs. Mit „FM+“ ist die gekoppelte Fröhlich-Mode im Spektrum gekennzeichnet.

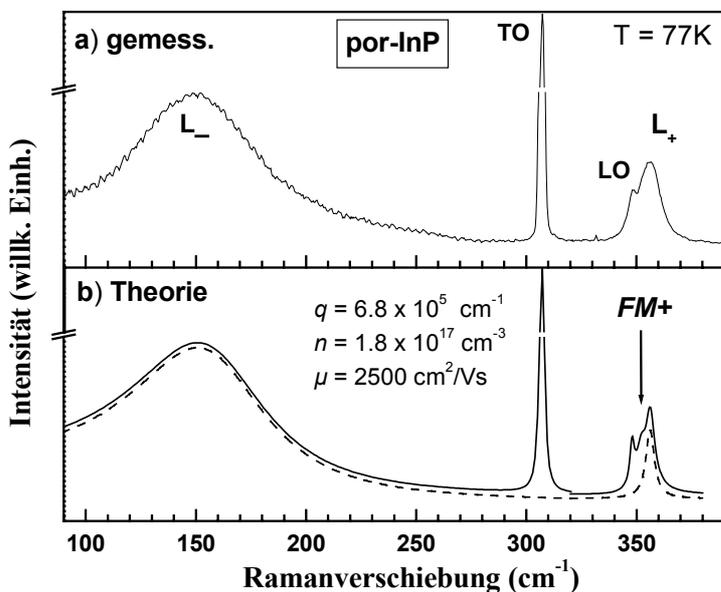
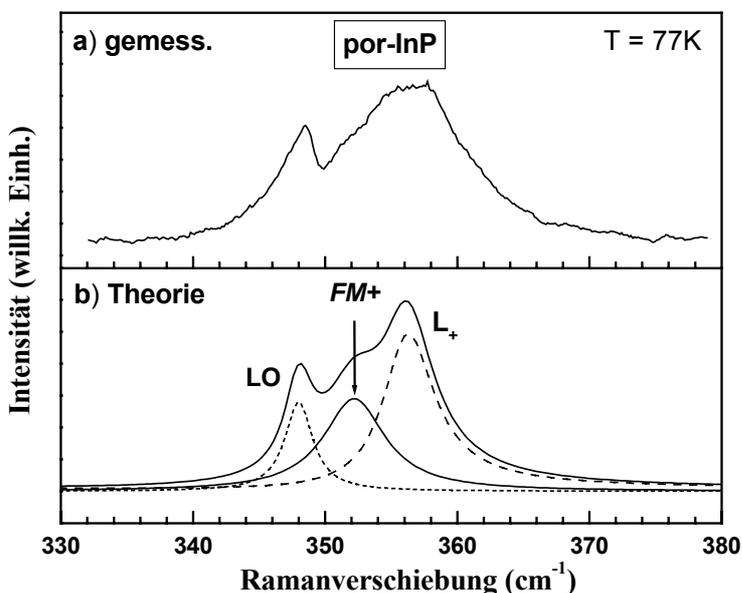


Abb. 5.30 a) - gemessene Spektren; b) - aus der EMT + Drude-Formel berechnete Fröhlich-Moden und aus der LM-Theorie berechnete optische Moden für den Fall des por-InP. Mit „FM+“ ist die gekoppelte Fröhlich-Mode im Spektrum gekennzeichnet.



B. Fröhlich-Moden

Wie nach der EMT erwartet, zeigen die Ramanspektren auch Fröhlich-Moden im Bereich zwischen den TO- und den LO-Phononenmoden (Abb. 5.29a und 5.30a). Da in dotierten Proben das LO-Phonon in zwei gekoppelte L_- und L_+ -Moden aufspaltet, treten in leitenden porösen Materialien auch die entsprechenden gekoppelten Fröhlich-Moden auf. Um die Frequenzlagen der Fröhlich-Moden in den Spektren zu berechnen, müssen die Plasmonenbeiträge zur DF berücksichtigt werden. Die Ladungsträgerbeiträge zur DF wurden statt mit der genaueren Lindhard-Mermin-Theorie nach der Drude-Formel (Kapitel 4) berechnet. Diese Näherung wird zur Interpretation der gekoppelten Fröhlich-Moden mittels effektiver DF als hinreichend angesehen, auch in Anbetracht weiterer angenommener Näherungen im Rahmen der EMT sowie der Vernachlässigung der Oberflächenverarmungsschichten und einer Oberflächenoxidation.

In Abb. 5.31 ist das Ergebnis der EMT für den Fall von por-InP ($c = 0.7$) dargestellt. Mit wachsender Plasmonenfrequenz verschieben sich die L_- - und L_+ -Moden zu größeren Frequenzen. Da die Lagen der Fröhlich-Moden in der Frequenzlücke zwischen den optischen Phononenmoden durch die Grenzbedingungen bei $c = 0$ und $c = 1$ gegeben und nur vom c -

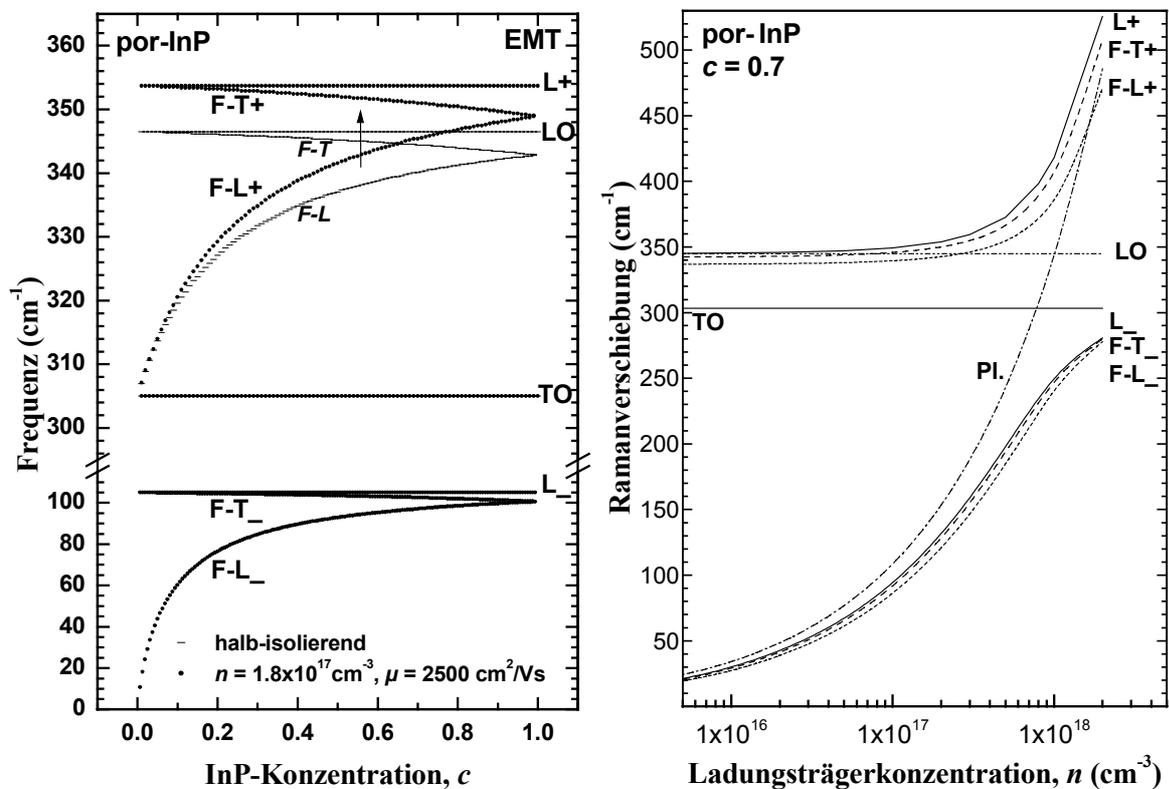


Abb. 5.31 Die aus der EMT und aus der Drude-Formel als Approximation für die Plasmonenbeiträge in der DF berechnete Frequenzen der optischen und der Fröhlich-Moden für den Fall des por-InP. Mit „Pl.“ sind die Plasmonenfrequenzen und mit Plus- und Minuszeichen die entsprechenden gekoppelten Moden gekennzeichnet.

Wert abhängig sind, verschieben sich beide, die transversalen und longitudinalen Fröhlich-Moden ebenfalls (Abb. 5.31). Somit kann der ungewöhnliche Fall einer Kopplung zwischen Plasmonen und der transversalen Fröhlich-Mode (normalerweise ist mit transversalen Schwingungsmoden kein elektrisches Dipolmoment verbunden) erklärt werden. Wegen der starken Dämpfung und einer zu geringen Intensität war die experimentelle Beobachtung der F-T₋ und F-L₋-Moden nicht möglich.

Die berechneten Frequenzlagen der gekoppelten Fröhlich-Moden wurden verwendet, um die gemessenen Ramanspektren zu modellieren. Das Ergebnis der EMT für gekoppelte Fröhlich-Moden (F-T₋, F-L₋, F-T₊ und F-L₊) mit Berücksichtigung der diffusen Streuung (ähnlich wie im Fall des por-GaP) und das Ergebnis der Lindhard-Mermin-Theorie für die gekoppelten optischen Moden (L₋ und L₊) sind in Abb. 5.29b und 5.30b dargestellt. Man findet eine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Spektren.

