Dünne Siliziumschichten

für photovoltaische Anwendungen

hergestellt durch ein Ultraschall-Sprühverfahren

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl. Phys. Falko Seidel

geboren am 22.11.1983 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 07.08.2013

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich R. T. Zahn

Prof. Dr. Heinrich Lang

Tag der Verteidigung: 19.12.2014

Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Dr. h. c. Dietrich R. T. Zahn für die Ermöglichung und Betreuung dieser interessanten Forschungsaufgabe. Vielen Dank auch an Hans Freitag für geschickte Verhandlungen, welche die Finanzierung dieses Projektes ermöglichten. Spezieller Dank gilt Axel Fechner, Paul Riedel und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die kreative und tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der inerten Sprühanlage. Für die Hilfe bei der Durchführung von Experimenten ist besonders den Mitarbeitern der Halbleiterphysik zu danken. Insbesondere danke ich Dr. Iulia G. Toader für SEM-Messungen, Daniel Bülz für Probenpräparation und Alexander Villabona für AFM-Messungen. Weiterer Dank gilt Dr. Daniel Lehmann für DFT-Rechnungen und Philipp Schäfer für seine Unterstützung in der Python-Programmierung.

Ein großer Dank gilt den Arbeitsbereichen der chemischen Institute der TU Chemnitz (Prof. Dr. Heinrich Lang, Prof. Dr. Michael Mehring und Dr. Joachim Friedrich) und der TU Graz (Prof. Dr. Frank Uhlig), sowie der Print- und Medientechnik (Prof. Dr. Reinhard R. Baumann) für eine funktionierende kooperative Zusammenarbeit. In diesem Zusammenhang sind die beiden Namen Ronny Fritzsche und Benjamin Büchter zu nennen, welche zahlreiche Experimente und Synthesen in der Koordinationschemie zur weiteren Charakterisierung vorbereiteten. Im Bereich der anorganischen Chemie möchte ich Dunja Grimm für die Unterstützung bei der Probenpräparation sowie Dr. Roy Buschbeck und Dr. Alexander Jakob für die Koordination der Zusammenarbeit danken. Ich bedanke mich in der Print- und Medientechnik insbesondere bei Stephan Koth für die fachkundige Durchführung der HF-Behandlung von Si NP.

Außerdem danke ich den Professoren Dr. Michael Hietschold, Dr. Manfred Albrecht und Dr. Christian von Borczyskowski, für die Bereitstellung ergänzender experimenteller Methoden. Vielen Dank an Torsten Jagemann und Dr. Steffen Schulze für die Einweisung in die Elektronenmikroskopie. Des Weiteren danke ich Dr. Andreas Liebig für die Hilfestellung bei XRD-Messungen und Ines Trenkmann für die Unterstützung bei der Aufnahme von Absorptionsspektren.

Inhaltsverzeichnis

I Bibliographische Beschreibung
II Abkürzungsverzeichnis
III Abbildungsverzeichnis
IV Tabellenverzeichnis
1 Einleitung 1
2 Grundlagen 3
2.1 Dioden und Photodioden 3
2.1.1 Schottky-Dioden 3
2.1.1.1 Schottky-Kontakt oder Ohmscher Kontakt 3
2.1.1.2 Schottky-Barriere 3
2.1.1.3 Arbeitsweise der Schottky-Diode 5
2.1.1.4 Ladungstransport durch eine Schottky-Diode 6
2.1.2 Schottky-Photodioden 8
2.2 Solarzellen 9
2.2.1 Aufbau einer Solarzelle 10
2.2.2 Charakterisierung einer Solarzelle 10
2.3 Moderne Photovoltaik 12
2.4 Transparente leitfähige Oxide (TCO) 13
2.5 Ultraschalldüse und Sprühnebel 14
2.6 Blitzlampenbehandlung (FLA) 17
3 Methoden zur Charakterisierung 18
3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) 18
3.2 Lichtstreuung an Materie 20
3.2.1 Raman-Spektroskopie 20
3.2.1.1 Klassische Deutung des Raman-Effektes 21
3.2.1.2 Quantenmechanische Deutung des Raman-Effektes 22
3.2.1.3 Räumlich eingeschränkte Phononen 23
3.3 Änderung der Lichtpolarisation an Materie 26
3.3.1 Fresnel-Formeln 26
3.3.2 Jones-Formalismus 27
3.3.3 Spektroskopische Ellipsometrie (SE) 27
3.4 Röntgenbeugung (XRD) 29
3.4.1 Kalibrierung des Einfallswinkels 31
3.4.2 Kristallitgröße 31
3.5 Elektronenmikroskopie (EM) 31
3.5.1 Transmissionselektronmikroskopie (TEM) 32
3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM und EDX) 33
3.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM) 34
4 Experimentelles 37
4.1 Prozessaufbauten 37
4.2 Messgeräte 39
4.3 Probenherstellung 40

4.3.1 Lösungen und Dispersionen 41
4.3.2 Sprühlack 41
4.3.3 Substratreinigung 42
4.3.4 Drop- und Spraycoating 42
4.3.4.1 Dropcoating und Rohrofenprozess 43
4.3.4.2 Sprühen und Blitzlampenbehandlung 43
4.4 Infrarotspektroskopie 46
4.4.1 DRIFT-Spektroskopie an Silizium-Nanopartikeln im MIR 47
4.4.2 DRIFT-Spektroskopie an Silizium-Precursoren im MIR 48
4.4.3 Transmissions- und Reflexionsspektroskopie an Si-Schichten im FIR 49
4.5 Lichtstreuung 49
4.5.1 Mie-Streuung an Silizium-Nanopartikeln 49
4.5.2 Raman-Streuung an Silizium-Precursoren und –Schichten 50
4.6 AFM an Silizium-Schichten 51
4.7 Elektronenmikroskopie 51
4.7.1 SEM und EDX an Silizium-Schichten und –Folien 52
4.7.2 TEM an Silizium-Nanopartikeln und –Folien 53
4.8 XRD an Silizium-Folien 54
4.9 Elektrische Messungen an Silizium-Schichten und –Folien 55
5 Ergebnisse und Diskussion 56
5.1 Silizium-Nanopartikel als Pulver 56
5.1.1 Dispersionen von Silizium-Nanopartikeln 56
5.1.2 Oxidationsgrad von Silizium-Nanopartikeln 58
5.1.3 Verteilung von Silizium-Nanopartikeln in getrocknetem Ethanol 61
5.2 Gesprühte Silizium-Nanopartikel 64
5.2.1 Ellipsmetrie als In-Line Prozessmethode im Spraycoating 64
5.2.2 Oberflächenrauheit von Schichten von Silizium-Nanopartikeln 66
5.2.3 Effekt des FLA auf Schichten von Silizium-Nanopartikeln 69
5.2.4 Simulationen zum Phonon-Confinement 74
5.3 Organosilizium als Silizium-Precursoren 80
5.3.1 Vorversuche: Zersetzung von Phenylsilanen im Rohrofen 80
5.3.2 Photothermische Zersetzung von Monosilanen durch FLA 82
5.4 Monosilane als Haftmittel zwischen Silizium-Nanopartikeln 89
5.4.1 Bestandteile des verwendeten Lacks 90
5.4.2 Filme hergestellt von Si-Nanopartikeln gemischt mit Si-Precursor 92
5.4.3 Folien hergestellt von Si-Nanopartikeln gemischt mit Si-Precursor 106
5.5 Realisierung von Diodenstrukturen 120
6 Zusammenfassung 124
Literaturverzeichnis
Anhang

Dipl. Phys. Falko Seidel

Dünne Siliziumschichten für photovoltaische Anwendungen hergestellt durch ein Ultraschall-Sprühverfahren.

Dissertation, Technische Universität Chemnitz
125 Seiten, 106 Abbildungen, 39 Tabellen, 182 Literaturverweise, 96 Gleichungen

Kurzzusammenfassung:

Der hauptsächliche Bestandteil dieser Arbeit ist die Entwicklung einer kostengünstigen Methode zur Produktion von auf Silizium basierenden Dünnschicht-Solarzellen durch Sprühbeschichtung. Hier wird untersucht inwiefern sich diese Methode für die Herstellung großflächiger photovoltaische Anlagen eignet. Als Grundsubstanz für entsprechende Lacke werden Mischungen aus Organosilizium und nanokristallines Silizium verwendet. Eine Idee ist das Verwenden von Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen als Si-Precursor (Cyclo-, Poly-, Oligo- und Monosilane). In jedem Fall, Organosilizium und Silizium- Nanopartikel, ist eine Umwandlung durch äußere Energiezufuhr nötig, um die Precursor-Substanz in photovoltaisch nutzbares Silizium umzuwandeln. Die Versuchsreihen werden mithilfe photothermischer Umwandlung (FLA-„*flash lamp annealing*“, einige 1 J/cm² bei Pulslängen von einigen 100 µs) unter N_2-Atmosphäre durchgeführt. Zur Bereitstellung eines auf Laborgröße skalierten Produktionsprozesses wurden ein Spraycoater, eine Heizplatte, ein Blitzlampensystem und ein In-Line Ellipsometer in einem Aufbau innerhalb einer Glovebox unter N_2-Atmosphäre kombiniert. Die Gewinnung von Proben und deren Charakterisierung fand in enger Zusammenarbeit mit den beiden Arbeitsgruppen der anorganischen Chemie und der Koordinationschemie an der TU-Chemnitz statt.

Die eingesetzten Charakterisierungsmethoden sind Raman-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenbeugung, energiedispersive Röntgenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und elektrische Charakterisierung wie die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien und Widerstandsmessung per Vierpunktkontaktierung.

Schlagwörter (engl.):
Solar cells, Photovoltaic, Silicon, Nanoparticle, Organosilicon, Silane, Zincoxide, Precursor, Spray coating, Printing, Flash lamp annealing, Inert glove box, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Scanning electron microscopy, Energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray-diffraction, Transmission electron microscopy, Atomic force microscopy, Spectroscopic ellipsometry, Reflection anisotropy spectroscopy, in-situ, in-line

Abkürzungsverzeichnis

FLA	-	Flash-Lamp-Annealing (dt.: Blitzlampenerhitzung)
TCO	-	Transparent-Conductive-Oxide (dt.: transparentes leitfähiges Oxid)
PV	-	Photovoltaik
FTIRS	-	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
ATR	-	Abgeschwächte Totalreflexion
DRIFTS -	-	Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
PL	-	Photolumineszenz
RT	-	Raumtemperatur
SE	-	Spektroskopische Ellipsometrie
VASE	-	Variable-Angle-Spectroscopic-Ellipsometry (dt.: SE mit variablem Einfallswinkel)
RAS	-	Reflexionsanisotropie-Spektroskopie
XRD	-	X-Rax-Diffraction (dt.: Röntgenbeugung)
TEM	-	Transmission-Electron-Microscopy (dt.: Transmissionselektronenmikroskopie)
SEM	-	Scanning-Electron-Mikroscopy (dt.: REM für Rasterelektronenmikroskopie)
STEM	-	Scanning-Transmission-Electron-Microscopy (dt.: Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
REM	-	Reflection-Electron-Microscopy (dt.: Reflexionselektronenmikroskopie)
EDX	-	Energy-Dispersive-X-Ray (dt.: energiedispersive Röntgenstrahlung)
AFM	-	Atomic-Force-Microscopy (dt.: Rasterkraftmikroskopie)
KPFM	-	Kelvin-Probe-Force-Microscopy (dt.: Kelvinsondenkraftmikroskopie)
CAFM	-	Current-Sensing-Atomic-Force-Microscopy (dt.: Stromspannungskraftmikroskopie)
TERS	-	Tip-Enhanced-Raman-Spectroscopy (dt.: Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie)
MFM	-	Magnetic-Force Microscopy (dt.: Magnetkraftmikroskopie)
MWL	-	Multiwellenlängenerweiterung
Mono	-	Monochromator
NA	-	NanoAmor
W	-	Wiggers
JSSi	-	Joint Solar Silicon
SZ	-	Sprühzyklus
MIR	-	Mitttelinfrarot
FIR	-	Ferininfrarot
NIR	-	Nahinfrarot
UV	-	Ultraviolett
RO	-	Rohrofen
RMS	-	Root-Mean-Square (dt.: Wurzel des mittleren Abstandsquadrates).
RCF	-	Richter-Fauchet-Campbell
DFT	-	Density-Functional-Theory (dt.: Dichtefunktionaltheorie)

Chemische Verbindungen

Si NP	-	Siliziumnanopartikel
$Zn(acac)_2$	-	Zinc(II)-acetylacetonat
$Zn(meea)_2$	-	Zinc(II)-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetat
PEGME	-	poly (ethylen glycol) methyl ether
c-5-2-Ph	-	Cyclopenta-Di-Phenylsilan, $c(PhSiPh)_5$
Ph-n	-	Poly-Phenylsilan, $(HSiPh)_n$
2-Ph	-	Di-Phenylsilan, $H_2Si(Ph)_2$
2-Bzl	-	Di-Benzylsilan, $H_2Si(Bzl)_2$
2-NMP	-	Di-N-Methylpyrrolsilan, $H_2Si(NMP)_2$
BiPh	-	Bis-Phenyldisilan, $H_3Si(BiPh)SiH_3$
2-Cp*	-	Di-Pentamethylcyclopentadienylsilan, $H_2Si(Cp^*)_2$
TMOS	-	Tetramethoxysilan, $Si(MeO)_4$
$(Bzl)Si(MeO)_3$	-	Trimethoxybezylsilan
THF	-	Tetrahydrofuran
KBr	-	Kaliumbromid
HF	-	Flurwasserstoff (oder auch Flusssäure)