Allerdings konnte die L-T-Aufspaltung der Fröhlich-Moden in den Ramanspektren experimentell nicht nachgewiesen werden. Die gefundene Mode hat eher einen longitudinalen Charakter, weil im Vergleich mit der TO-Phononenmode die Intensität der F-T-Mode in den berechneten Spektren viel schwächer ist. Eine komplette Berechnung der Frequenzen und Intensitäten der Ramanmoden unter Berücksichtigung diffuser Streuung ist beim gegenwärtigen Stand der Theorie nicht durchführbar.

Im Unterschied zum GaP konnten die porösen GaAs- und InP-Schichten eine relativ hohe Ladungsträgerkonzentration innerhalb des verbliebenen Halbleitermaterials nachgewiesen. Eine genaue Erklärung dafür wurde noch nicht gefunden. Als mögliche Ursache dieses Effekts könnten unterschiedliche Werte für den Oberflächenpotential φ_0 in GaAs und InP bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Medien (Luft, Elektrolyt) erscheinen [88]. Eine exakte Bestimmung des φ_0 ist in der Regel mit einem größerem experimentellen Aufwand verbunden und ist im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht möglich. In der vorhandenen Literatur findet man (siehe z.B. [87]) keine Übereinstimmung zwischen unterschiedlichen experimentellen Arbeiten, so z.B. können für das Oberflächenpotential im GaAs unterschiedliche Werte im Bereich von 0.3 – 1 eV gefunden werden. In allgemeinen hängt das Oberflächenpotential von den chemischen Bindungen an der Oberfläche und von der Oberflächenmorphologie (Kugeln, Plättchen, usw.) ab [146]. Für die Bestimmung der Natur der Ladungsträger in diesen Materialien müssen zusätzliche elektrische Untersuchungen durchgeführt werden.

6. INFRAROTREFLEXIONSSPEKTREN

Die Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR-)Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker 133v FTIR-Spektrometers in Reflexion bei Raumtemperatur aufgenommen. Der Einfallswinkel betrug 11° zur Probenormalen. Für besonders kleine Probenflächen wurde der Probenhalter (Me: Al) mit einem absorbierenden Material (schwarzes Papier) abgeschirmt. Die Reflexionsspektren wurden dann durch Akkumulation mehrerer zeitlicher Aufnahmen erhalten. Die Registrierung der Hintergrundspektren wurde mit einem Spiegelreflektor durchgeführt. Anschließend ergibt sich das resultierende Spektrum durch eine Differenz beider Aufnahmen.

6.1 GaP

In Abb. 6.1. sind die FTIR-Reflexionsspektren von GaP-Ausgangskristallen vom n-Typ und von porösen GaP-Proben dargestellt.

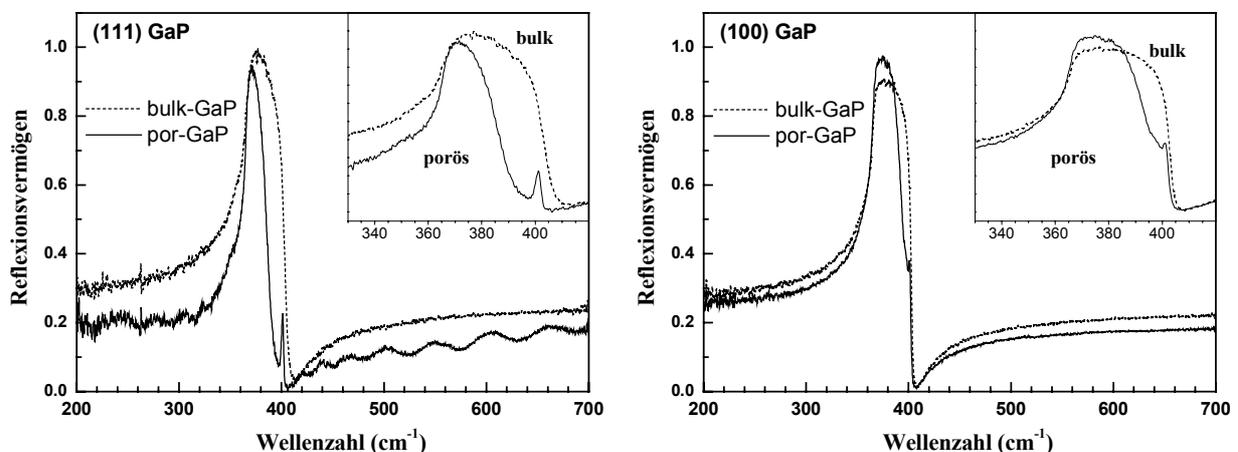


Abb. 6.1 FTIR-Reflexionsspektren von bulk- und por-GaP.

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt wurde, ergibt sich für den Fall des bulk-GaP ein Einband-Reflexionsspektrum, dessen Frequenzlage der Lücke zwischen den TO- und LO-Phononenmoden entspricht. Die entsprechenden Phononenfrequenzen kann man durch eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) [114] gewinnen.

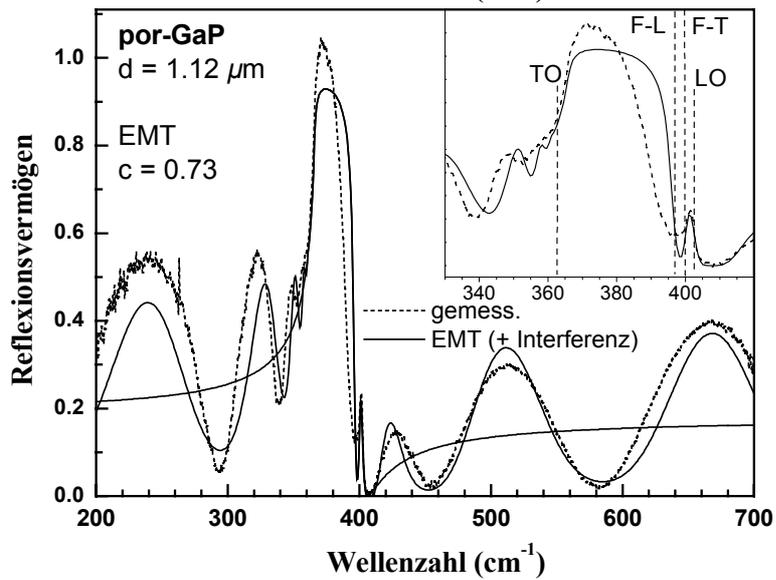
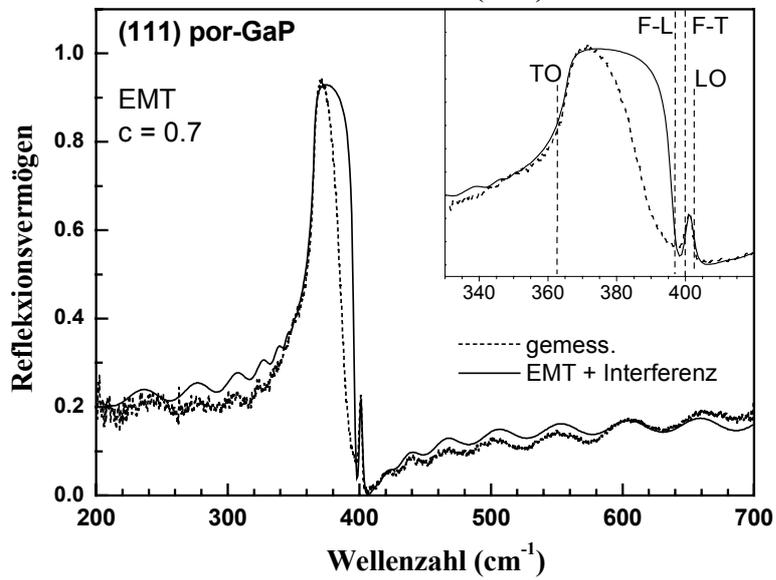
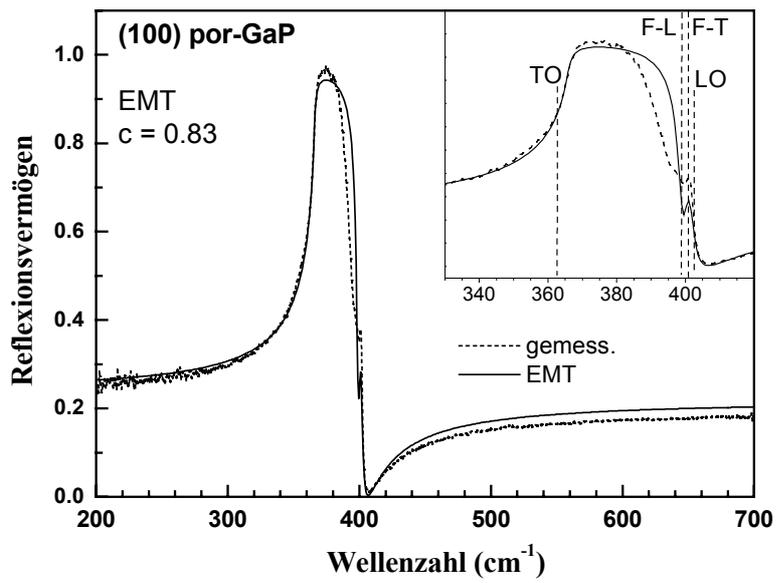
Im Fall der dotierten Substanzen wird die Frequenzlage des Totalreflexionsbandes von freien Ladungsträgern beeinflusst. So kommen durch eine Kopplung zwischen den Plasmonen

und den longitudinalen optischen Phononen, deren Schwingungen mit einem elektrischen Moment verbunden sind, die gekoppelten Moden (CPPM) zustande. Das damit in Zusammenhang beobachtete Reflexionsband befindet sich zwischen dem TO-Phonon und einer gekoppelte L_+ -Mode. Die Frequenz dieser Mode ist von der Ladungsträgerkonzentration und von der Beweglichkeit abhängig, mit wachsender Ladungsträgerkonzentration verschiebt sich die L_+ -Mode zu größeren Frequenzen [100].