Physikalische Größen:

E_∞	-	Vakuumenergie (oder Vakuumniveau)
E_C	-	Leitungsbandenergie
E_F	-	Fermienergie (oder Ferminiveau)
E_V	-	Valenzbandenergie
E_g	-	Energiebandlücke
q	-	Elementarladung
ϕ	-	elektrisches Potential (allgemein)
$q\phi_{out}$	-	Austrittsarbeit (allgemein)
$q\phi_m$	-	Austrittsarbeite eines Metalls
$q\phi_{HL}$	-	Austrittsarbeite eines Halbleiters (gemessen zum Ferminiveau)
$q\phi_i$	-	Inonisationsarbeit eines Halbleiters
$q\phi_a = q\chi$	-	Elektronenaffinität
$q\phi_{bi}$	-	Built-in-Energie
$q\phi_{Bn0}$	-	Schottky-Barriere
$q\Delta\phi$	-	Image-Force-Lowering-Energie
$q\phi_{Bn}$	-	effektive Schottky-Barriere
k_B	-	Boltzmann-Konstante
T	-	Temperatur
U	-	elektrische Spannung
I	-	elektrischer Gesamtstrom (a)
I_{TE}	-	elektrischer Teilstrom der thermoionischer Emission (a)
I_D	-	elektrischer Teilstrom der Diffusion (a)
I_R	-	elektrischer Teilstrom der Rekombination (a)
I_P	-	elektrischer Teilstrom der Tunnelprozesse
n_{id}	-	Idealitätsfaktor einer Diode
h	-	Planck-Konstante
ν	-	Frequenz in Hz
$d_{1/e}$	-	optische Eindringtiefe
I_{Ph}	-	Photostrom
I_D	-	elektrischer Teilstrom durch eine Diode
R_{sh}	-	*Shunt*-Widerstand
R	-	Reihenwiderstand
U_{ext}	-	externe elektrische Spannung

(a) auftretende Indizierung mit „S“ weißt auf Sättigungsströme hin.

Abschnitt 2.1

P_{max}	-	maximale Leistung (Arbeitspunkt) einer Solarzelle
I_{SC}	-	Kurzschlussstrom einer Solarzelle
U_{OC}	-	Leerlaufspannung einer Solarzelle
FF	-	Füllfaktor einer Solarzelle
P_{Ph}	-	Strahlungsleistung
ϕ_{Ph}	-	Photonenstrom

η_{Ph}	-	Effizienz bzw. Wirkungsgrad einer Solarzelle
A_{Ph}	-	wirksame bestrahlte Fläche einer Solarzelle
S_0	-	Solarkonstante der Erde
AM	-	Air-Mass

Abschnitt 2.2

σ	-	Oberflächenspannung
ρ	-	Massendichte
κ_l	-	Kompressibilität
η	-	Viskosität
f_0	-	Frequenz einer Ultraschalldüse
a	-	Amplitude einer Ultraschalldüse (b) (oder Gitterkonstante)
Q	-	Durchflussrate (b)
v	-	Schallgeschwindigkeit
λ_L	-	Wellenlänge einer stehenden Oberflächenwelle
G	-	Korrelationsfaktor
D_L	-	Tröpfchendurchmesser
We	-	Weber-Zahl
Oh	-	Ohnesorge-Zahl
I_N	-	Intensitätszahl
I_P	-	Intensität der Ultraschallschwingung
P_{nozzle}	-	Leistung der Ultraschallschwingung
A_{nozzle}	-	Querschnittsfläche einer Düse
D_{nozzle}	-	Durchmesser einer Düse

(b) auftretende Indizierung mit „crit“ weißt auf kritische Parameter hin.

Abschnitt 2.5

C_i	-	ite Kapazität
L_i	-	ite Induktivität

Abschnitt 2.6

$\hat{I}$	-	gemessene Intensität einer Infrarotmessung
ν	-	Wellenzahl in 1/cm
R	-	Betragsquadrat des Refexionskoeffizienten
c_{mol}	-	molare Konzentration
d	-	durchleuchtete Dicke
a_{LB}	-	Absorptionskoeffizient nach Lambert-Beer
a_{KM}	-	Absorbtionskoeffizient nach Kubelka-Munk
R_∞	-	Refexionskoeffzient für infinite Schichtdicke

Abschnitt 3.1

E_i	-	Energie eines einfallenden Photons
E_s	-	Energie eines gestreuten Photons
$\hbar$	-	Planck-Konstante dividiert durch 2π
ω	-	Kreisfrequenz in 2π/s
λ	-	Wellenlänge
q	-	reziproker Gittervektor
$\Delta\nu$	-	Raman-Verschiebung
$\tilde{\varepsilon}_r$	-	dielektrische relative Permeabilität

ε_0	-	Permittivität des Vakuums
$\underline{P}$	-	Dipolvektor
α	-	elektrische Polarisierbarkeit
$\underline{E}_{ext}$	-	externes elektrisches Feld
$\underline{E}_0$	-	Amplitude eines elektrischen Feldes
t	-	Time
$\underline{x}$	-	Auslenkung einer Gitterschwingung
$\underline{x}_0$	-	Amplitude einer Gitterschwingung
Ω	-	Frequenz einer Gitterschwingung
$\Omega'(q)$	-	Phononen-Dispersion (bzw. Resonanzfrequenz einer Gitterschwingung)
$\|0\rangle$	-	Grundzustand
$\|1\rangle$	-	erster vibronischer Zustand
$\|e\rangle$	-	angeregter Zustand
c_n	-	Lichtgeschwindigkeit im Medium
Q	-	reziproker Gittervektor der Gitterkonstante
q_0	-	reziproker Gittervektor eines Ein-Phononprozess
r	-	Ortskoordinate
$u(q_0, r)$	-	Bloch-Funktion
$\phi(q_0, r)$	-	quantenmechanische Wellenfunktion eines Phonons
$w(r, D)$	-	Formfunktion eines Partikels im Ortsraum
$C(q)$	-	Formfunktion eines Partikels im Fourier-Raum
$L[\Omega, \Omega'(q)]$	-	Lorentz-Oszillator einer Gitterschwingung
γ_τ	-	Dämpfung einer Gitterschwingung (bzw. reziproke Lebensdauer)
τ	-	Lebensdauer einer Gitterschwingung

Abschnitt 3.2

$\tilde{r}$	-	effektiver Reflexionskoeffizient (c)
$\tilde{t}$	-	effektiver Transmissionskoeffizient (c)
$\tilde{a}$	-	Ausbreitungskoeffizient
$\tilde{r}_{ij}$	-	Reflektionskoeffizient an der Grenzfläche zwischen Medium „i“ und „j“ (c)
$\tilde{t}_{ij}$	-	Transmissionskoeffizient an der Grenzfläche zwischen Medium „i“ und „j“ (c)
ϕ_i	-	Einfallswinkel im Medium „i“
$\tilde{n}_i$	-	Komplexe Brechzahl im Medium „i“
n_i	-	Brechnungsindex im Medium „i“
κ_i	-	Extinktionskoeffizient im Medium „i“
$\underline{J}$	-	Jones-Vektor (c, d)
$\underline{E}_{in}$	-	Einlaufendes elektrisches Feld
$\underline{E}_{out}$	-	Auslaufendes elektrisches Feld
A	-	Jones-Matrix des Analysators
R	-	Jones-matrix der Probe
K	-	Jones-Matrix des Kompensators
PEM	-	Jones-Matrix des Photoelastischern Modulators
P	-	Jones-Matrix des Polarisators
α	-	Analysatorwinkel gegenüber der senkrechten Polarisation
β	-	Kompensatorwinkel gegenüber der senkrechten Polarisation

γ	-	Polarisatorwinkel gegenüber der senkrechten Polarisation
$\tilde{\rho}$	-	komplexe Messgröße der Ellipsometrie
I_{out}	-	Intensität am Detektor
I_{DC}	-	konstantes Intensitätssignal
I_{AC}	-	zeitlich modelliertes Intensitätssignal
$\langle\tilde{\varepsilon}_r\rangle$	-	effektive dielektrische Funktion
A_n	-	Cauchy-Parameter nullter Ordnung
B_n	-	Cauchy-Parameter erster Ordnung
C_n	-	Cauchy-Parameter zweiter Ordnung

(c) auftretende Indizierung mit „s“ bzw. „p“ steht für senkrechte bzw. parallele Polarisation.
(d) auftretende Indizierung mit „RC“ bzw. „LC“ steht für rechts zirkulare bzw. links zirkulare Polarisation

Abschnitt 3.3

α	-	Einfallswinkel gemessen zum Lot
θ	-	Einfallswinkel gemessen zur Probenebene
δ	-	Phasenverschiebung zwischen zwei reflektierten Wellen
d	-	Abstand zweier benachbarter Netzebenen
n	-	Beugungsordnung
$FWHM$	-	Full-Width-Half-Maximum (d.h. Reflexbreite auf halber Höhe) (e)
K	-	Formfaktor

(e) auftretende Indizierung mit „L“ bzw. „G“ steht für Lorentz bzw. Gauß

Abschnitt 3.4

HV	-	elektrische Beschleunigungsspannung
λ_e	-	De-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons
p	-	relativistischer Impuls eines Elektrons
m_e	-	Ruhemasse eines Elektrons
c	-	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
R_{el}	-	Eindringtiefe eines Elektrons
Z	-	Ordnungszahl
M	-	Molare Masse
E_{kin}	-	kinetische Energie eines Elektrons

Abschnitt 3.5

$V(z)$	-	Lennard-Jones-Potential einer Probenoberfläche
z	-	Abstand einer Masse gemessen von der Probenoberfläche
z_m	-	Position des Potentialminimums
V_0	-	Potentialminimum
m_T	-	Masse einer AFM-Spitze inclusive „*Cantilever*“
K	-	Federkonstante
ω_{res}	-	Resonanzkreisfrequenz in 2π/s
ω_T	-	äußere Anregungskreisfrequenz einer AFM-Spitze in 2π/s
Q_C	-	Qualitätsfaktor einer AFM-Spitze
F_0	-	Amplitude der Kraft einer äußeren Anregung

Abschnitt 3.6

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Energieband Verteilung einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche: Metall und Halbleiter in getrennten Systemen a), nach Verringerung des Abstands b) und bei Kontaktierung c) Die Darstellung entspricht der eines n-Halbleiters mit einer Austrittsarbeit kleiner als der des Metalls. Darstellung nach Ref. [G3] (Seite 135).

Abb. 2 Energiebandverteilung eines Schottky-Kontakt im thermischen Gleichgewicht ($U = 0$), nach dem Anlegen einer Spannung in Durchlass- ($U > 0$) und Sperrrichtung ($U < 0$). Darstellung für einen n-leitenden Halbleiter nach Ref. [G3] (Seite 149).

Abb. 3 Vergleich von theoretischer Betrachtung (Thermoionischer Emission + Diffusion + Rekombination) mit der empirischen Form unter Annahme eines Idealitätsfaktors von $n_{id} = 1{,}77$.

Abb. 4 Darstellung einer möglichen Schottky-Diodenstruktur.

Abb. 5 Schematische Darstellung der energetischen Anregung eines Elektrons durch ein Photon über die Schottky-Barriere (1) und von Valenzband zu Leitungsband (2). Darstellung nach Ref. [G3] (Seite 177).

Abb. 6 Ersatzschaltbild einer Photodiode mit *Shunt*-Widerstand (R_{Sh}) und Serienwiderstand (R) unter externer Spannung (U_{ext}).

Abb. 7 Optimierung einer p-n-Solarzelle für eine p-n-Photodiode a), die Optimierung der Dotierung und Schichtdicken b) und eine p-n-Solarzelle mit TCO-Vorderkontakt c).

Abb. 8 I-U-Kennlinie einer Photodiode bzw. Solarzelle ohne und mit Beleuchtung a) und Auswertung kritischer Punkte b).

Abb. 9 Maximal erreichte Effizienzen von Solarzellen unterschiedlicher Typen nach Ref. [G17].

Abb. 10 ZnO-Precursor mit der Handels-Bezeichnung $Zn(acac)_2$ von Sigma-Aldrich Chemie GmbH a) und am Lehrstuhl für anorganischer Chemie der TU-Chemnitz von *Stefan Möckel* synthetisierter Struktur $Zn(meea)_2$ b). $Zn(acac)_2$ ist ein weißes Pulver und $Zn(meea)_2$ eine farblose zähe Flüssigkeit.

Abb. 11 ZnO(PEGME) Nanopartikel (stabilisierte Kolloide).

Abb. 12 Prinzipskizze der Ultraschallsprühtechnik nach Ref. [G26]. Das Foto stellt den Zerstäubungsprozess mit ausgeschaltetem Gasstrom dar. Es wurde von *Ronny Fritzsche* zur Verfügung gestellt.

Abb. 13 Mögliche FLA-Schaltungen nach Ref. [G33] mit variablem Kondensator und variabler Spule. Die allgemeine Schaltung a) wird in der Regel mit diskreten Bauelementen b) realisiert.

Abb. 14 Schemaskizze eines Lampengehäuses nach Ref. [G33, G38]. Die Lampen sind zylindrisch geformt.

Abb. 15 Prinzipskizze: Michelson-Interferometer.

Abb. 16 Vereinfachter Aufbau des Bruker Vertex80v-Spektrometers nach Ref. [M3]. (BMS ist engl. für „*Beam Splitter*“ und APT ist engl. für „*Aperture*“).