Im Fall des porösen GaP ergibt sich aufgrund eines zusätzlichen Pols und einer zusätzlichen Nullstelle in der DF, die einer transversalen bzw. einer longitudinalen Fröhlich-Mode entsprechen, ein Zweiband-Reflexionsspektrum (Abb. 6.1 und 6.2). Das niederfrequente Band entspricht dabei dem Bereich zwischen der TO-Phononenmode (Pol in der DF) und der longitudinalen Fröhlich-Mode (Nullstelle in der DF), wohingegen das hochfrequente Band sich im Bereich zwischen einer transversalen Fröhlich-Mode (Pol) und der LO-Phononenmode (Nullstelle) befindet. Die Bandlücke in Totalreflexion entspricht der L-T-Aufspaltung der Fröhlich-Mode und hängt vom c -Wert ab. Die L-T-Aufspaltung wurde zuerst von MacMillan *et al.* [63] in IR-Spektren an dicken por-SiC-Schichten beobachtet.

Die beobachteten Wellenstrukturen (Abb. 6.2) für den Fall von (111)-orientiertem por-GaP gehören zu einer Interferenz in der porösen freistehenden Membran und kommen durch einen starken dielektrischen Kontrast (por-GaP/Luft) zwischen den Grenzflächen der porösen Membran zustande. Die Messungen an unterschiedlich dicken Membranen bestätigen die Interferenz-Natur der auftretenden Wellenstrukturen. Im Fall von (100)-orientiertem por-GaP besteht die untere Grenzfläche aus einem por-GaP/bulk-GaP Übergang (poröse Schicht auf bulk-Substrat), deren dielektrischer Kontrast kleiner ist. Deshalb konnten keine starken Interferenzstrukturen für (100)-orientierte poröse GaP-Schichten beobachtet werden.

Die Wellenlänge λ des anregendes Lichtes (20 - 50 μm) ist bei den FTIR-Messungen viel größer als die charakteristische Strukturdimension L der porösen Materialien (50 - 150 nm). Die Voraussetzung $\lambda \gg L$ für die Anwendbarkeit der EMT ist somit erfüllt. Obwohl MacMillan *et al.* [63] die Spektren auf der Basis eines Maxwell-Garnett-Modells (sphärische Halbleiterteilchen in einer Luftmatrix, MG1) erklärt haben, sind Kugeln als Bausteine für eine poröse Substanz ungeeignet. Die nach der EMT (Modell paralleler vertikaler zylindrischer Luftporen in einer Halbleitermatrix) berechneten Reflexionsspektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten (Abb. 6.2). Die Anpassung der theoretischen Reflexionskurven an die experimentellen Ergebnisse erlaubt die Bestimmung der entsprechenden c -Werte in porösen Strukturen .



6.2 InP UND GaAs

FTIR-Untersuchungen wurden auch an GaAs- und InP-Proben durchgeführt. Wie schon im Fall der Raman-Messungen zeigten sich dabei Ähnlichkeiten beim Vergleich mit por-GaP. So findet man im Unterschied zum Einband-Reflexionsspektrum in bulk-Proben ein Zweiband-Reflexionsspektrum für die porösen Schichten auf der Basis von (100)-orientierten n-GaAs- und n-InP-Kristallen.

Ein Beispiel für ein FTIR-Spektrum von por-InP ist in Abb. 6.3 dargestellt. Durch die innerhalb des Halbleiterskeletts vorhandenen Ladungsträger treten im Spektrum gekoppelte optische Phononenmoden und gekoppelte Fröhlich-Moden auf. Im Ergebnis kommt das niederfrequente Reflexionsband zwischen der TO- und gekoppelten F-L₊-Mode und das

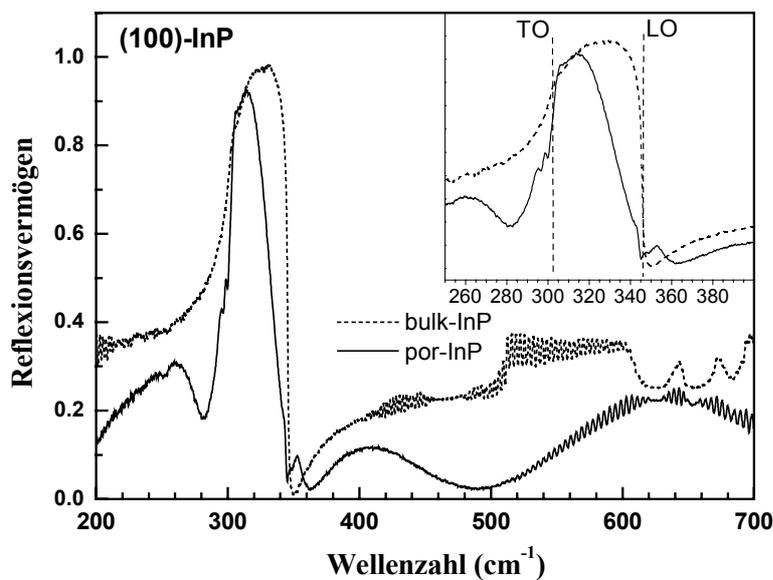


Abb. 6.3 Gemessene FTIR-Reflexionsspektren von InP. Als „bulk“ ist das Spektrum einer schwach dotierten Probe angegeben ($n \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

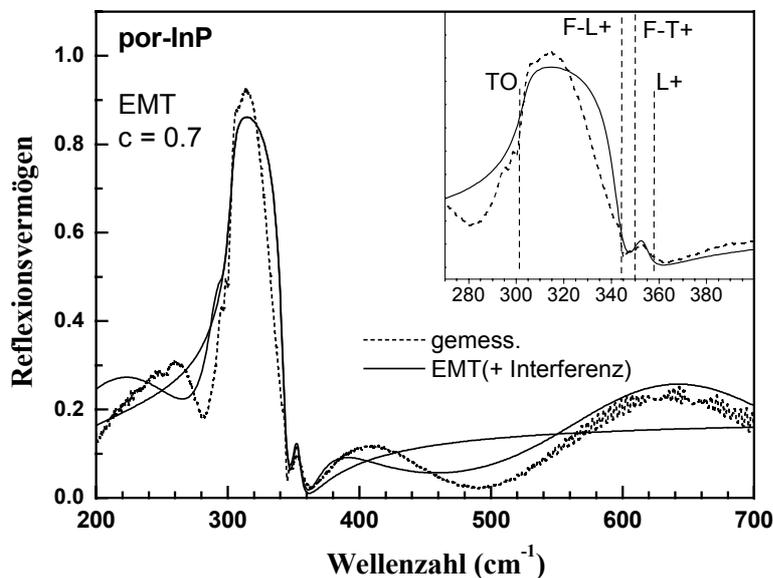


Abb. 6.4 FTIR-Spektren von por-InP: gemessen und berechnet aus der EMT. Mit Pluszeichen sind die gekoppelten Moden bezeichnet ($n = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

hochfrequente Reflexionsband zwischen der gekoppelten F-T₊- und der L₊-Mode zustande (Abb. 6.4).

In der Regel sind mit transversalen Schwingungsmoden in Festkörpern keine elektrischen Felder verbunden, so dass diese Moden keine Kopplungseffekte mit elektrischen Erscheinungen, wie Plasmonen, aufweisen. Der beobachtete ungewöhnliche Fall einer Kopplung zwischen Plasmonen und einer transversalen Fröhlich-Mode kann aber aus den Grenzbedingungen ($c = 0$ und $c = 1$) für die Existenz der Fröhlich-Moden erklärt werden.

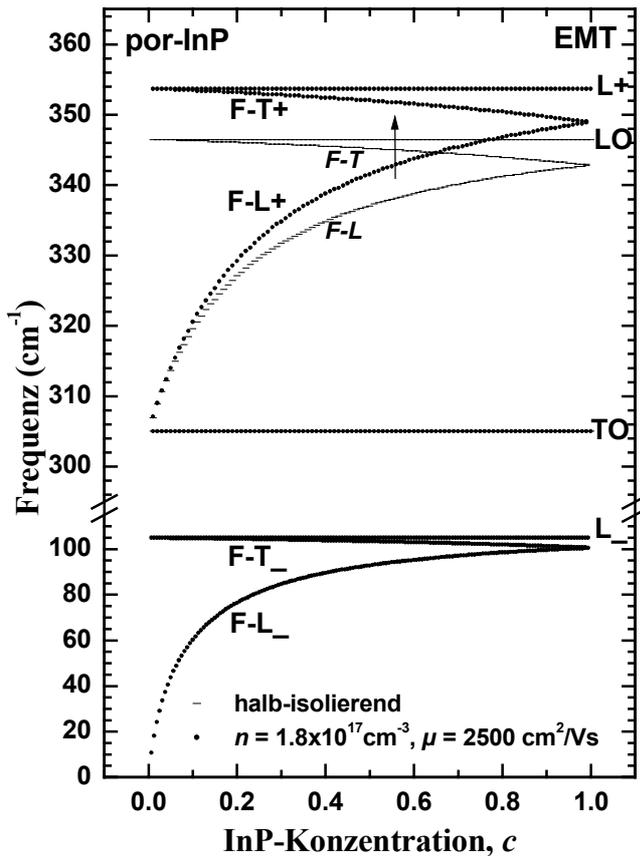


Abb. 6.5 Die aus den Polen und Nullstellen der DF berechneten Frequenzen der optischen und Fröhlich-Moden für por-InP. Der Pfeil zeigt die Verschiebungsrichtung der gekoppelten Moden mit wachsender Ladungsträgerkonzentration (Elektronen) im Halbleitermaterial an.

In der Abb. 6.5 sind die aus den Polen und Nullstellen der DF nach der EMT (Modell zylindrischer Luftporen in einer Halbleitermatrix) berechneten Modenfrequenzen von por-InP in Abhängigkeit von der InP-Konzentration dargestellt. Man erkennt die durch die Ladungsträger (bzw. Plasmonen) auftretende Verschiebung der LO- (bzw. L₊- und L₋-) Moden und der Fröhlich-Moden (F-L₋, F-T₋, F-L₊ und F-T₊), weil ihre Frequenzlagen (relativer Abstand von den TO- bzw. LO-Phonon) durch die Grenzbedingungen bei $c = 0$ und $c = 1$ festgelegt sind.

Ähnlich wie im Fall der Ramanmessungen (Kapitel 5) wurden die Ladungsträgerbeiträge zur DF nach der Drude-Formel (siehe Kapitel 4) berechnet. Im Fall der IR-Messungen ist die

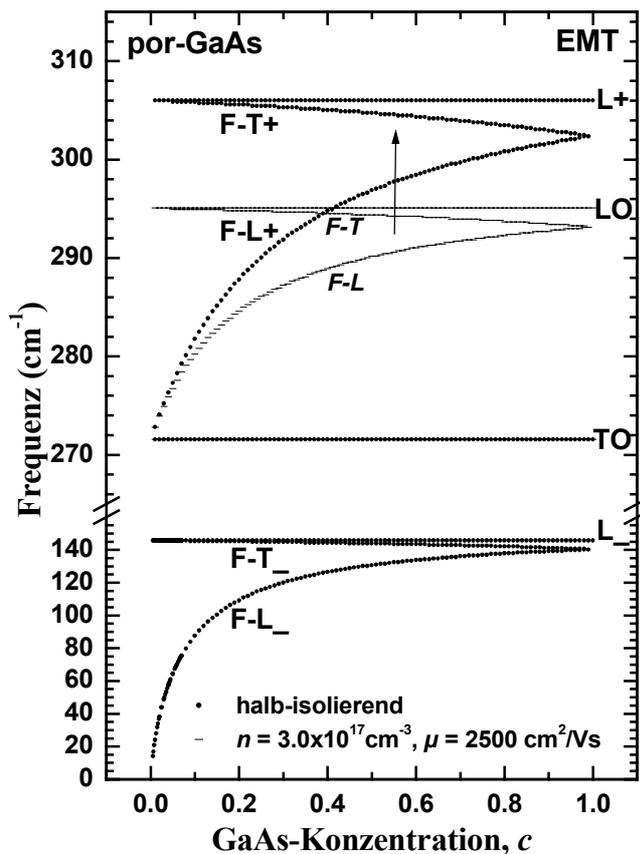


Abb. 6.6 Die aus den Polen und Nullstellen der DF berechneten Frequenzen der optischen und Fröhlich-Moden für por-GaAs. Der Pfeil zeigt die Verschiebungsrichtung der gekoppelten Moden mit wachsender Ladungsträgerkonzentration (Elektronen) im Halbleitermaterial an.

Wellenlänge des Lichtes relativ groß ($20 - 50 \mu\text{m}$), so dass die q -Vektorbeiträge keine Rolle in der Energieübertragung zwischen dem Licht und den Phononen spielen.

Die Analyse der gekoppelten Moden in den FTIR-Spektren erlaubt die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften poröser Halbleiter, wie z.B. der Ladungsträgerkonzentration n und -mobilität μ (Abb. 6.4).

Für das por-GaAs ist es uns nicht gelungen, die L-T-Aufspaltung in den FTIR-Spektren eindeutig zu beobachten. Die Raman-Messungen bei $T = 77\text{K}$ an diesen Proben (Kapitel 5) haben Ladungsträger innerhalb des GaAs-Skeletts nachgewiesen, denn neben dem TO-Phonon und dem LO-Phonon aus den Oberflächenverarmungsschichten zeigten die Ramanspektren sowohl gekoppelte CPPM-Moden (L_- und L_+) als auch gekoppelte Fröhlich-Moden (FM_+). Die aus den Raman-Messungen gewonnenen Ergebnisse (n , μ , γ) wurden verwendet, um die Modenfrequenzen von por-GaAs zu berechnen.

Das entsprechende Ergebnis auf der Basis der EMT ist in Abb. 6.7 dargestellt. In den für höhere Ladungsträgerkonzentrationen berechneten IR-Reflexionsspektren führt eine insgesamt geringe L-T-Aufspaltung der optischen Moden ($\Delta_{LO-TO} = \omega_{LO} - \omega_{TO} = 23.5 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine starke Dämpfung in den leitenden por-GaAs-Proben zu einem nur schwach

ausgeprägten hochfrequenten Reflexionsband zwischen den F-T₋- und L₊-Moden (Abb. 6.7). Dies könnte erklären, warum die experimentelle Beobachtung der L-T-Aufspaltung der Fröhlich-Mode nur für kleinere Ladungsträgerkonzentrationen in por-GaAs zu erwarten ist.

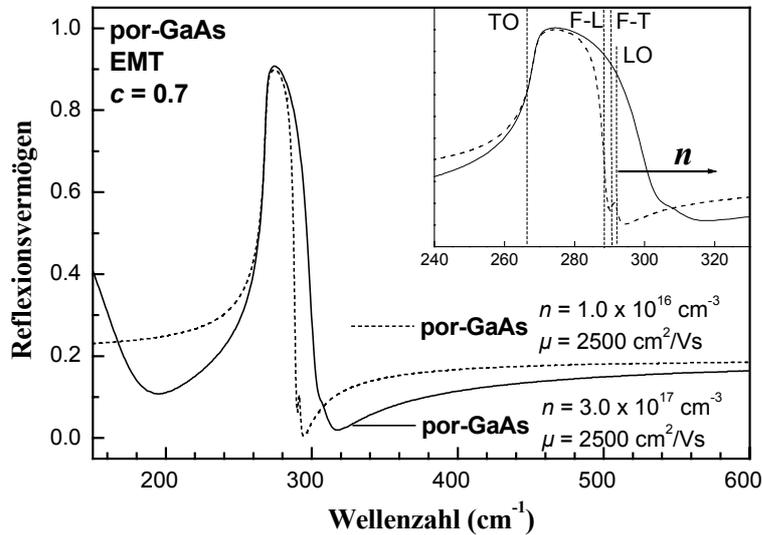


Abb. 6.7 Die aus den Polen und Nullstellen der DF berechneten IR-Reflexionsspektren von por-GaAs für den schwach dotierten ($n \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) Fall und für die Ladungsträgerkonzentration innerhalb des GaAs-Skeletts (entsprechend den Raman-Ergebnissen). Der Pfeil zeigt die Verschiebungsrichtung der gekoppelten Moden mit wachsender Ladungsträgerkonzentration (Elektronen) im Halbleitermaterial.

7. ZUSAMMENFASSUNG

1. Herstellung. Poröse Halbleiter können auf der Basis n-dotierter Kristalle mit Hilfe elektrochemischer Ätzverfahren (z.B. in wässrigen Säurelösungen) hergestellt werden. Die Morphologie der dabei entstehenden porösen Strukturen ist sowohl von technologischen Parametern, als auch von den Materialeigenschaften der Ausgangskristalle abhängig. Die wichtigsten Einflussparameter sind die Art der Elektrolytlösung, die Stromdichte, die Ätzdauer, die kristallographische Orientierung des Substrats, die Konzentration der freien Ladungsträger sowie die Defektkonzentration auf der Oberfläche der Ausgangskristalle. Die Variation dieser Parameter ermöglicht einen kontrollierten Herstellungsprozess.