Abb. 17 Simulierte elastische Lichtstreuung hervorgerufen durch unterschiedlich große Silizium Partikel ($x = 2\pi\, r_{Particle} / \lambda$) in Ethanol bei einer Wellenlänge von $\lambda = 514{,}5\ \mathrm{nm}$. Simulation mit MiePlot v4.3 [M11].

Abb. 18 Phononendispersion eines tetragonalen Siliziumkristalls, gezeigt sind drei wesentliche Kristallrichtungen; akustische Phononen beginnen bei $\Delta\nu_{APh}(q=0)=0$ und optische Phononen bei $\Delta\nu_{OPh}(q=0)=520\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die eingezeichneten Linien deuten den Verlauf der Dispersionsrelation an. [M13]

Abb. 19 Schematische Darstellung der für den Raman-Effekt relevanten Energieniveaus: Grundzustand $|0\rangle$, erster vibronischer Zustand $|1\rangle$ und angeregter Zustand $|e\rangle$.

Abb. 20 Exemplarische Raman-Spektren von a-Si, nc-Si und c-Si.

Abb. 21 Optischer Pfad eines Ellipsometers nach a).

Abb. 22 Beugungschema einer Wellen an einem zweidimensionalem Gitter. Winkelmessungen sind historisch konventionell gewählt.

Abb. 23 Einheitszelle eines tetraedrischen Siliziumkristalls nach Ref. [M33].

Abb. 24 Skizzierter Messaufbau eines Röntgendiffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie. Beim kalibrierten Diffraktometer gilt $\phi_{XRD}=\theta$.

Abb. 25 Prinzipieller Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop.

Abb. 26 Prinzipieller Strahlengang im Rasterelektronenmikroskop.

Abb. 27 Darstellung der im SEM auftretenden Emissions- und Streuprozesse.

Abb. 28 Lennard-Jones-(12-6)-Potential und die daraus resultierende konservative Kraft. Die gestrichelten Kurven beschreiben die harmonische Näherung bzw. das Hook-Gesetz.

Abb. 29 Blockdiagramm eines gewöhnlichen AFMs.

Abb. 30 Foto der „ExactaCoat Inert“ Anlage mit Blitzlampe und Ellipsometer.

Abb. 31 Rocking-Kurve, Kalibrierung des Einfallswinkels mithilfe eines LiF-Einkristalls; die verwendete Schrittweite des Einfallswinkel ist $0{,}01\,°$.

Abb. 32 Pulverhaufen verschiedener Chargen von Si NP. Die Bilddiagonale beträgt in jedem Fall etwa $5\ \mathrm{cm}$. Die Farben der Rahmen werden in folgenden Abbildungen weiter verwendet.

Abb. 33 Si NP dispergiert in getrocknetem Ethanol (>99 %) in einer Konzentration von $5{,}0\ \mathrm{g/l}$.

Abb. 34 DRIFTS: Si NP unterschiedlicher Herkunft in KBr ($m_{Si}/m_{KBr}=10^{-3}$), Spektren mit Untergrund a) und Auswertung nach Kubelka-Munk b). Der Untergrund (gepunktete Linie) wurde vor der Umrechnung in A/S abgezogen.

Abb. 35 DRIFTS: Si NP (W, Ø 40 nm) und Si NP (JSSi Ø 8 nm), Auswertung nach Kubelka-Munk a), c) und Zeitverhalten der integralen Absorptionen b), d).

Abb. 36 DRIFTS: Zeitverlauf der aus der integralen Absorption berechneten Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff für die Si NP 40W a) und 8JSSi b). Der Fit verläuft nach Gl. (67).

Abb. 37 Mie-Streuung: Si NP unterschiedlicher Herkunft; die gemessene Extinktion ist über der Wellenlänge a) und zur Unterscheidung von Rayleigh- und Mie-Streuung doppellogarithmisch über der Photonenenergie dargestellt b).

Abb. 38 MiePlot: Eingabe der Parameter unter Annahme einer Log-Normalverteilung mit z.B. 45 % (rot) der Partikelgröße ($r=15\ \mathrm{nm}$) als Standardabweichung.

Abb. 39 Simulation von Mie-Streuung: Verschiedene Größen von Si NP in Ethanol; es sind Variationen der mittleren Partikelgröße a) und der Größenverteilung b) zu sehen; die Normierung der gemessenen Spektren wurde bei der Intensität bei $\lambda = 300\ \mathrm{nm}$ gewählt.

Abb. 40 In-situ Ellipsometrie: effektive dielektrische Funktion von Schichten gesprüht von Si NP 6W a), c) und 40W b) und 8JSSi d). Die Sprührate wurde auf $Q = 0{,}05\ \mathrm{ml/min}$ konstant gehalten. Eine Blase unterbrach den Sprühprozess im 15ten SZ (s. grüne Markierung a).

Abb. 41 In-situ Ellipsometrie: Interferenzverschiebung aufgrund der wachsenden Schichtdicke gesprühter Si NP a) und Bezeichnung der dafür betrachteten kritischen Energiepositionen b).

Abb. 42 AFM: Schema zur Beschreibung der Untergrundkorrektur. Die roten Bereiche entsprechen der Maskierung (siehe Text).

Abb. 43 AFM: gesprühte Schichten ($Q = 0{,}25\ \mathrm{ml/min}$) von Si NP (W, Ø 40 nm) auf Mo[$(55 \pm 5)\ \mathrm{nm}$]/Glas($\approx 1\ \mathrm{mm}$). Der eingezeichnete Maßstab entspricht immer 5 µm.

Abb. 44 AFM: Histogramme a) und zugehöriger RMS-Wert b) der gesprühten Schichten von Si NP (W, Ø 40 nm). Die gepunktete Linie (in b) ist kein Model und zeigt nur den Trend. Der RMS („*Root Mean Square*“) wurde ohne Substrat (Maskierung) ermittelt.

Abb. 45 Raman-Spektroskopie: Schichten von Si NP auf Mo-Blechen hergestellt nach verschiedenen Verfahren ($\lambda_L = 514{,}0\ \mathrm{nm}$).

Abb. 46 Raman-Spektroskopie: Ergebnisse der charakteristischen drei Parameter Maximum a), Asymmetrie c) und Lorentzbreite d); Beschreibung der Fitparameter einer asymmetrischen Lorentz-Kurve nach Gl. (69) b). Für den Fit wurde ein linearer Untergrund zwischen $510...530\ \mathrm{cm}^{-1}$ abgezogen. Die grau hinterlegten Bereiche stellen den experimentellen Fehler in Maximum und Lorentzbreite der c-Si Raman-Bande dar.

Abb. 47 Raman-Spektroskopie: Spektrale Breiten abhängig von der Wellenlänge a) und Position der Si-Bande gemessen mit $\lambda_L = 647{,}1\ \mathrm{nm}$ b). Gefittet wurden die Rayleigh-Streuung bzw. die Neon-Linie. Die Lorentzbreite stammt aus einem Voigt-Fit. Die Spaltbreite war $300\ \mu\mathrm{m}$ a) bzw. $150\ \mu\mathrm{m}$ b). Als hyperbolischer Fit wurde $f = [(845 \pm 2)\ \mathrm{nm}/\lambda_L]^{2.29 \pm 0.06}$ angenommen.

Abb. 48 SEM: Schichten von Si NP auf Mo-Blech ($200\ \mu\mathrm{m}$) hergestellt nach verschiedenen Verfahren.

Abb. 49 SEM: Si NP (W, Ø 6 nm & JSSi, Ø 8 nm) auf Mo-Blech unter kleinerer Vergrößerung; Bereiche in weißen Rechtecken s. Abbildung 48.

Abb. 50 RCF-Modellierung: Dispersionsrelation von Phononen im Siliziumkristall gefittet mit einer geraden Fourier-Reihen. Die senkrecht gestrichelte Linie zeigt die Grenze der Brillouin-Zone. Die experimentellen Daten stammen aus Ref. [M13].

Abb. 51 RCF-Modellierung: Gemittelte Dispersionskurven von TO-Phononen a) und LO-Phonoen b) in Silizium.

Abb. 52 RCF-Modellierung: Ergebnisse basierend auf drei verschiedenen Formfunktionen: Gauß a), scharfer Partikel b), rauer Partikel c).

Abb. 53 RCF-Modellierung: Charakteristische Parameter der Position des Maximum p a), der Breite w b) und der Asymmetrie E c) im Kontext simulierter Raman-Spektren an sphärischen Si NP verschiedener Größe. Die Breite stammt immer von der Struktur um $520\ cm^{-1}$. Der dargestellte Fit ist ein empirischer Formalismus aus Gl. (81).

Abb. 54 RCF-Modellierung: Vergleich von Simulation und Raman-Messung für Si NP 6W a) und 8JSSi b). In der Fit-Region c) wurde ein linearer Untergrund (BG-„Backgrund“) angenommen und abgezogen. Angewandt wurde die Gauß-Approximation.

Abb. 55 Raman-Spektroskopie: Phenylsilane auf Wolframsubstraten. Die Zuordnung kann in Tabelle 31 nachvollzogen werden.

Abb. 56 SEM/EDX: Ph-n auf Aluminiumfolie nach dem Rohrofenprozess (ca. $750\ °C$, Argonatmösphäre). Die PL wurde mit einer Gaußfunktion gefittet und zuvor abgezogen.

Abb. 57 SEM/EDX: „c-5-2-Ph“ auf Aluminiumfolie nach dem Rohrofenprozess (ca. $750\ °C$, Argonatmösphäre).

Abb. 58 SEM/EDX: „Ph-n“ auf Aluminium nach dem Rohrofenprozess (ca. $750\ °C$, Argonatmosphäre).

Abb. 59 DFT: Si-C-Bindungsenergien und -längen verschiedener einfach substituierter Monosilane. „BiPh“ hat pro Si-C-Bindung vergleichbare Werte wie „Ph“.

Abb. 60 DRIFTS: Monosilane. Die Zuordnung der IR-Absorptionsbanden kann in Tabelle 31 nachvollzogen werden.

Abb. 61 Raman-Spektroskopie: drei wichtige Monosilane „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“ einmal normiert auf die höchste Bande a) und auf Leistung und Integrationszeit b). Die Zuordnung der Raman-Banden kann in Tabelle 29 nachvollzogen werden.

Abb. 62 SEM/EDX: Ergebnisse nach der FLA-Behandlung von „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“. Der Farbcode ist Zyan für Molybdän, Rot für Kohlenstoff, Blau für Sauerstoff und Grün für Silizium. Die Pfeile zeigen die Bereiche mit höchstem Anteil an Siliziumoxid (1) bzw. Kohlenstoff (2) an.

Abb. 63 Raman-Spektroskopie: Ergebnisse nach der FLA-Behandlung von „2-Bzl“ a) und „2-NMP“ b) auf Mo/Glas. Die Verbindung mit der Bezeichnung „BiPh“ zeigte in jedem Fall starke Photolumineszenz und wurde daher nicht weiter mit Raman-Spektroskopie untersucht.

Abb. 64 Raman-Spektroskopie: Zuordnung der Banden a) und Laser-induzierte Oxidation des Mo-Substrates b). In Tabelle 32 sind die Zuordnungen aufgelistet.

Abb. 65 SEM: Benetzungsverhalten des Precursors „2-Bzl“.

Abb. 66 Idealisierte Prinzipskizze der Mischung von Si NP mit Organosilizium am Beispiel des „*Benchmark*“-Lacks.

Abb. 67 DRIFTS: Mischung aus Si NP und Organosilizium normiert auf die CH-Bande ($\sim 2900\ cm^{-1}$). Es sind dargestellt die die Einzelmessungen a) und das arithmetische Mittel der Spektren von „2-NMP“ und TMOS b).

Abb. 68 DRIFTS: Zuordnung der Raman-Banden der „*Benchmark*“-Lösung. Die beiden Moden von OSiO sind in Ref. [D25] mit TO ($1085\ cm^{-1}$), LO ($1212\ cm^{-1}$) am Beispiel eines TMOS-SiO_2-Gelglas bei 120℃ beschrieben.

Abb. 69 SEM: Skalierung der Schichtdicke durch erhöhen der Anzahl von SZ am Beispiel von Si NP 40NA.

Abb. 70 SEM: Homogeneres Sprühbild und erhöhter Anteil verschmolzener Si NP nach Verwendung der „*Benchmark*“-Lack (TMOS) verglichen mit Schichten gesprüht von reinen Si NP-Dispersionen. Gesprüht wurde auf Mo-Blech ($200\ \mu m$) und anschließend eine FLA-Behandlung durchgeführt.

Abb. 71 Raman-Spektroskopie: Proben gesprüht von reinen Si NP-Dispersionen a) im Vergleich zu denen gesprüht von der „*Benchmark*“-Lack b).

Abb. 72 I-U-Kennlinie: 20mal gesprühte Schichten vor und nach der FLA-Behandlung.

Abb. 73 Ersatzschaltbild a) für die Probenstruktur b). Unverschmolzene Partikel sind rot umrandet dargestellt c).

Abb. 74 I-U-Kennlinie: Kurzschlussströme der gemessenen Hysterese treten nur bei der Probe „1-20“ auf.

Abb. 75 Simulation der I-U-Kennlinie: Simulation #3 liegt am nächsten an den experimentellen Ergebnissen von Probe „1-20“.

Abb. 76 Optische Mikroskopie: *Benchmark*-Proben „0-10“ (links), „1-10“ (Mitte) und „5-10“ (rechts).