Die untersuchten porösen Halbleiter (Schichten und freistehende Membranen) auf der Basis von n-GaP zeigen eine Struktur mit vertikalen parallelen Poren, deren Form von der Substratorientierung abhängt. Die typische Strukturgröße, die Dicke der Porenwände L , kann mit $L \approx 2L_D$ abgeschätzt werden, wobei L_D die Dicke der Verarmungsschicht nach dem Schottky-Modell ist. Nach SEM-Untersuchungen liegen die mittleren Dicken des verbliebenen Skeletts bei porösem GaP je nach Substratdotierung zwischen 50 und 120 nm.

2. Effektive Medien Theorie. Für eine bekannte Strukturmorphologie erlaubt die EMT die Gewinnung der effektiven dielektrischen Funktion (DF) der porösen Medien in Abhängigkeit von der relativen Volumenkonzentration c des Halbleitermaterials und den Eigenschaften der beteiligten Komponenten (dielektrische Funktionen). Um die optischen Eigenschaften zu berechnen wurden die porösen Materialien als uniaxiale Kristalle betrachtet, die aus parallelen vertikalen mit Luft gefüllten Poren in einer Halbleitermatrix bestehen.

Die effektive DF im IR-Bereich $\lambda > L$ kann mit Hilfe der Bergman'schen Spektraldarstellung gewonnen werden. Neben den ursprünglichen Polen und Nullstellen bei den TO- und LO-Phononenmoden zeigt die effektive DF zusätzliche Beiträge, die von der Polarisation der inneren Oberflächen im äußeren elektrischen Feld verursacht sind. Diese Beiträge führen zu einem zusätzlichen Pol und einer zusätzlichen Nullstelle, die einer Fröhlich-Mode zugeordnet sind. Der Pol und die Nullstelle können leicht aus dem Imaginär- bzw. Realteil der DF berechnet werden. Da sich Nullstellen und Pole der DF immer abwechseln, muss auch die Fröhlich-Mode in zwei Modenzweige, einen longitudinalen (L)

und einen transversalen (T), aufspalten. Diese L-T-Aufspaltung der Fröhlich-Mode hängt dabei vom c -Wert und vom Einfallswinkel θ ab.

3. Strukturieren mit Hilfe von Ionenimplantation. Die Ionenimplantation ist eine der wichtigsten Methoden für ein Vorstrukturieren bei der kontrollierten Herstellung von porösen Halbleitern. Deshalb wurde der Einfluss der Implantation von C-Ionen mit einer Energie von 3 MeV und Ionendosen von 10^{14} bzw. 10^{15} cm^{-2} und nachfolgender thermischer Behandlung nach der RTA-Methode (rapid thermal annealing) auf die Eigenschaften von bulk-GaP systematisch untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die hochenergetische (> 1 MeV) Implantation eine verarmte Oberflächenschicht mit einer Tiefe von etwa R_p , der mittleren Eindringtiefe der Ionen, erzeugt. Für die Eigenschaften in diesem Bereich spielen hauptsächlich Ga- bzw. P-Vakanzen eine entscheidende Rolle. Nach RTA-Behandlung gewinnen die implantierten Proben ihre ursprünglichen Eigenschaften zurück. Weiterhin wurde festgestellt, dass hohe Ionendosen von 10^{15} cm^{-2} zu spürbaren Gitterstörungen und zu einer Amorphisierung des implantierten Bereiches führen.

Poröse GaP-Schichten zeigen nach Ionenimplantation und RTA-Behandlung ein ähnliches Verhalten wie die bulk-Ausgangsmaterialien.

4. Ramanspektren

- **GaP.** Bei ramanspektroskopischen Untersuchungen von porösem GaP wurde eine Verletzung der Auswahlregeln, die für einkristallines GaP zutreffen, beobachtet. Unabhängig von der Substratorientierung treten in den Spektren beide optischen Moden (LO und TO) auf. Das TO-Phonon ist bei 366 cm^{-1} zu finden, was eine gute Kristallqualität des Halbleiterskeletts beweist. Während im dotierten Ausgangsmaterial gekoppelte LO-Plasmon-Moden (LOPC) in den Spektren auftreten, wurden diese in porösem GaP nicht mehr beobachtet. Die relativ schmale LO-Phononenmode wurde in den Spektren bei 402 cm^{-1} beobachtet, was fast dem Wert des LO-Phonons in halb-isolierendem GaP entspricht. Dies weist auf ein an Ladungsträgern verarmtes Halbleiterskelett in den porösen Proben hin.

Allerdings sind im Halbleiterskelett noch Bereiche vorhanden, die eine relativ hohe Ladungsträgerkonzentration aufweisen. Die Beiträge von solchen Bereichen führen zu gekoppelten Moden und damit zu einer Asymmetrie des LO-Phonons zu höheren Frequenzen hin.

Das Auftreten und die Intensität der optischen Moden in den Ramanspektren von por-GaP werden stark durch diffuse Streuung beeinflusst. Weil die Wellenlänge des einfallenden Lichtes fast mit der charakteristischen Strukturgröße übereinstimmt, $\lambda \approx L$, führt die diffuse Streuung zur Verletzung der Auswahlregeln und zu depolarisierten Spektren von por-GaP.

- **Fröhlich-Moden.** Zusätzlich wurden in den Ramanspektren von porösen Materialien im Bereich zwischen den TO- und LO-Phononen Fröhlich-Moden beobachtet. Nach der EMT sind Frequenzlage und Stärke dieser Moden von der Struktur (c -Wert, Morphologie, etc.) sowie vom Füllmaterial in den Poren abhängig. Die Ramanmessungen an unterschiedlich geätzten Proben und an mit verschiedenen Flüssigkeiten (z.B. Methanol, Wasser) gefüllten porösen Membranen haben dies bewiesen. Allerdings wurde eine zufriedenstellende quantitative Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse noch nicht erreicht.

Im allgemeinen kann die EMT für den Fall $\lambda \approx L$ nicht verwendet werden. Wir haben sie trotzdem benutzt, wobei der Einfluss der diffusen Streuung durch die Berücksichtigung von ordentlichen und ausserordentlichen Anregungen in uniaxialen Kristallen näherungsweise beschrieben wurde.

Weiterhin zeigen die gemessenen Fröhlich-Moden viel größere Halbwertsbreiten als sie nach theoretischen Berechnungen zu erwarten sind. Da die Frequenzlagen der Anregungen in uniaxialen Kristallen winkelabhängig sind, ergibt bereits die Berücksichtigung der diffusen Streuung eine zusätzliche Verbreiterung der Fröhlich-Mode. Eine weitere Verbreiterung der Fröhlich-Moden in den gemessenen Ramanspektren könnte auf eine Streuung der lokalen c -Werte und/oder auf eine Oberflächenoxidation zurückgeführt werden.

- **GaAs und InP.** Poröse Strukturen auf der Basis von n-GaAs und n-InP wurden ebenfalls untersucht. Ramanmessungen sind dabei an bulk- und porösen Materialien durchgeführt worden. Ähnlich wie im Fall von por-GaP zeigen diese Spektren für por-GaAs und für por-InP eine Verletzung der Auswahlregeln. Durch diffuse Streuung des anregenden Lichtes tritt die in bulk-Substanzen verbotene TO-Phononenmode in den Ramanspektren der (100)-orientierten porösen Materialien auf. Wie nach der EMT erwartet, zeigen die Ramanspektren auch eine Fröhlich-Mode im Bereich zwischen dem TO- und dem LO-Phonon. Durch die freien Ladungsträger innerhalb des Halbleiterskeletts kommen sowohl gekoppelte L_- - und L_+ -Moden als auch gekoppelte F-T- und F-L-Moden zustande. Wegen starker Dämpfung und zu geringer Intensität war die experimentelle Beobachtung der F-T₋ und F-L₋-Moden nicht

möglich. Die Analyse der gekoppelten Moden erlaubt eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n und -mobilität μ .

5. FTIR-Messungen

- **GaP.** Die Wellenlänge λ des anregendes Lichtes ist im Fall von FTIR-Messungen viel größer als die charakteristische Strukturdimension L der porösen Materialien. Die Voraussetzung $\lambda \gg L$ für die Anwendbarkeit der EMT ist somit erfüllt. In Gegensatz zum Einband-Reflexionsspektrum von bulk-GaP wurde in por-GaP bei der Totalreflexion eine Bandlücke zwischen longitudinaler und transversaler Fröhlich-Mode beobachtet und die L-T-Aufspaltung experimentell nachgewiesen. Die Größe der Aufspaltung ist vom c -Wert abhängig, der so experimentell bestimmt werden kann.
- **GaAs und InP.** Ähnlich wie für por-GaP zeigen die FTIR-Spektren von por-GaAs und por-InP ein Zweiband-Reflexionsspektrum. Durch die innerhalb des Halbleiterskeletts vorhandenen Ladungsträger kommt ein niederfrequentes Reflexionsband zwischen der TO- und der gekoppelten F-L₊-Mode und ein hochfrequentes Reflexionsband zwischen der gekoppelten F-T₊- und der L₊-Mode zustande. Der beobachtete ungewöhnliche Fall einer Kopplung zwischen Plasmonen und einer transversalen Fröhlich-Mode kann aus den Grenzbedingungen ($c = 0$ und $c = 1$) für die Existenz der Fröhlich-Moden erklärt werden. Die Ladungsträgerkonzentration n und -mobilität μ wurden durch die Analyse der gekoppelten Moden in den FTIR-Spektren ermittelt.