Abb. 77 SEM: Einfluss der Energiedichte auf die Probenoberfläche. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 78 SEM: Einfluss der Leistungsdichte auf die Probenoberfläche. Dargestellt sind ausgewählte Ergebnisse mit geringster Abweichung des Verhältnisses w/τ. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 79 SEM: Einfluss des Vakuums ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) während der FLA-Behandlung unter Normaldruck (oben) und Vakuum (unten) auf die Probenoberfläche. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 80 SEM: Exemplarische Beschreibung der Auswertung eines Bildes. Vorgehensweise von a) über b) nach c): Zählen der Objekte a), Bildbearbeitung und Reduzierung auf zwei Farben b), Auswertung des Histogramms c).

Abb. 81 SEM: Mittler Durchmesser verschmolzener Körner nach der FLA-Behandlung. Dargestellt über der Energiedichte a) und der Flächenleistungsdichte b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$. Die Proben wurden alle im Vakuum bei $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar geblitzt und mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 82 SEM: Fast vollständiges Verschmelzen von Si NP lässt das Mo-Substrat sichtbar werden. Gezeigt für derzeit maximale Energiedichte $13{,}89\ \mathrm{J/cm^2}$ mit $\tau = 2{,}5$ ms a) und $\tau = 3{,}6$ ms b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$. Beide Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert und im Vakuum ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) geblitzt.

Abb. 83 EDX: Einfluss von Blitzdauer und Energiedichte. Die elementaren Anteile sind für $\tau = 2{,}5$ ms a) und $\tau = 3{,}6$ ms b) für verschiedene Energiedichten dargestellt. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 84 EDX: Kohlenstoffgehalt nach Normierung auf die Summe der Elemente Si und C einmal dargestellt über der Energiedichte a) und der Leistungsdichte b).

Abb. 85 SEM/EDX: Mögliche Korrelation zwischen Objektdurchmesser und Kohlenstoffgehalt.

Abb. 86 Fotos/SEM: Tendenz zum Ablösen der Schicht vom Mo-Substrat. Kein ablösen aber größere Objekte a) bzw. ablösen der Schichten und kleine Objekte b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$. Beide Proben wurden im Vakuum geblitzt und mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Abb. 87 SEM: Für die „20x-Folie“ beobachteter Querschnitt a) und Oberfläche c). Für die „30x-Folie“ beobachteter Querschnitt b) und Oberfläche d). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$. Beide Proben wurden im Vakuum von der Vorder- und Rückseite geblitzt.

Abb. 88 SEM: Hohlräume und Oberflächenstrukturen der „20x-Folie“.

Abb. 89 EDX: Sauerstoff wird hauptsächlich an der Oberfläche detektiert. Das Beispiel ist gezeigt an der „20x-Folie“.

Abb. 90 FIR-Spektroskopie: Aktive Ladungsträger konnten nicht nachgewiesen werden. Interferenzen haben ihren Ursprung in der Foliendicke.

Abb. 91 Schema zur Anwendung des Modells aus Gl. (94) auf Reflektionsspektren. Je nach Wahl der Grenzen werden die Maxima a) oder Minima b) zur Bestimmung von m gezählt.

Abb. 92 FIR-Spektroskopie: Verifizierung des Python-Skripts a) mit Literaturwerten b) für Germanium aus Ref. [D31]. Der Einfallswinkel ist bei $\phi = 0\,°$. Die Cauchy-Parameter stammen aus einem Fit an tabelliere Literaturwerte [D32] nach Gl. (54).

Abb. 93 FIR-Spektroskopie: Abschätzen der Nachweisgrenze anhand drei verschiedener Ladungsträgerkonzentrationen, einmal an $8\,\mu m$ dickem Silizium mit glatter (oben) und $8\,\mu m$ rauer (unter) Oberfläche. Der Einfallswinkel ist bei $\phi = 20\,°$. Die untere spektrale Grenze ($50\,\mu m$) ist mit einer grau gestrichelten Linie hervorgehoben.

Abb. 94 FIR-Spektroskopie: Simulation der in Reflexion a) und Transmission b) gemessenen Spektren unter Berücksichtigung der Drude-Parameter: $n_e = 10^{16}\ cm^{-3}$; $\tau = 0{,}6\ ps$ und der in der Abbildung geschriebenen Dicke d und Rauheit r.

Abb. 95 TEM: Es wurde die Transmission der puren Si NP 8JSSi a) und „20x-Folie“ c) untersucht und die Beugung analysiert b) bzw. d). Der Ausschnitt im roten Rahmen d) wurde zum Vergleich in die obere Darstellung gelegt.

Abb. 96 TEM: Auch ein vergrößerter Bereich der „20x-Folie“ zeigt Si NP eingebettet in eine amorphen Matrix. Weiße Balken in abgegrenzten kristallinen Gebieten zeigen die Orientierung von Kristallebenen.

Abb. 97 XRD: Beugungsreflexe über $2\theta \in (0°;100°)$ einer gesprühten Schicht und zweier Folien a) und relative Intensitätsänderung nach der FLA-Behandlung b).

Abb. 98 XRD: Gefittete Lorentz-Breite w_L der Beugungsreflexe unter Berücksichtigung der Auflösungsgrenze von $w_G = (0{,}0651 \pm 0{,}0007)°$.

Abb. 99 XRD: Auflösungsgrenze gemessen an einem LiF-Einkristalls.

Abb. 100 I-U-Kennlinie: Ohmsche Charakteristik der „30x-Folie“ a) und rechts daneben die Messstruktur. Es wurde nach Beleuchtung mit $AM = 1{,}5$ eindeutig ein Photoeffekt nachgewiesen c). Auf einer längeren Zeitskale zeichnen sich kapazitive Eigenschaften ab b), d).

Abb. 101 4-Punkt-Messung: Verwendete Messgeometrie a) und Messkopf b). Die Geometrie ist durch $s = 62{,}5\ mil \cong 1{,}59\ mm$ und $t_{20x} = (8 \pm 2)\,\mu m$ bzw. $t_{30x} = (4 \pm 1)\,\mu m$ gegeben.

Abb. 102 Durch Spraycoating hergestellte Photodioden. Das Si(100) ist in beiden Fällen mit etwa $10\,\Omega cm$ und einer Waferdicke von $525\,\mu m$ angeben. Die Skale ist in Zentimetereinteilung.

Abb. 103 I-U-Kennlinien: Dargestellt ist der komplette aufgenommene Messbereich gesprühter Photodioden in b) und d) verglichen mit den Referenzstrukturen in a) und c).

Abb. 104 I-U-Kennlinie: Dargestellt ist der vergrößerte Bereich um den Koordinatenursprung gesprühter Photodioden in b) und d) verglichen mit den Referenzstrukturen in a) und c).

Abb. 105 I-U-Kennlinie: InGa bildet eine Schottky-Barriere auf natürlich oxidiertem Silizium aus. Messungen zwischen zwei InGa-Kontakten an der Oberfläche a) und von Vorder- zu Rückseite b).

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Bekannte ohmsche Kontakte auf hochdotiertem Silizium nach Ref. [G2].

Tabelle 2 Mögliche atomare Koordinationen von Silizium.

Tabelle 3 Transparente leitfähige Kontaktmaterialien und ihre in der PV verwendeten Bezeichnungen. [G19]

Tabelle 4 Varianten der Elektronenmikroskopie und übliche englische Abkürzungen.

Tabelle 5 Prozesskomponenten und zugehörige Hersteller.

Tabelle 6 Parameter des „ExactaCoat“ Spraycoaters.

Tabelle 7 Blitzparameter in der Halbleiterphysik (FLA D40A), TU-Chemnitz.

Tabelle 8 Blitzparameter in der anorganischen Chemie (FLA D100A), TU-Chemnitz.

Tabelle 9 Eingesetzte Messmethoden und dazu verwendete Messgeräte.

Tabelle 10 Verwendete Si NP und ihre Bezeichnung.

Tabelle 11 Organosilizium als Si-Precursor (Lewis-Struktur im Anhang 4).

Tabelle 12 Sprühparameter eines Sprühzyklus.

Tabelle 13 FLA-Paramter für die Schichten gesprüht von „2-Bzl“, „2-NMP“ und „BiPh“.

Tabelle 14 Standard FLA-Parameter für die Schichten gesprüht vom „*Benchmark*“-Lack.

Tabelle 15 Verwendete Parameter für FTIR-Analysen im MIR und FIR. Die spektrale Auflösung war in jedem Fall $4\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Tabelle 16 Si NP Dispersionen für Mie-Streuung.

Tabelle 17 Parameter der Raman-Spektroskopie an Si NP und „*Benchmark*“. Die Messung fand in einer Makro-Raman-Konfiguration statt ($\lambda_{exit} = 514{,}5\ \mathrm{nm}$, $slit = 150\ \mu\mathrm{m}$).

Tabelle 18 Parameter der Raman-Spektroskopie an Si-Precursoren.(Makro: $slit = 150\ \mu\mathrm{m}$ bzw. Mikro: $hole = 300\ \mu\mathrm{m}$.)

Tabelle 19 Parameter der Raman-Spektroskopie an (photo-)thermisch behandelten Si-Precursoren. Die Messung fand unter einem konfokalen Mikroskop statt ($\lambda_{exit} = 325{,}0\ \mathrm{nm}$, $hole = 300\ \mu\mathrm{m}$, 40NUV).

Tabelle 20 Verschiedene Dispersionsmittel für Si NP (NA). Die organischen Flüssigkeiten sind alle ungetrocknet, also mit einer Reinheit von >96 % zu verstehen.

Tabelle 21 DRIFTS: Zuordnung der Absorptionsbereiche anhand der Literatur.

Tabelle 22 DRIFTS: Oxidationsgrad von Si NP unterschiedlicher Herkunft.

Tabelle 23 Ausgabeparameter nach Fitten der H-Passivierung nach Gl. (67).

Tabelle 24 RCF-Modellierung: Fourier-Koeffizienten nach dem Fit der Dispersionsrelation von optischen Silizium-Phononen mithilfe von Gl. (75). Die letzte Zeile enthält die Fehler der Fits.

Tabelle 25 RCF-Modellierung: Parameter zur empirischen Analyse.

Tabelle 26 EDX: Im Rohrofen thermisch behandelte Phenylsilane.

Tabelle 27 Generelle Eigenschaften einiger Monosilane.

Tabelle 28 EDX: Elementverteilung nach der FLA-Behandlung von „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“. Alle Angaben sind in Atom-%.

Tabelle 29 Zuordnung der Infrarot- und Raman-Banden anhand von Literaturwerten.

Tabelle 30 Zuordnung der Raman-Moden am Beispiel „2-Bzl“ nach der FLA aus Abbildung 64 anhand von Literaturwerten.

Tabelle 31 DRIFTS: Beobachtete Verschiebungen von Infrarotmoden beim Erzeugen eines „*Benchmark*“-Lacks.

Tabelle 32 Kapazitäten der Schicht „1-20“ mit und ohne Beleuchtung ($AM = 1{,}5$).

Tabelle 33 EDX der Proben „0-10“, „1-10“, „5-10“.

Tabelle 34 FIR-Spektroskopie: Nach Gl. (94) ermittelte Foliendicken.

Tabelle 35 TEM-Beugung: Zurodnung der Beugungsringe anhand der Bragg-Bedingung.

Tabelle 36 XRD: Daten von Si-Pulver verglichen mit experimentellen Werten.

Tabelle 37 4-Punkt-Messung. Bestimmte elektrische Widerstände beider Folien.

Tabelle 38 U-I-Kennlinie: Charakteristische Werte der Referenzproben.

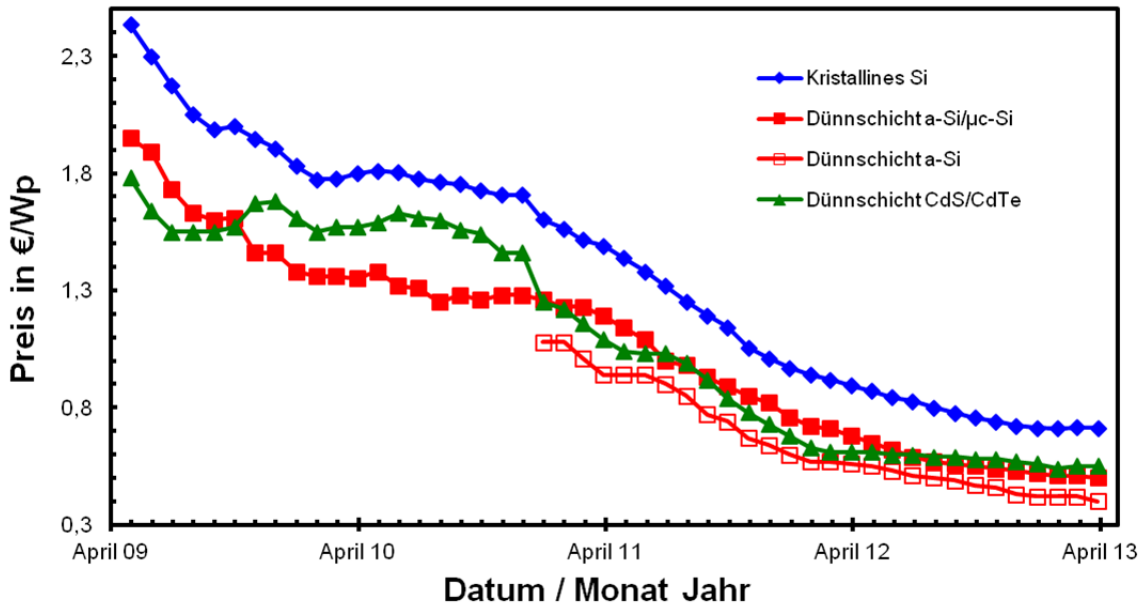
Tabelle 39 U-I-Kennlinie: Charakteristische Werte der Teststrukturen.