6. Ausblick

Poröse III-V-Verbindungen können als potentielle Materialien für die Herstellung photonischer Bauelemente (*photonic band-gap*, PBG), die einen Spektralbereich von nahem IR bis rot-grün im sichtbaren Spektrum überdecken, angesehen werden. Im nahen IR-Bereich finden PGB-Strukturen auf der Basis von III-V-Halbleitern unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. als perfekte Reflexionsspiegel in flachen Dipolantennen. Insbesondere ist die Verstärkung nichtlinearer Effekte, die in porösen III-V-Materialien beobachtet wurde, von großem Interesse. Künstliche Anisotropie und erhöhte nichtlineare optische Wirkung machen poröse Halbleiter sehr attraktiv als Basismaterialien in perspektivisch rein optisch-basierte Geräte (Informationübertragung und -bearbeitung mit Licht). Eine strukturelle Anordnung von nm-dimensionierten Stäben aus III-V-Halbleitern

bietet die Möglichkeit, Bauelemente, die auf porösen Materialien basieren für Feld-Emissions-Anwendungen zu konstruieren.

Da die Frequenz der neuen Fröhlich-Moden kontrolliert in der Lücke zwischen TO und LO-Phononen verändert werden kann, ist ein völlig neues Design von optischen Phonon-assistierten Anwendungen denkbar.

Die besonderen Transporteigenschaften poröser Halbleiter können auch in Isolatoren unterschiedlicher Art Verwendung finden, wie in elektrische Isolatoren, oder auch in wärme-isolierenden Zwischenschichten in elektronischen Geräten. Darüber hinaus können die besonderen elastischen Eigenschaften poröser Schichten für die Herstellung von spannungsfreien Substraten in heterogenen Halbleiterstrukturen eingesetzt werden.

Unter diesem Gesichtspunkt sind die experimentellen Untersuchungen sowie die theoretische Modellierung der Eigenschaften poröser Halbleiterstrukturen von großer Wichtigkeit. Dabei sind noch folgende Probleme zu lösen:

- Die Herstellung defektfreier photonischer Strukturen mit definierter Morphologie und definierten Strukturparametern. Die Optimierung der technologischen Bedingungen des Ätzprozesses. Es müssen zerstörungsfreie Strukturierungsmethoden auf der nm-Skala, die für eine Massenproduktion geeignet sind, gefunden und ausgearbeitet werden.
- Die Herstellung von heterogenen Halbleiterstrukturen unter Einbeziehung poröser Materialien sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften.
- Die Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenoxidation und Messungen an in verschiedenen Lösungen passivierten Proben.
- Die Untersuchung von elektrischen Eigenschaften (Halleffekt, Photoleitung usw.) an porösen Halbleiterstrukturen, einschließlich der Untersuchungen von Kontakteigenschaften der verschiedenen Übergänge, wie Metall/por-Halbleiter, por-Halbleiter/Halbleiter, por-Halbleiter/por-Halbleiter.

Die Raman- und FTIR-Spektroskopie bieten die Möglichkeit, diese verschiedenen Eigenschaften optisch zu untersuchen. Dabei ist eine zerstörungsfreie und hochempfindliche Untersuchung mit guter räumlicher und spektraler Auflösung möglich. Die gewonnenen Informationen erlauben Schlussfolgerungen über die Struktur sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien.

- Für die Ramanspektroskopie an porösen III-V-Halbleitern könnte das Problem der diffusen Streuung ($\lambda \approx L$) wie folgt gelöst werden: (i) - die für Raman-Messungen verwendete Wellenlänge λ ist größer als L (λ im IR-Bereich), obwohl der

Ramanstreuquerschnitt in diesem Bereich deutlich abnimmt; (ii) - die charakteristische Strukturgröße L der porösen Struktur lässt sich auf wenige nm verkleinern. In beiden Fällen sind die Voraussetzungen der EMT erfüllt und man kann somit eine experimentelle Beobachtung der L-T-Aufspaltung der Fröhlich-Mode in den Ramanspektren erwarten.

- Um die Ursache der Verbreiterung der Fröhlich-Moden aufzuklären, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Hierzu muss der Zusammenhang zwischen c -Werten, der Oberflächenoxidation sowie weiteren Einflüssen (z.B. der Dämpfung der Dipol-Schwingungen und der diffusen Lichtstreuung) und den beobachteten FWHM von Fröhlich-Moden in Ramanspektren experimentell und theoretisch untersucht werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.Uhlir, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956).
- [2] D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. **105**, 402 (1958).
- [3] H.C. Catos, M.C. Lavine, J. Electrochem. Soc. **107**, 433 (1960)
- [4] J.-P. Krumme, M.E. Straumansis, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 396 (1967).
- [5] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [6] A. G. Cullis, L.T. Canham , P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
- [7] G. Amato, C. Delerue, H.-J. von Bardelen in *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures* (in *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices; edited by M.O. Manasreh, V. 5*), edited by G. Amato, C. Delerue and H.-J. von Bardelen, Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 1997.
- [8] G.C. John , V.A. Singh, Physics Reports **263**, 93 (1995).
- [9] Y.B. Hamilton, Semicond. Sci. Technol. **10**, 1187 (1995).
- [10] D.J. Lockwood, Solid State Commun. **92**, 101 (1994); D.J. Lockwood, in *Light Emission in Silicon*, Academic Press, San Diego, 1997.
- [11] U. Grüning, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1996.
- [12] B.H. Erne, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Adv. Mater. **7**, 739 (1995).
- [13] B.H. Erne, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, J. Electrochem. Soc. **143**, 305 (1996).
- [14] F. Iranzo Marin, M.A. Hamstra, D. Vanmaekelbergh, J. Electrochem. Soc. **143**, 1137 (1996).
- [15] A. Anedda, A. Serpi, V.A. Karavanski, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizli, Appl. Phys. Lett. **67**, 3316 (1995).
- [16] I.M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, G. Irmer, H.L. Hartnagel, A. Vogt, C. Schwab, J.-J. Grob, in *Proceedings of Mat. Res. Soc. Symp.*, Boston, 1998, edited by L.T. Canham, M.J. Sailor, K. Tanaka, Ch-Ch Tsai (MRS, Warrendale, Pens., 1999) vol. **536**, p. 99.
- [17] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V.A. Karavanskii, V.N. Sokolov, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, Solid State Commun. **97**, 675 (1996).
- [18] A.I. Belogrokhov, V.A. Karavanskii, A.N. Obraztsov, V.Yu. Timoshenko, JETP Lett. **60**, 275 (1994).
- [19] A. Meyerink, A.A. Bol. J.J. Kelly, Appl. Phys. Lett. **69**, 2801 (1996).
- [20] P. Schmuki, J. Fraser, C.M. Vitus, M.J. Graham, H.S. Isaacs, J. Electrochem. Soc. **143**, 3316 (1996).
- [21] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Crystal. Growth **73**, 622 (1985).
- [22] M.H. Ludwig, R.E. Hummel, S.S. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 3023 (1994).

- [23] P. Schmuki, D.J. Lockwood, J.W. Fraser, M.J. Graham, H.S. Isaacs, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. **431**, 439 (1996).
- [24] P. Schmuki, D.J. Lockwood, H.J. Labbe, J.W. Fraser, Appl. Phys. Lett. **69**, 1620 (1996).
- [25] A.A. Lebedev, Yu.V. Rud, Tech. Phys. Lett. **22**, 483 (1996).
- [26] D.J. Lockwood, P. Schmuki, H.J. Labbe, J.W. Fraser, Physica E **4**, 102 (1999).
- [27] G. Oskam, A. Natarajan, P.C. Searson, F.M. Ross, Appl. Surf. Sci. **119**, 160 (1997).
- [28] B.D. Chase, D.B. Holt, J. Electrochem. Soc. **119**, 314 (1972).
- [29] M.M. Faktor, D.G. Fiddymment, M.R. Taylor, J. Electrochem. Soc. **122**, 1566 (1975).
- [30] E. Kumino, M. Amiotto, T. Takizawa, S. Arai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **34**, 177 (1995).
- [31] N.G. Ferreira, D. Soltz, F. Decker, L. Cescato, J. Electrochem. Soc. **142**, 1348 (1995).
- [32] T. Takizawa, S. Arai, M. Nakahara, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **33**, 2643 (1994).
- [33] J.S. Shor, I. Grimberg, B.Z. Weiss, A.D. Kurtz, Appl. Phys. Lett. **62**, 2836 (1993).
- [34] V. Lehman, W. Höhle, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, A. Willer, Sol. State Technol. **38**, No. 11, 99 (1995).
- [35] X.-Z. Tu, J. Vac. Sci. Tech. B **6**, 1530 (1988).
- [36] Y. Wantanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, J. Electrochem. Soc. **122**, 1351 (1975).
- [37] S.S. Tao, D.R. Mayers, T.R. Guilinger, M.J. Kelly, J. Appl. Phys. **62**, 4182 (1987).
- [38] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [39] S. John, Phys. Rev. B **58**, 2486 (1987).
- [40] T.F. Krauss, R. M. de la Rue, Progress in Quantum Electronics **23**, 51 (1999)
- [41] M. Köhler in *Ätzverfahren für die Mikroelektronik*, edited by M. Köhler, Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto 1998.
- [42] V. Lehman, U Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- [43] K.-H. Li, C. Tsai, J.C. Campbell, B.K. Hance, J.M. White, Appl. Phys. Lett. **62**, 3501 (1993).
- [44] T. Ito, K. Motoi, O. Arakaki, A. Hatta, A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L941 (1994).
- [45] L. Burs, J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).
- [46] L.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [47] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [48] F.H. Pollak, R. Tsu *SPIE Spectroscopic Characterisation Techniques for Semiconductor Technology* **452**, 26 (1983).
- [49] P. Lockwood, A. Pinczuk, in *Optical Phenomena in Semiconductor Structures of Reduced Dimensions*, Kluwer, Dordrecht, 1993.

- [50] K. Kuriyama, K. Ushiyama, K. Ohbora, Y. Miyamoto, S. Takeda, Phys. Rev. B **58**, 1103 (1998).
- [51] K. Kuriyama, Takashi Kato, S. Tajima, Tomoharu Kato, S. Takeda, Appl. Phys. Lett. **66**, 2995 (1995).
- [52] D.N. Goryachev, O.M Sreseli, Fizika i Technika Poluprovodnikov **31**, 1383 (1997).
- [53] O. Madelung, in *Festkörpertheorie III, Lokalisierte Zustände*, edited by O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1973.
- [54] J. Fritsch, U Schröder, Physics Reports **309**, 209 (1999).
- [55] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford 1949.
- [56] I.M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, H.L. Hartnagel, Phys. Rev. B **55**, 6739 (1997).
- [57] I.M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Semicond. Sci. Technol. **12**, 491 (1997).
- [58] I.M. Tiginyanu, A. Sarua, G. Irmer, J. Monecke, C. Schwab, J. Sigmund, H.L. Hartnagel in *Proceedings of EMRS-1999* Strasbourg, France, May 1999.
- [59] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Y.S. Raptis, V. Stergiou, E. Anastasakis, H.L. Hartnagel, A. Vogt, B. Prevot, C Schwab, Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 281 (1999).
- [60] I.M. Tiginyanu, C. Schwab, J.-J. Grob, B. Prevot, H.L. Hartnagel, A. Vogt, G. Irmer, J. Monecke, Appl. Phys. Lett. **71**, 3829 (1997).
- [61] A. Sarua, I.M. Tiginyany, V.V. Ursaki, G. Irmer, J. Monecke, H.L. Hartnagel, Solid State Commun. **112**, 581 (1999).
- [62] A. Sarua, G. Gärtner, G. Irmer, J. Monecke, I.M. Tiginyanu, H.L. Hartnagel, *Proceedings of PSST-2000*, Spain, March 2000, published in Phys. Stat. Sol. (a) vol. **182**, 207 (2000).
- [63] M.F. MacMillan, R.P. Devaty, W.J. Choyke, D.R. Goldstein, J.E. Spanier, A.D. Kurtz, J. Appl. Phys. **80**, 2412 (1996).
- [64] I.M. Tiginyanu, I.V. Kravetsky, G. Makovsky, H.L. Hartnagel, Phys. Stat. Sol. (a) **175**, R5 (1999).
- [65] O. Wiener, Abh. Math.-Phys. Kl. Königl. Sächs. Ges. **32**, 509 (1912).
- [66] J.M.C. Garnett, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).
- [67] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636 (1935).
- [68] Z. Hashin, S. Strikman, J. Appl. Phys. **33**, 3125 (1962).
- [69] R. Ruppin, R. Englman, Rep. Prog. Phys. **33**, 144 (1970).
- [70] D.J. Bergman, Phys. Rep. **43**, 377 (1978).
- [71] P. Sheng, Phys. Rev. Lett. **45**, 60 (1980).
- [72] J. Monecke, Phys. Stat. Solidi b **154**, 805 (1989).
- [73] J. Monecke, Phys. Stat. Solidi b **155**, 437 (1989).
- [74] J. Monecke, J. Phys. Condens. Matter **6**, 907 (1994).

- [75] F. Decker, J. Electrochem. Soc. **131**, 1173 (1984).
- [76] H. Löwe, P. Keppel, D. Zach, in *Halbleiterätzverfahren*, Akademie-Verlag, Berlin 1990.
- [77] Ch. Kittel, in *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München Wien 1999.
- [78] S.R. Morrison, in *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Elektrodes*, Plenum Press, New York 1980.
- [79] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
- [80] J. Miao, I.M. Tiginyanu, H.L. Hartnagel, G. Irmer, J. Monecke, B. Weiss, Appl. Phys. Lett. **70**, 491 (1997).
- [81] J. Bell, Opto&Laser Europe **60**, 31 (1999).
- [82] K.D. Hirshman, L. Tsybeskov, S.P. Dattagupta, P.M. Fashet, Nature **384**, 338 (1996).
- [83] J.F. Ziegler, in *Ion Implantation Technology*, edited by J.F. Ziegler, North-Holland, Elsevier Science Publishers B.V., 1992.
- [84] N. Chand, R. People, F.A. Baiocchi, K.W. Wecht, , A.Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **49**, 815 (1986).
- [85] C. Choi, N. Otsuka, G. Munns, R. Houdre, H. Morkoc, S.L. Zhang, D. Levi, M.V. Klein, Appl. Phys. Lett. **50**, 992 (1987).
- [86] A. Sarua, G. Irmer, J. Monecke, I.M. Tiginyanu, C. Schwab, J.J. Grob, *to be published in Appl. Phys. Lett.* (15, Dec. 2000).
- [87] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, Fizika i Technika Poluprovodnikov **32**, No. 11, 1281 (1998).
- [88] V.N. Bessolov, M. Lebedev, D.R.T. Zahn, J. Appl. Phys. **82**(5), 2640 (1997).
- [89] P. Halevi, A.A. Krokhin, J. Arriaga, Phys. Rev. Lett. **82**, 719 (1999).
- [90] C.G. Bohren, D.R. Huffman, in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, edited by C.G. Bohren, D.R. Huffman, A Wiley-Interscience Publication, JOHN WILEY & SONS, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore 1983.
- [91] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, in *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, vol. **8**, Akademie-Verlag, Berlin 1985.
- [92] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. **55**, 3382 (1984).
- [93] W. Siegel, S. Schulte, G. Kühnel, J. Monecke, J. Appl. Phys. **81**, 3155 (1996)
- [94] O. Madelung, *Festkörpertheorie, Elementare Anregungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1972.
- [95] R. Claus, L. Merten, J. Braundmüller, in *Light Scattering by Phonon-Polaritons*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1975.
- [96] P.L. Brillouin, Ann. Phys. (Paris) **17**, 88 (1922).
- [97] A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873 (1923).
- [98] C.V. Raman, Ind. J. Phys. **2**, 387 (1928).

- [99] G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, *Naturwiss.* **16**, 57 (1928).
- [100] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids*, edited by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer, Heidelberg 1982.
- [101] W. Hayers, in *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York 1978.
- [102] W. Richter, in *Solid State Physics, Springer Tracts in Modern Physics*, vol. **78**, edited by G. Höhler, Springer, Berlin 1976.
- [103] R. Loudon, *Proc. Roy. Soc. A* **275**, 218 (1963).
- [104] A. Pinczuk, E. Burstein, in *Light Scattering in Solids I*, vol. **8**, *Topics in Applied Physics*, edited by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer, Heidelberg 1982.
- [105] B.B. Varga, *Phys. Rev. A* **137**, 1896 (1965).
- [106] A. Mooradian, G.B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966).
- [107] G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke, *Phys. Rev. B* **56**, 9524 (1997).
- [108] M.V. Klein, in *Light Scattering in Solids*, edited by M. Cardona, Springer-Verlag, New York Heidelberg Berlin 1975.
- [109] W.L. Faust, C.R. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1265 (1966).
- [110] G. Irmer, W. Siegel, G. Kühnel, J. Monecke, F.M.M. Yasuoka, B.H. Bairamov, V.V. Toporov, *Semic. Sci. Techn.* **6**, 1072 (1991).
- [111] N.D. Mermin, *Phys. Rev. B* **1**, 2362 (1970).
- [112] M. Wenzel, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg 1995.
- [113] B. Harbecke, B. Heinz, V. Offermann, W. Thieß, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, edited by G. Bauer and W. Richter, Springer, 1996.
- [114] B. Stuart, in *Modern Infrared Spektroskopie*, edited by D.J. Ando, JOHN WILEY & SONS, Chichester New York Brisbane Toronto Singapore 1996.
- [115] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, New Series III*, Vol. XVIIa, *Physics of Group IV and III-V Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1982.
- [116] R. Poerschke, *Semiconductors in Data in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barselona 1991.
- [117] R.K. Nadella, J. Velanki, M.V.Rao, O.W. Holland, *J. Appl. Phys.* **72**, 2179 (1992).
- [118] J.Y. Cheng, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, P.A. Stolk, J.L. Benton, J.M. Poate, *J. Appl. Phys.* **80**, 2105 (1996).
- [119] D.R. Myers, D.L. Gourley, P.S. Peercy, *J. Appl. Phys.* **54**, 5032 (1983).
- [120] E. F. Schubert, in *Doping of III-V semiconductors*, edited by H. Ahmed, M. Pepper, A. Boers, Cambridge University Press 1993.
- [121] T.Shimada, Y. Kato, Y. Shiraki, K.F. Komatsubara, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 305 (1976).