1 Einleitung

Der Photoeffekt ist die grundlegendste physikalische Basis aller Solarzellen. Er ist schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt [E1]. Sein Wesen wurde 1905 von Albert Einstein gedeutet, wofür er im Jahr 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt [E2]. Es wird zwischen dem äußeren und dem inneren photoelektrischen Effekt unterschieden. Der äußere photoelektrische Effekt beschreibt das Auslösen von Ladungsträgern aus Materie durch Wechselwirkung mit Photonen. Der innere photoelektrische Effekt basiert auf dem Freisetzen von Ladungsträgern in Halbleitern durch Wechselwirkung mit Photonen und einer damit verbundenen Erhöhung der Leitfähigkeit.

Interessant ist der photovoltaischen Effekt, welcher als Anwendung des inneren photoelektrischen Effektes verstanden werden kann. Er ermöglicht die Umwandlung von elektromagnetischer Strahlungsenergie in elektrische Energie. Eine simple Anwendung ist eine Photodiode, welche strukturell zur Solarzelle optimiert werden kann.

Es wird weltweit seit mehr als 30 Jahren an der Entwicklung von immer effizienteren Solarzellen gearbeitet. [E3] Dabei handelt es sich um ein weites Gebiet verschiedener Materialansätze aus der Physik zu organischen und anorganischen Halbleitern. Photovoltaische Anwendungen basierend auf Silizium nehmen darin den größten Anteil an. Silizium hat entscheidende Vorteile; es ist in gebundener Form von Siliziumoxid und Silikaten nahezu unbegrenzt auf der Erde vorhanden, physiologisch unbedenklich und zeitstabil. Die Verfügbarkeit wird jedoch bedingt durch die energieaufwändige Trennung der Reste vom Rohsilizium im Schmelz-Reduktionsofen (~ 2000 °C). Die Einsparung an Materialkosten kann unter anderem, wie in der folgenden Abbildung zu erkennen ist, durch die Produktion von Dünnschichtstrukturen angestrebt werden.



Marktpreisindex von PV-Modulen verschiedener Typen. Der Trend für „Kristallines Si“ ist ein Mittelwert über Daten zu Europa, China und Japan. Die Daten stammen von Ref. [E4].

Dem Schneiden von dünnen Wafern sind jedoch Grenzen gesetzt, da das Volumenverhältnis von Verschnitt-zu-Wafer ab Schichtdicken von 120 bis 250 µm größer eins wird. [E5] Eine andere Methode ist die Liftoff-Technik [E6], damit sind Waferdicken von 40 µm realisierbar. Somit ist die wesentliche Herausforderung die Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von hinreichend leistungseffizienten Photovoltaikzellen basierend auf dünnschichtigem poly- bis multikristallinem Silizium. Das wesentliche Augenmerk ist daher auf die Erzeugung der Siliziumschicht gesetzt. In dieser Arbeit wird das Sprühen von siliziumhaltigen Lacken auf Metall- und Silizium-Substrate mit anschließender thermischer Behandlung zu dünnen Siliziumschichten betrachtet. Die thermische Behandlung erfolgt durch einen hochenergetischen Lichtblitz. Die FLA-Methode (FLA: engl. für „*flash lamp annealing*“) wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich bei der Rekristallisation von amorphem Silizium eingesetzt [E7-E10] und weist damit auch auf das Potential zur Verschmelzung von Siliziumnanopartikeln hin. Es wird untersucht, ob die FLA-Methode für die Erzeugung dünner photovoltaisch aktiver Siliziumschichten Anwendung finden kann.

2 Grundlagen

Die Motivation dieser Arbeit basiert auf der Erzeugung einer dünnen Siliziumschicht, welche zur Anwendung in der Photovoltaik gebracht werden kann. Daher wird sich in de Grundlagen auf das physikalische Prinzip der Diode bis hin zur modernen Photovoltaik konzentriert. Außerdem wird zur Erzeugung solcher Schichten ein Ultraschallsprühverfahren mit anschließender photothermischer Umwandlung eingesetzt. Diese beiden Techniken werden ebenfalls erklärt.

2.1 Dioden und Photodioden

Es sind viele Diodentypen im technischen Einsatz. Beispiele sind die pn-Diode, pin-Diode, Schottky-Diode, Tunneldiode, Zehner-Diode usw. Die elektrischen Kennlinien lassen sich mit ähnlichen grundlegenden Formalismen beschreiben.

2.1.1 Schottky-Diode

Die Schottky-Diode spielt eine spezielle Rolle, da ihre Entdeckung als erste so genannte Spitzendiode von *Schottky* 1938 [G1] die Grundlage der modernen Halbleitertechnik bildet. Deshalb konzentriert sich dieses Kapitel auf die Beschreibung der Schottky-Diode.

2.1.1.1 Schottky-Kontakt oder Ohmscher Kontakt

Die Basis dieser Anwendung ist ein Metall-Halbleiter-Kontakt. Je nach Materialpaarung kann es sich um einen ohmschen oder gleichrichtenden Kontakt handeln. Ein ohmscher Kontakt ist in der Regel schwieriger zu realisieren als ein Schottky-Kontakt. Zwischen hoch dotiertem ($\sim 10^{20}\ \mathrm{cm}^{-3}$) kristallinem Silizium und den in Tabelle 1 zusammengestellten Metallen ist die Realisierung eines ohmschen Kontakts jedoch erprobt und bekannt.

Tabelle 1 Bekannte ohmsche Kontakte auf hochdotiertem Silizium nach Ref. [G2].

n-Si	p-Si
Ge-Sn, Sb, Au-Sb	Au, Pt, Pb, Ga, Ge
Ag, Al, Al-Au, Ni, Ti, TiN, Sn, In	

2.1.1.2 Schottky-Barriere

Dieser Paragraph wurde nach Ref. [G3] (Seiten 134-139) gestaltet. Im allgemeinen Fall wird eine Energiebarriere an der Grenzfläche Metall-Halbleiter ausgebildet. Diese Barriere muss von den Ladungsträgern überwunden werden, wenn sie aufgrund einer externen Spannung vom Halbleiter in das Metall fließen (physikalische Stromrichtung). Im Folgenden wird der prinzipielle Aufbau einer solchen Schottky-Barriere schematisch beschrieben. Dabei wird ein Idealfall angenommen, d.h. insbesondere ohne Berücksichtigung von Oberflächenzuständen. Die skizzierte Ausbildung der Grenzfläche wird in Abbildung 1 gezeigt.

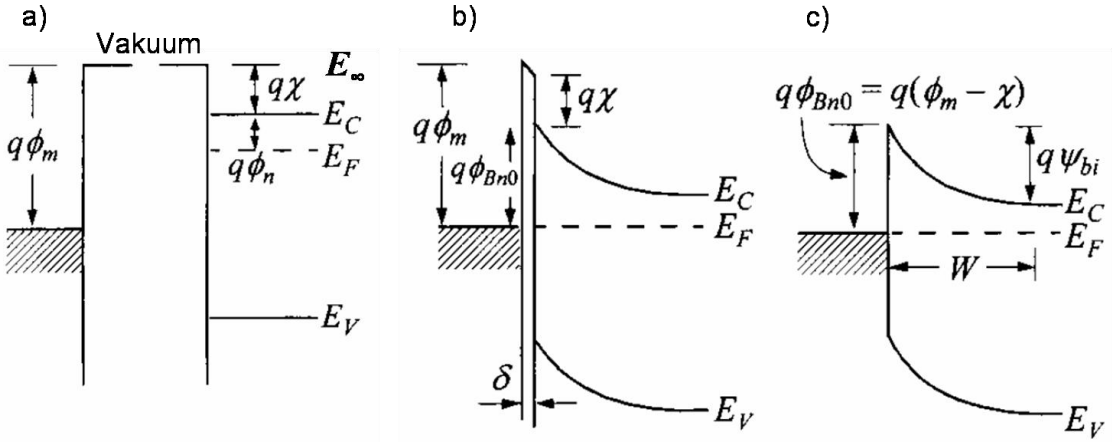


Abb. 1 Energieband Verteilung einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche: Metall und Halbleiter in getrennten Systemen a), nach Verringerung des Abstands b) und bei Kontaktierung c) Die Darstellung entspricht der eines n-Halbleiters mit einer Austrittsarbeit kleiner als der des Metalls. Darstellung nach Ref. [G3] (Seite 135).

Wie bereits in Abbildung 1 a) ersichtlich, wird der gesamte Prozess anhand vier wichtiger Energiepotentiale beschrieben.

Vakuumenergie:	E_∞	(Energie, um eine Ladung q vom Ferminiveau ins Vakuum auszulösen)
Leitungsband:	E_C	(minimale Energie einer freien Ladung q)
Fermi-Energie:	E_F	(allg. maximal erlaubte Energie gebundener Ladungen q bei absolutem Temperaturnullpunkt, $T \to 0$)
Valenzband:	E_V	(maximale Energie einer gebundenen Ladung q)

Da keine absoluten Energien gemessen werden, werden folgende Differenzen zur Charakterisierung definiert:

Austrittsarbeit:	$q\phi_{out} = q\phi_\infty - E_F$	(1)
Ionisationsarbeit:	$q\phi_i = q\phi_\infty - E_V$	(2)
Elektronenaffinität:	$q\phi_a = q\phi_\infty - E_C = q\chi$	(3)
Built-In-Energie:	$q\phi_{bi} = q\phi_{Bno} - E_{C,\infty}$	(4)

Mit Kenntnis der oben genannten vier Potentiale ϕ_{out}, ϕ_i, ϕ_a und ϕ_{bi} lässt sich die Bandstruktur eines Festkörpers komplett beschreiben. Da in Metallen alle Zustände bis zum Ferminiveau besetzt sind, gilt für die Austrittsarbeit eines Metalls $q\,\phi_m = q\,\phi_i = q\,\phi_a$ wohingegen sie, aufgrund der elektrischen Bandlücke $E_g = E_C - E_L$, für einen Halbleiter per Konvention den Wert $q\phi_{HL} = q\phi_\infty - E_F$ annimmt. Zwei Materialien haben im allgemeinen Fall unterschiedliche Austrittsarbeiten. Sind die Materialien weit von einander entfernt, so kann das Potential zwischen den Kontakten in guter Näherung als konstant angenommen werden und das resultierende elektrische Feld ist Null. Das heißt es gibt vernachlässigbare Wechselwirkungen [Abbildung 1 a)]. Bringt man nun die beiden Materialien (hier Metall und Halbleiter) bis auf eine sehr kurze Entfernung $\Delta x = x_{HL} - x_m$ aneinander, so entsteht ein

Kontaktpotential der Größe $\Delta\phi = \phi_{HL} - \phi_m$ (dabei ist Δx in Größenordnungen, welche Tunnelprozesse zulassen). Das hierdurch verursachte elektrische Feld $E = \Delta\phi / \Delta x$ hat auf die Ladungsträger im Metall und Halbleiter eine Kraftwirkung $F = -q\,\Delta\phi / \Delta x$ zur Folge; es kommt folglich zu einer Ladungsverschiebung. Elektronen tunneln vom Halbleiter in die Metalloberfläche und im Halbleiter stellt sich eine positive Spiegelladung ein [Abbildung 1 b)]. Nimmt Δx die Größenordnung von atomaren Abständen an, so bildet sich eine Schottky-Barriere aus, welche durch $\phi_{Bn0} = \phi_m - \chi$ bestimmt ist [Abbildung 1 c)].

2.1.1.3 Arbeitsweise der Schottky-Diode

Dieser Paragraph wurde nach Ref. [G3] (Seiten 146-166) gestaltet. Es soll schematisch das Verhalten eines Schottky-Kontakts beim Anlegen einer externen Spannung beschrieben werden. Die folgende Abbildung 2 zeigt zuerst die Energiebandverteilung für einen Metallkontakt auf einem n-Halbleiter (d.h. Majoritäten sind Elektronen als Ladungsträger). Es sind drei wesentliche Fälle zu betrachten: Thermisches Gleichgewicht, Vorwärts- und Rückwärtsspannung.

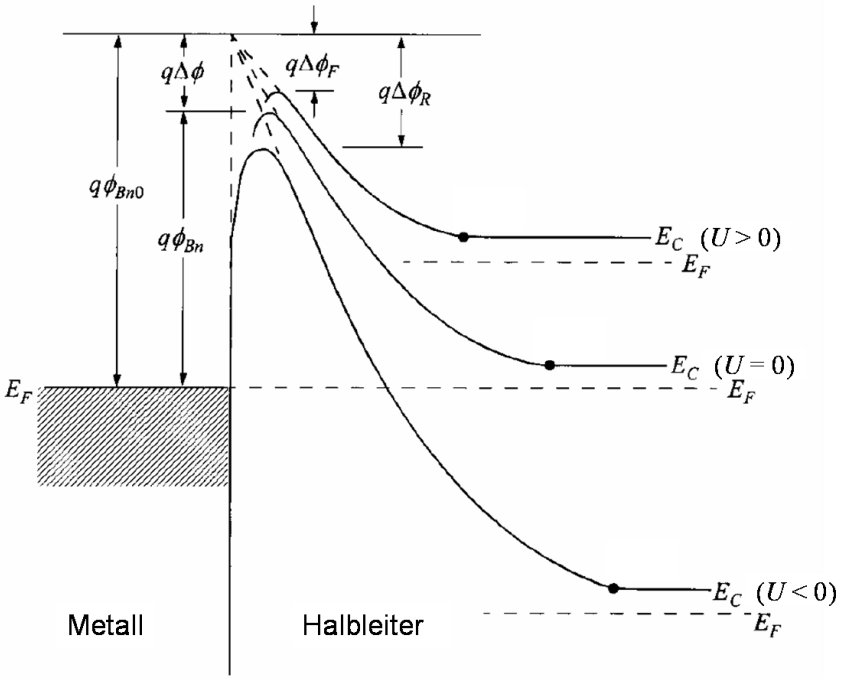


Abb. 2 Energiebandverteilung eines Schottky-Kontakt im thermischen Gleichgewicht ($U = 0$), nach dem Anlegen einer Spannung in Durchlass- ($U > 0$) und Sperrrichtung ($U < 0$). Darstellung für einen n-leitenden Halbleiter nach Ref. [G3] (Seite 149).

Die Höhe der intrinsischen Schottky-Barriere ϕ_{Bn0} stellt eine obere Schranke dar, da im Realfall Ladungen aus dem Halbleiter die Grenzfläche erreichen und sich eine Spiegelladung in der Metallelektrode ausbildet. Das Potential dieser Spiegelladung führt zu einer niedrigeren effektiven Schottky-Barriere $\phi_{Bn} = \phi_{Bn0} - \Delta\phi$. Die Größe $\Delta\phi$ („*image-force-lowering*“) steht mit dem lokalen elektrischen Feld E_{local} an der Grenzfläche in folgender Beziehung:

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q\,|E_{local}|}{4\,\pi\,\varepsilon_r}} \tag{5}$$

Das Feld E_{local} ist immer vorhanden, da auch bei äußerem Nullpotential ($U = 0$) das *Built-In*-Potential ϕ_{bi} ein intrinsisches Feld erzeugt.

Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, resultiert aus einem extern angelegten elektrischen Feld ebenfalls eine Energiebandverschiebung qU im Halbleiter, deren Vorzeichen sich nach dem Vorzeichen der Spannung U richtet. Ist das Potential an der Halbleiterelektrode höher als das der Metallelektrode, so müssen die Ladungen weniger Energie aufbringen, um vom Halbleiter in das Metall einzudringen (Durchflussrichtung bzw. Vorwärtsschaltung). Ein analoges Verhalten gilt für Sperrrichtung bzw. Rückwärtsschaltung. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass $\phi_{Bn0} - \Delta\phi_F > \phi_{Bn0} - \Delta\phi_R$ gilt. Das bedeutet, es kommt bei sehr hohen Spannungen in Sperrrichtung zum Durchbruch von Ladungen aus dem Metall in den Halbleiter.

2.1.1.4 Ladungstransport durch eine Schottky-Diode

Alle Transportmechanismen in Schottky-Dioden sind hauptsächlich auf die Majoritätsladungsträger zurückzuführen (n-Halbleiter: negative Elektronen, p-Halbleiter: positive Löcher). Es sind insgesamt fünf grundlegende Ladungstransportprozesse bekannt [G3-153-169]. Es wird stets vorausgesetzt, dass $q\phi_{Bn} >> k_B T$ gilt, also eine merkliche Schottky-Barriere bei betrachteter Temperatur ausgebildet ist. Außerdem wird ein einzelner Schottky-Kontakt betrachtet.

a) Thermionische Emission nach Ref. [G3] (Seite 157, 158)

$$I_{TE} = I_{TE,S} \cdot \left[\exp\left(\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) - 1 \right] \quad \text{mit} \quad I_{TE,S} \propto T^2 \cdot \exp\left(\frac{q\,\phi_{Bn}}{\mathrm{k_B} T} \right) \tag{6}$$

b) Diffusion (moderate externe Spannung) nach Ref. [G3] (Seite 159)

$$I_D = I_{D,S} \cdot \left[\exp\left(\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) - 1 \right] \quad \text{mit} \quad I_{D,S} \propto \frac{1}{T} \cdot \sqrt{|\phi_{bi} - U|} \cdot \exp\left(\frac{q\,\phi_{Bn}}{\mathrm{k_B} T} \right) \tag{7}$$

e) Rekombination (an der Grenzfläche Metall-Halbleiter) nach Ref. [G3] (Seite 83, 98, 137)

$$I_R = I_{R,S} \cdot \exp\left(\frac{q\,U}{2\,\mathrm{k_B} T} \right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) \right]$$
$$\text{mit} \quad I_{R,S} \propto \frac{T}{\sqrt{|2\,(E_F - E_i) - q \cdot U|}} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot E_g}{2\,\mathrm{k_B} T} \right) \tag{8}$$

c) Feldemission (für hohe externe Spannung)

d) Tunnelprozesse nach Ref. [G3] (Seite 163)

$$I_P \propto \frac{T}{\mathrm{k}_B} \cdot \left[\int_{F_m}^{q\,\phi_{Bn}} W_{HL} \cdot P(E) \cdot (1 - W_m) \cdot dE + \int_{F_{HL}}^{q\,\phi_{Bn}} W_m \cdot P(E) \cdot (1 - W_{HL}) \cdot dE \right] \tag{9}$$

$$W_{HL,m} = \left[\exp\left(\frac{E - F_{HL,m}}{\mathrm{k_B} T} \right) + 1 \right]^{-1} \qquad \text{(Fermi-Dirac-Verteilung)} \qquad (10)$$

Letztendlich sind die für eine moderat arbeitende Diode entscheidenden Mechanismen die thermische Emission, Diffusion und die Rekombination. Da diese Prozesse parallel stattfinden, können die Ströme addiert ($I = I_{TE} + I_D + I_R$) werden [G4] und liefern daher für die Stromdichte folgende Proportionalitäten:

$$I = \left(I_{TE,S} + I_{D,S}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) - 1 \right] + I_{R,S} \cdot \exp\left(\frac{q\,U}{2\,\mathrm{k_B} T} \right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) \right] \qquad (11)$$

Die Gl. (11) lässt sich umformen zu:

$$I = \left[I_{TE,S} + I_{D,S} + I_{R,S} \cdot \exp\left(-\frac{q\,U}{2\,\mathrm{k_B} T} \right) \right] \cdot \left[\exp\left(\frac{q\,U}{\mathrm{k_B} T} \right) - 1 \right] \qquad (12)$$

Um eine Diodenkennlinie bezüglich ihres Leitungsverhaltens zu beschreiben, wurde der empirische Idealitätsfaktor n_{id} eingeführt. Dieser Faktor interpoliert zwischen thermionischer Emission / Diffusion ($n_{id} = 1$) und Rekombination ($n_{id} = 2$).

$$I = I_S \cdot \left[\exp\left(\frac{q\,U}{n_{id}\,\mathrm{k_B} T} \right) - 1 \right] \qquad (13)$$

In der Abbildung 3 sind I-U-Kennlinien nach Gl. (12) und (13) zum Vergleich dargestellt.

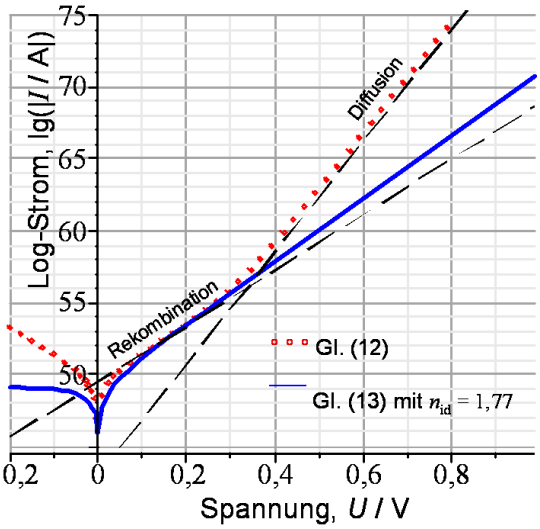


Abb. 3 Vergleich von theoretischer Betrachtung (Thermoionischer Emission + Diffusion + Rekombination) mit der empirischen Form unter Annahme eines Idealitätsfaktors von $n_{id} = 1{,}77$.

In der Praxis kann der Idealitätsfaktor unter bestimmten Bedingungen einen Wert von $n_{id} > 2$ annehmen. Zwei bekannte Ursachen sind z.B. nichtlokale Rekombinationszentren [G5-G7] (Gl. 8 geht von lokaler Rekombination an einer Schottky-Barriere aus) und parallele Nebenschlusswiderstände (engl. „*local shunts*“) [G8].

Eine Schottky-Diode in ihrer eigentlichen Anwendung benötigt Kontakte auf der Metall- sowie der Halbleiterseite. Deshalb muss auf der Kontaktseite des Halbleiters ein ohmscher Kontakt realisiert werden (s. Abbildung 4).

Abb. 4 Darstellung einer möglichen Schottky-Diodenstruktur.

2.1.2 Schottky-Photodioden

Die einfachste Realisierung einer Photodiode stellt die Schottky-Photodiode [G3] (Seiten 176-178) dar. Prinzipiell können zwei Prozesse zum so genannten Photostrom beitragen. Einerseits kann ein Photon ausreichender Energie ($h\nu > q\phi_{Bn}$) ein Elektron über die Schottky-Barriere heben und andererseits kann ein Photon noch höherer Energie ($h\nu \geq E_g$) ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband des Halbleiters energetisch anheben (s. Abbildung 5).

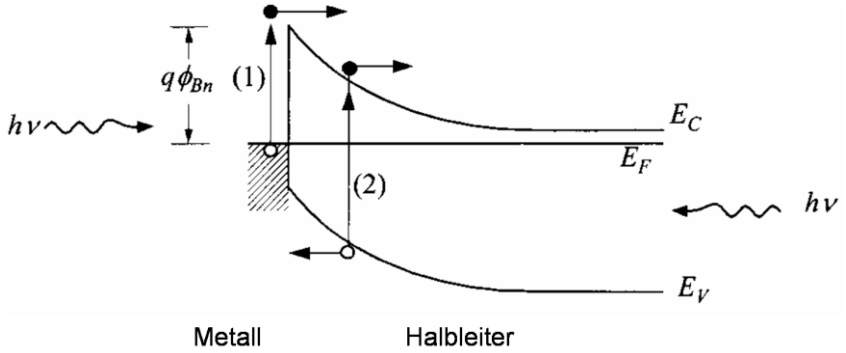


Abb. 5 Schematische Darstellung der energetischen Anregung eines Elektrons durch ein Photon über die Schottky-Barriere (1) und von Valenzband zu Leitungsband (2). Darstellung nach Ref. [G3] (Seite 177).

Der Prozess (1) $\phi_{Bn} < h\nu < E_g$ kann durch Beleuchtung von der Halbleiterseite selektiert werden und wird genutzt, um die Höhe ϕ_{Bn} zu messen [G9, G10]. Der Prozess optischer Absorption $h\nu \geq E_g$ wird für Photodioden ausgenutzt. Der Photostrom wird, wie in Abbildung 5 bereits angedeutet, in der Nähe der Grenzfläche Metall-Halbleiter erzeugt. Da möglichst ein breites Lichtspektrum die Verarmungszone (Raumladungszone) erreichen soll,

ohne dass bereits Intensität im Halbleiter absorbiert wird, wird von der Metallseite beleuchtet. In diesem Fall wird die Metallschicht dünner als die optische Endringtiefe gewählt. Die optische Eindringtiefe $d_{1/e}$ wird nach *Lambert-Beer* [G11, G12] abgeschätzt, wenn die Intensität I normiert auf die eingehende Intensität I_0 auf $1/\mathrm{e}$ abgefallen ist. Sie ist in Gl. (14) definiert.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\mathrm{e}} \quad \Leftrightarrow \quad d_{1/e} = \frac{\lambda}{4\pi \cdot \kappa} \tag{14}$$

Hier ist κ der Extinktionskoeffizient und λ die Wellenlänge des Lichts. Der Photostrom wird auch ohne externes Potential ($U = 0$) gemessen, da negativ geladene Elektronen, welche die Schottky-Barriere überwunden haben, durch das *Built-In*-Potential in Richtung Halbleiterseite beschleunigt werden.

Wird die Durchlassrichtung (oder Vorwärtsrichtung) als positiv definiert (Pluspol am Halbleiter und Minuspol am Metall), so ist der Photostrom dem Durchlassstrom entgegengerichtet, also $I_{Ph} < 0$. Der Photostrom ist im Idealfall unabhängig von der äußeren Spannung und wirkt im Ersatzschaltbild (s. Abbildung 6) wie eine parallele Stromquelle. In Gl. (15) wurden Photostrom und Diodenstrom aus Gl. (13) folglich zu einem Gesamtstrom addiert [G3] (Seite 733) und weitere auftretende Widerstände berücksichtigt.