- [122] U.V. Desnica, J. Wagner, T.E. Haynes, O.W. Holland, J. Appl. Phys. **71**(6), 2591 (1992).
- [123] O. Brafman, R. Manor, Phys. Rev. B **51**, 6940 (1995).
- [124] T. Inada, S. Wakabayashi, H. Iwasaki, J. Appl. Phys. **69**, 6665 (1991).
- [125] S.S. Gill, B.J. Sealy, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol., **133**, 2590 (1986).
- [126] B.L. Sharma, Solid State Technology, November issue, 133 (1989).
- [127] D.R. Myers, P.L. Gourley, J. Electrochem. Soc. **130**, 217 (1983).
- [128] F. Widulle, T. Ruf, E. Schönherr, M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 131 (1999).
- [129] H. Tanino, A. Kurpin, H. Deai, N. Koshida, Phys. Rev. B. **53**, 1937 (1996).
- [130] F.J.P. Schuurmans, M. Megens, D. Vanmaekelbergh, A. Lagendijk, Phys. Rev. Lett. **83**, 2183 (1999).
- [131] P. Sheng, in *Scattering and Localization of Classical Waves*, World. Scientific, Singapore 1990.
- [132] B.A. van Tiggelen, in *Diffuse Waves in Complex Media*, edited by J.P. Fouque, Kluwier, Dordrecht 1999.
- [133] J. P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. van de Lagermaat, A. Lagendijk, Science **284**, 141 (1999).
- [134] A. Sarua, J. Monecke, G. Irmer, I.M. Tiginyanu, G. Gärtner, H.L. Hartnagel, submitted to Phys. Rev. B (29th, August 2000).
- [135] M. Cruz, M.R. Bertran, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez, Y.G. Ribo, Phys Rev. B **59**, 15381 (1999).
- [136] R. Fuchs, Phys. Rev. B **11**, 1732 (1975).
- [137] I.M. Tiginaynu, M.A. Stevens Kalceff, A. Sarua, G. Irmer; J. Monecke, O. Cojocari, H.L. Hartnagel, in *MRS Fall Meeting*, Boston, Massachusetts, Nov.-Dec. 1999 (accepted for publication in the *MRS 1999 Fall Meeting Proceedings*).
- [138] L.J. Van-der-Pauw, Philips Resp. Rept. Vol. 13, 1 (1958).
- [139] K. Jackobs, K. Kreher, H. Neumann, K. Unger, in *Verbindungshalbleiter*, edited by K. Unger and H.G. Schneider, Akademische Verlagsgesellschaft GEEST & PORTIG K.-G., Leipzig 1986.
- [140] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, A Wiley-Interscience Publication, JOHN WILEY & SONS, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore 1992.
- [141] M.A. Olshansky, A.N. Goldstein, A.P. Alivasatos, J. Am. Chem. Soc. **112**, 9438 (1990).
- [142] V.N. Denisov, B.N. Martin, V.A. Karavanskii, Physics. Letters A **259**, 62 (1999).
- [143] S.W. da Silva, J.C. Galazerani, D.I. Lubyshev, P. Basmaji, J. Phys. Condens. Matter **10**, 9687 (1998).

- [144] A. Sarua, G. Gärtner, G. Irmer, J. Monecke, I.M. Tiginyanu, H.L. Hartnagel, in *Proceedings of PSST-2000*, March, 2000 Spain, (to be published in *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. **182**, No. 1 (2000).
- [145] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, D.M. Hembree, D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung, R. Mu, R.H. Magruder, *J. Appl. Phys.* **79**, 1876 (1996).
- [146] F. Bechstedt, R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (in *Physical Research*, vol. **5**), Akademie-Verlag Berlin, 1988.
- [147] R. Pottel, *Dielectric Properties , in Water, A comprehensive Treatise, edited by F. Franks Vol 3 Aqueous Solutions of simple Electrolytes*, Plenum Press, NewYork London, p. 401 (1973)

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich zuallererst meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Jochen Monecke danken für die freundliche Aufnahme in seinem Institut, für seine uneingeschränkte Unterstützung und Förderung meines Vorhabens, die die vorliegende Arbeit erst ermöglicht haben und zu ihrem erfolgreichen Abschluß entscheidend beitrugen. Ich danke ihm für viele interessante Einblicke in die theoretischen Aspekte meiner Arbeit, die ich in Rahmen seiner Vorlesung wie auch während ungezählter fruchtbarer Diskussionen erhielt. Seine steten Anregungen, sein persönliches Interesse und seine langjährigen fachlichen Erfahrungen haben meinen Eifer nie erlahmen lassen, das gesteckte Ziel schließlich zu erreichen. Darüber hinaus möchte ich ihn Dank sagen für seine Hilfe und große Geduld, mit denen er mir bei so einigen nicht fachlichen Problemen während meines Hierseins immer zur Seite stand.

Ich danke weiterhin meinem Betreuer Herrn Prof. I.M. Tiginyanu, dessen wissenschaftliche und organisatorische Aktivitäten sowie seine Betreuung meine Arbeit im Institut für Theoretische Physik der TU Bergakademie Freiberg trotz aller Probleme möglich machten. Ich danke ihm für die hervorragenden Proben, die nur dank seiner großen Erfahrungen und praktischen Kenntnisse hergestellt werden konnten und einen festen und guten Grundstein meiner Arbeit bildeten.

Für die Zusammenarbeit bei der Herstellung der Proben und bei der Ionenimplantation bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.L. Hartnagel aus dem Institut für Hochfrequenztechnik der TU Darmstadt und bei Herrn Prof. Dr. C. Schwab aus dem Laboratoire PHASE, UPR du CNRS Strasbourg (Frankreich).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Gert Irmer, der mich als mein Betreuer im Ramanlabor von der ersten Minute bis zum Einreichen dieser Arbeit sorgfältig begleitete und der mir bei allen Ramanmessungen immer unterstützend zur Seite stand. Seine außerordentlichen Erfahrungen und Ideen waren mir ständig eine große Hilfe und ein berufliches Vorbild. Ich bedanke mich bei ihm für die vielen Stunden heißer und fruchtbarer Diskussionen, für seine praktische Hilfe bei einigen Rechnungen und Auswertungen, aus denen ich viel lernen konnte sowie für die Vermittlung praktischer und beruflicher Kenntnisse in der Experimentalphysik.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Theoretische Physik sei für ihre freundliche Aufnahme, stete Unterstützung sowie das im Arbeitsverhältnis herrschende Familienklima recht herzlich gedankt, Herrn Dr. W. Cordts für den vermittelten Lebensoptimismus und die innige Beteiligung an meinem beruflichen und alltäglichen Leben in Deutschland sowie für die professionelle Unterstützung und stetige Hilfsbereitschaft bei allen Rechner- und Netzproblemen, Frau G. Naumann für ihre Hilfe bei allen organisatorischen und deutschsprachigen Fragen, Frau B. Ostermay für die Hilfe bei meinen ersten Schritten im Ramanlabor. Auch den Herren Dr. P. Verma und Dr. J. Kortus sei für die Diskussionen über physikalische Probleme und Aspekte moderner Physik gedankt.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank dem Mitarbeiter des IR-Labors, Herrn Dr. G. Gärtner sowie den Mitarbeitern des Hall-Labors, Herrn Prof. Dr. W. Siegel, Herrn Dr. G. Kühnel und Frau S. Siegel am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg für die Gelegenheit der FTIR- und Halleffekt-Messungen, die den Erfolg meiner Arbeit ergänzten, sowie für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Meinen recht herzlichen Dank sage ich allen Angehörigen des Graduiertenkollegs „Transportvorgänge in porösen Systemen der Verfahrens- und Geotechnik“ sowie seinem Leiter Herrn Prof. Dr. Bast für die vielseitige Hilfe bei allen organisatorischen und Alltagsproblemen sowie für die zusätzlichen Erfahrungen, die er mir aus anderen Gebieten, die poröse Systeme einschließend vermittelt hat. Besonders danke ich der Koordinatorin des Graduiertenkollegs, Frau Elke Bombach, für ihre Unterstützung meines Studiums und die schöne Zeit, die ich in Wochenschulen und gemeinsamen Exkursionen verbringen konnte.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung, die meine Promotion in Deutschland ermöglicht hat.

Ich danke auch Frau H. Monecke für die freundliche Hilfe, die sie mir beim Erlernen der deutschen Sprache zuteil werden ließ.

Hiermit sage meinen Eltern ein unendlich großes Dankeschön für ihre Rückenstärkung während meiner Arbeit fern der Heimat! Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Freunden und Bekannten, die mich während der Promotionszeit in verschiedenster Hinsicht unterstützt haben.