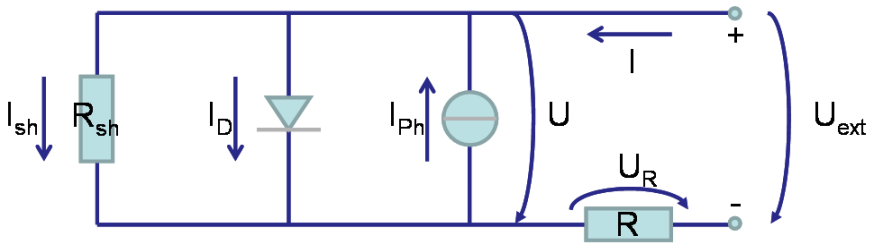


Abb. 6 Ersatzschaltbild einer Photodiode mit *Shunt*-Widerstand (R_{Sh}) und Serienwiderstand (R) unter externer Spannung (U_{ext}).

$$\left.\begin{aligned} I &= I_{sh} + I_D + I_{Ph} \\ U &= U_{ext} - U_R \end{aligned}\right\} \qquad I = \frac{U_{ext} - I \cdot R}{R_{sh}} + I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{\mathrm{q}(U_{ext} - I \cdot R)}{n_{id}\ \mathrm{k}_B T} \right) - 1 \right] + I_{Ph} \tag{15}$$

Prinzipiell können alle Ströme durch parallel geschaltete Komponenten (wie z.B. *Shunt*-Widerstände) einfach zum Gesamtstrom addiert werden. Jeder in Reihe geschaltete Widerstand führt aufgrund der nichtlinearen Charakteristik einer Diode zu einer rekursiven Gleichung, welche jedoch in der Regel problemlos numerisch gelöst werden kann.

2.2 Solarzellen

Im vorigen Kapitel wurden ausschließlich Schottky-Dioden betrachtet. Typische Halbleiterdioden entstehen auch an p-n Grenzflächen. Die Kennlinie einer p-n-Photodiode sowie einer Schottky-Photodiode sind im Wesentlichen durch mathematisch ähnliche

I-U-Kennlinien beschreibbar [G3] (Seite 722-725,733) und die allgemeine Gl. (15) gilt daher auch hier.

2.2.1 Aufbau einer Solarzelle

Der wesentliche Unterschied von Solarzellen zu Dioden ist ihr struktureller Aufbau. Eine p-n-Solarzelle ist auf maximalen Energiewirkungsgrad optimiert. Dies geschieht unter anderem durch Modifizierung der Dotierungsverhältnisse, Oberflächeneigenschaften und Kontaktmaterialien. Das Dotierungsverhältnis steuert Position und Ausdehnung der Raumladungszone. Eine Oberflächenstrukturierung kann durch Ausnutzen von Interferenz- und Streueffekten die Photonenausbeute erhöhen. In Abbildung 7 ist eine mögliche p-n-Solarzelle vor und nach wichtigen Optimierungen dargestellt.

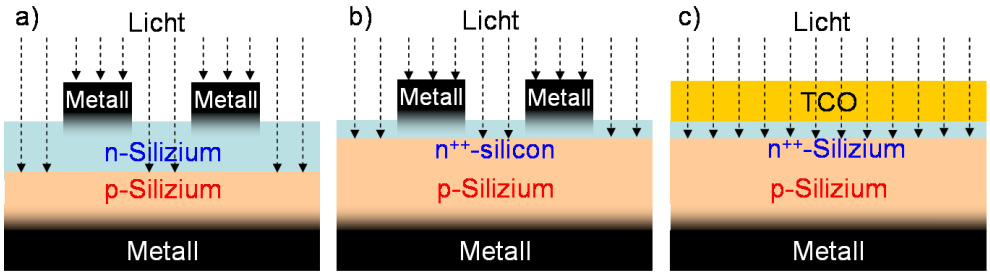


Abb. 7 Optimierung einer p-n-Solarzelle für eine p-n-Photodiode a), die Optimierung der Dotierung und Schichtdicken b) und eine p-n-Solarzelle mit TCO-Vorderkontakt c).

Wird der obere Vorderkontakt einer p-n-Photodiode in Netzstrukturen aufgebracht, so erreicht das Licht die Raumladungszone, muss jedoch einen weiten Weg im Halbleiter zurücklegen und wird daher abgeschwächt [Abbildung 7 a)]. Die wichtigste Optimierung ist in Abbildung 7 b) gezeigt. Das stark n-dotierte Silizium nimmt in der Zelle einen sehr viel kleineren Teil als das schwach p-dotierte Silizium ein. Die Dotiergradienten sowie die verschiedenen Schichtdicken erzeugen eine Raumladungszone nahe dem beleuchteten Vorderkontakt und dehnen sie weit in die p-Schicht aus. Die Photonenausbeute wird erhöht, weil die für den Photostrom relevante Absorption von Photonen in der Raumladungszone stattfindet. In der Regel wird in p-n-Solarzellen, um die gesamte Oberfläche zu nutzen, ein so genanntes TCO eingesetzt [TCO: engl. für „*transparent conductive oxide*“, s. Abbildung 7 c)]. Weitere Details zu TCOs werden in Abschnitt 2.4 beschrieben.

2.2.2 Charakterisierung einer Solarzelle

Wird die Gl. (15) unter der Annahme großer *Shunt*-Widerstände und kleiner Serienwiderstände graphisch dargestellt, so lassen sich aus der I-U-Charakteristik wesentliche Parameter (FF, I_{SC} und U_{OC}) ablesen. Da der Photostrom in selber Richtung wie der Sperrstrom fließt, wird die Stromachse für den relevanten Strombereich üblicherweise positiv abgetragen (s. Abbildung 8).

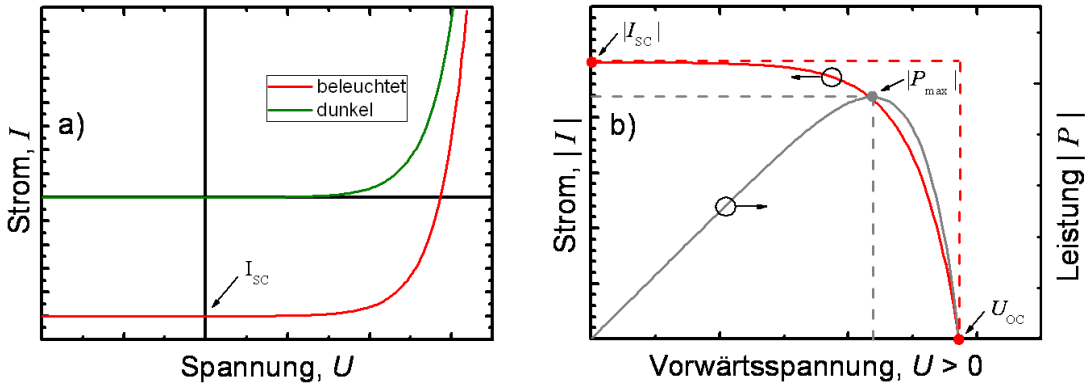


Abb. 8 I-U-Kennlinie einer Photodiode bzw. Solarzelle ohne und mit Beleuchtung a) und Auswertung kritischer Punkte b).

Am Arbeitspunkt überträgt die Solarzelle die größte Leistung $P_{\max}$. Der Füllfaktor FF wird daher als das Verhältnis der Leistung am Arbeitspunkt zum Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom [Flächen des grauen bzw. roten Rechtecks in Abbildung 8 b)] gebildet.

$$FF = \left| \frac{P_{\max}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \right| \tag{16}$$

Er ist $1/4 < FF < 1$ und spiegelt damit unter anderem das Rekombinationsverhalten wider [vgl. $1 \le n_{id} \le 2$ nach Gl. (15)]. Außerdem hat der Kurzschlussstrom I_{SC} und damit auch der Photostrom I_{Ph} indirekten Einfluss auf den Füllfaktor. Daher ist er ebenso ein Maß für die an der Raumladungszone ankommenden Photonen.

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle wird über das Verhältnis der Maximalleistung $P_{\max}$ zur eingehenden Strahlungsleistung P_{Ph} ermittelt und lässt sich mit Gl. (17) berechnen.

$$\eta_{Ph} = \left| \frac{P_{\max}}{P_{Ph}} \right| \quad \text{mit} \quad P_{Ph} = h \int_0^{\infty} \nu \frac{d\phi_{Ph}}{d\nu} \, d\nu \tag{17}$$

Hier ist mit ϕ_{Ph} der Photonenstrom gemeint. Der Wirkungsgrad ist ein Maß für die tatsächliche Umsetzung von Strahlungsleistung in elektrische Leistung einer Solarzelle. Es gilt immer $\eta_{Ph} < 1$. Die Strahlungsleistung ist abhängig von der Lichtquelle und für Solarzellen wird sie durch die Sonne gekennzeichnet. Die auf einer Solarzelle einfallende Lichtleistung P_{Ph}^{earth} auf die Fläche A_{Ph} ist mit der Solarkonstante der Erde S_0 und der Abschwächung durch die Erdatmosphäre Q_{air} verknüpft. Dieser Zusammenhang ist in Gl. (18) zu finden [G13].

$$P_{Ph}^{earth} = A_{Ph} \cdot S_0 \cdot Q_{air} \quad \text{mit} \quad S_0 = 1359 \frac{W}{m^2} \quad \text{und} \quad Q_{air} \approx 1{,}1 \cdot 0{,}7^{\left(AM^{0{,}678}\right)} \tag{18}$$

In mittleren Breiten nimmt man ein „*Air Mass*“ von $AM = 1/\cos(\phi_Z) = 1{,}5$. Das entspricht einem Zenitwinkel der Sonne von $\phi_Z = 48{,}2°$.

2.3 Moderne Photovoltaik

Für die Ausbildung einer funktionierenden Diode ist das Ausbilden einer Raumladungszone unerlässlich. Wird diese Diode als Photodetektor eingesetzt, so ist es nützlich die Raumladungszone weit auszudehnen und in ihr die Absorption von Photonen zu ermöglichen. Ein entscheidender Schritt ist die in Abbildung 7 c) skizzierte Verbesserung. Da im p-dotierten Material die für die Energiegewinnung entscheidende Absorption stattfindet, wird dieser Bereich auch Absorberschicht genannt. In heutigen Photovoltaik (PV) Anlagen werden neben Si und GaAs auch andere Legierungen als Absorberschicht eingesetzt. Wichtige Vertreter sind z.B. CIGSSe [**C**u(**I**n-**G**a)(**S**-**Se**)$_2$] [G14, G15] und CdTe [G16, G15]. Im Fall der CIGSSe Solarzellen kann durch Änderung der Mischungsverhältnisse der Legierungen die Bandlücke gezielt variiert werden. Die Variation der Bandlücke ist entscheidend bei der Optimierung auf das absorbierte Lichtspektrum sowie das Abstimmen auf die Kontaktmetalle (ohmscher Kontakt oder Schottky-Kontakt).

Es werden auch verschiedene Kristallordnungen von Silizium als Absorberschicht eingesetzt. Bekannte Typen sind in Tabelle 2 mit ihren üblichen Bezeichnungen aufgelistet.

Tabelle 2 Mögliche Kristallordnungen von Silizium.

Strukturtyp	Bezeichnung
amorph	a-Si
polykristallin	poly-Si
nanokristallin	nc-Si oder SiNP
mikrokristallin	µc-Si
multikristallin	mc-Si
monokristallin	c-Si

Seit dem Jahr 1976 wird die Entwicklung der PV-Anwendungen von NREL [G17] in Abbildung 9 dokumentiert. Gezeigt sind nur die bisher maximalen Effizienzen verschiedener PV-Typen. Der höchste Wert der Zelleneffizienz nach Gl. (17) ist $\eta_{Ph} = 0{,}435$ in der Anwendung einer „Multijunction“ PV. Dieser PV-Typ besteht aus mehreren Solarzellen unterschiedlicher Materialien mit verschiedenen Bandlücken, welche in einem Schichtsystem übereinander gestapelt produziert werden und somit das Lichtspektrum über einen weiten Bereich effektiv absorbieren können. Alle Ströme der Einzelzellen tragen zum Photostrom bei und erhöhen somit den Gesamtwirkungsgrad. PV-Module basierend auf c-Si haben einen Wert von $\eta_{Ph} = 0{,}25$ erreicht. In realen Anwendungen sind zurzeit für c-Si PV-Anlagen Werte von 13 % bis 19 % zu erwarten [G18].

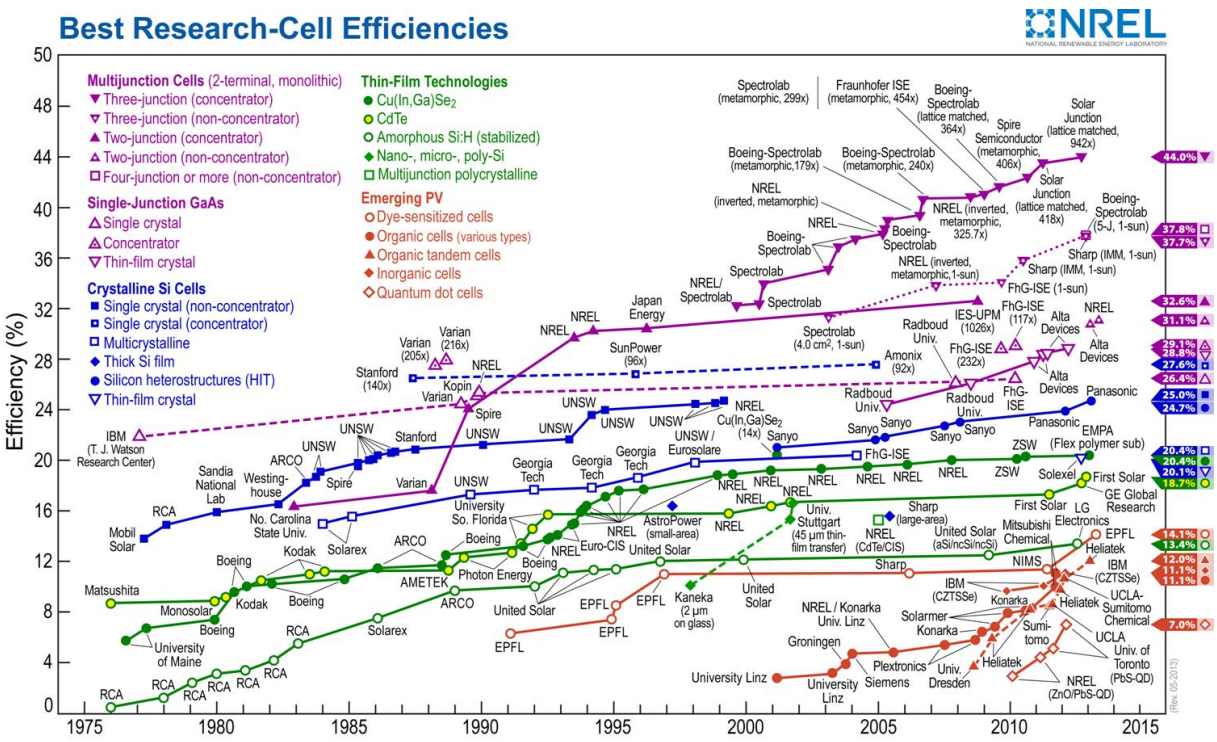


Abb. 9 Maximal erreichte Effizienzen von Solarzellen unterschiedlicher Typen nach Ref. [G17].

2.4 Transparente leitfähige Oxide (TCO)

Für Solarzellen ist es wie in Abbildung 7 c) üblich einen transparenten und leitfähigen Vorderkontakt anstelle eines Metallkontaktes zu verwenden. Diese Kontakte können die Effizienz des PV-Moduls entscheidend erhöhen. Eine wesentliche Aufgabe ist die Erzeugung des entsprechenden Materials. Es werden bestimmte Metalloxide mit großer elektronischer Energiebandlücke eingesetzt (optisch transparent). Diese Oxide sind in ihrer reinen Form Isolatoren bis Halbleiter. Daher werden sie dotiert, um die Leitfähigkeit für eine in der PV anwendbare Kontaktierung zu erhöhen. Wichtige Vertreter sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3 Transparente leitfähige Kontaktmaterialien und ihre in der PV verwendeten Bezeichnungen. [G19]

Metalloxid-Dotand	Bezeichnung
ZnO-In	IZO
ZnO-Al	AZO
ZnO-Ga	GZO
In_2O_3-SnO_2	ITO
SnO_2-Sb	ATO
SnO_2-F	FTO

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass ZnO für PV eine wichtige Rolle spielt. Es kann aus organischen Komplexen unter Anwesenheit von Sauerstoff gewonnen werden. In Abbildung 10 sind zwei mögliche ZnO-Precursor dargestellt.

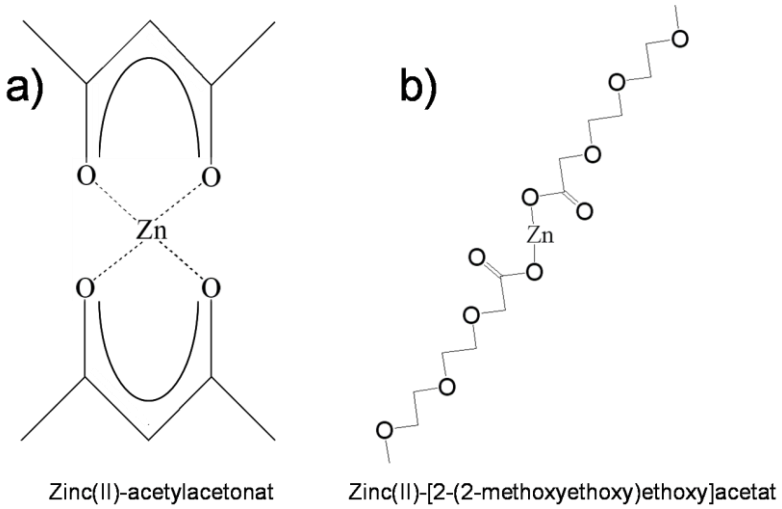


Abb. 10 ZnO-Precursor mit der Handels-Bezeichnung $Zn(acac)_2$ von Sigma-Aldrich Chemie GmbH a) und am Lehrstuhl für anorganischer Chemie der TU-Chemnitz von *Stefan Möckel* synthetisierter Struktur $Zn(meea)_2$ b). $Zn(acac)_2$ ist ein weißes Pulver und $Zn(meea)_2$ eine farblose zähe Flüssigkeit.

ZnO ist auch in kolloidaler Nanopartikelsuspension verfügbar. Die Oberfläche der ZnO Nanopartikel ist mit PEGME (s. Abbildung 11) funktionalisiert, um die Löslichkeit in Ethanol zu ermöglichen [G20, G21].

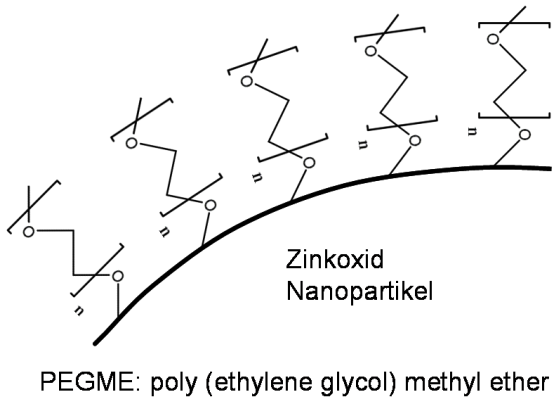


Abb. 11 ZnO(PEGME) Nanopartikel (stabilisierte Kolloide).

2.5 Ultraschalldüse und Sprühnebel

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Erzeugung eines zur Sprühbeschichtung notwendigen Sprühnebels. Zwei wichtige Varianten sind das Sprühen unter hohen Temperaturen („*warm spray coating*“ [G22] oder „*thermal spray coating*“ [G23]) und unter niedrigen Temperaturen („*cold spray coating*“ [G24]).

In dieser Arbeit wird das Ultraschallsprühen [G25] angewandt, weil die Tröpfchengröße im Sprühnebel hauptsächlich durch die verwendete Frequenz am Piezokristall definiert wird (Gl. 20 und Gl. 21). Da das geheizte Substrat die Siedetemperatur des Lösungsmittels kaum überschreitet, handelt es sich um eine *Cold-Spray*-Methode. In Abbildung 12 ist eine Darstellung der Sprühanordnung.

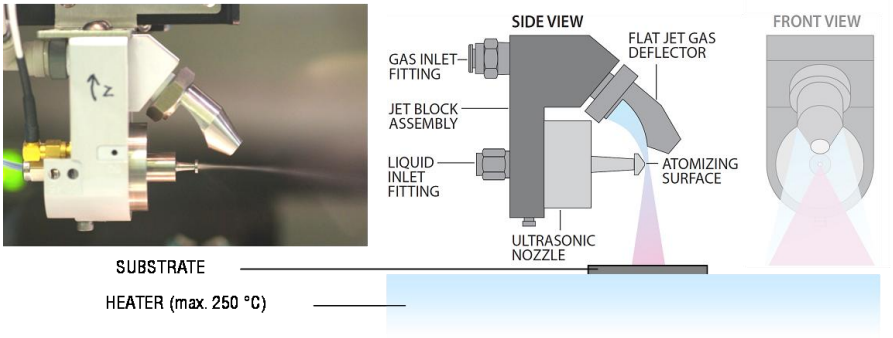


Abb. 12 Prinzipskizze der Ultraschallsprühtechnik nach Ref. [G26]. Das Foto stellt den Zerstäubungsprozess mit ausgeschaltetem Gasstrom dar. Es wurde von *Ronny Fritzsche* zur Verfügung gestellt.

Der flüssige Lack passiert die Düse und ein Piezoquarz regt die Düse mit einer Ultraschallfrequenz ($\propto \mathrm{kHz}$) zum Schwingen an. Bildet der Lack einen dünnen Film auf dem Sprühkopf, so werden stehende Wellen auf ihm erzeugt. Ist die Amplitude der Schwingung stark genug, so können Tropfen vom Flüssigkeitsfilm gelöst werden - der Lack wird zerstäubt. Ein von oben gerichteter Gasstrom lenkt den zerstäubten Strahl in Richtung des Substrats. Das Substrat wird nahe der Siedetemperatur der Trägerflüssigkeit gehalten, sodass diese beim Auftreffen verdampft und nur die übrigen Bestandteile (organische Moleküle oder Nanopartikel) eine dünne Schicht auf dem Substrat bilden können. (Details zum verwendeten Setup sind in Abschnitt 4.1 beschrieben).

Die Größe der Tropfen im Lacknebel ist im Allgemeinen abhängig von den Materialeigenschaften der Trägerflüssigkeit (Oberflächenspannung, Massendichte, Kompressibilität und Viskosität: $\sigma, \rho, \kappa_l, \eta$) sowie Frequenz f_0 , Amplitude a und Durchflussrate Q des Sprühkopfes. Häufig wird in Tabellenbüchern entweder die Kompressibilität oder die Schallgeschwindigkeit v einer Flüssigkeit angegeben. Beide Größen sind bei vernachlässigbarer Schallabsorption mit der Massendichte über die Newton-Laplace-Gl. (19) verknüpft. [G27, G28]

$$v = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot \kappa_l}} \tag{19}$$

Ausgehend von der Schalltheorie nach *Rayleigh* [G29] kann die Länge der Oberflächenwelle auf dem Flüssigkeitsfilm nach Gl. (20) bestimmt werden.

$$\lambda_L = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{\pi \cdot \sigma}{\rho \cdot {f_0}^2}} \tag{20}$$

Lang [G30] hat 1962 empirisch gezeigt, dass der Tropfendurchmesser über einen Faktor von $G \approx 0{,}34$ mit dieser Wellenlänge korreliert werden kann. Ein Jahr später veröffentlichten *Peskin* und *Raco* [G31] einen Faktor von $G = 0{,}5$. Der Faktor G aus Gl. (21) ist also widersprüchlich bestimmt. Die berechnete Tropfengröße verschiedener Lösungsmittel sind in Anhang 1 zusammengestellt.

$$D_L = G \cdot \lambda_L \tag{21}$$

Neueste Ergebnisse wurden von *Rajan* und *Pandit* 2001 veröffentlicht. [G32] Hier wird der Faktor über Gl. (22) in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften behandelt.

$$G = \frac{1 + A \cdot (We)^{2/9} \cdot (Oh)^{1/6} \cdot (I_N)^{1/36}}{2} \tag{22}$$

$$\text{mit} \quad We = \frac{f_0 \cdot \rho}{\sigma} \cdot Q \quad \text{und} \quad Oh = \frac{\eta}{f_0 \cdot \rho} \cdot a^{-2} \quad \text{und} \quad I_N = \frac{f_0^2}{\nu} \cdot \frac{a^4}{Q}$$

Der Korrelationsparameter wurde zu $A = 0{,}1$ ermittelt. Die Zerstäubung findet erst ab kritischen Werten für die Durchflussrate und die Amplitude statt. Diese Grenzen sind ebenfalls aus Ref. [G32] bekannt.

$$Q_{crit} = \frac{\sigma}{f_0 \cdot \rho} \quad \text{und} \quad a_{crit} = \frac{2 \cdot \eta}{\rho} \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho}{\pi \cdot \sigma \cdot f_0}} \tag{23}$$

Die Amplitude der Schwingung ist experimental nur schwer direkt erfassbar aber sie hängt mit der verwendeten elektrischen Leistung P_{nozzle} zusammen. Die Intensität I_P ist als Leistung pro Fläche in Gl. (24) definiert. [G32]

$$I_P = \frac{1}{2} \cdot a^2 \cdot \rho \cdot \nu \cdot (2\pi \cdot f_0)^2 \tag{24}$$

Geht man davon aus, dass der Piezokristall verlustfrei seine Energie an die Flüssigkeit überträgt, so lässt sich eine obere Schranke ermitteln. Die Fläche A_{nozzle} bestimmt sich dann durch die Düsenöffnung D_{nozzle}.

$$I_P < \frac{P_{nozzle}}{A_{nozzle}} \quad \text{mit} \quad A_{nozzle} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{nozzle}^2 \tag{25}$$

Das Einsetzen von Gl. (25) in Gl. (24) ergibt eine Abschätzung der Amplitude nach Gl. (26).

$$a < \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{1}{D_{nozzle} \cdot 2\,\pi \cdot f_0} \cdot \sqrt{\frac{P}{\rho \cdot \nu}} \tag{26}$$

In der Regel wird ohne den von oben gerichteten Gasstrom die kritische Leistung experimentell ermittelt. Man strebt eine sichtbare Zerstäubung an indem die Durchflussrate langsam bis zu diesem kritischen Punkt erhöht wird (Foto s. Abbildung 12).

2.6 Blitzlampenbehandlung (FLA)

Die Blitzlampenbehandlung (FLA ist engl. für „*flash lamp annealing*“) basiert im Grunde auf einem Kondensator, welche über eine Spule und z.B. Xe-Lampe entladen wird. Der Kondensator bzw. die Spule ermöglichen das Einstellen von Blitzenergie bzw. -dauer. Eine vereinfachte Beispielschaltung ist in Abbildung 13 dargestellt.

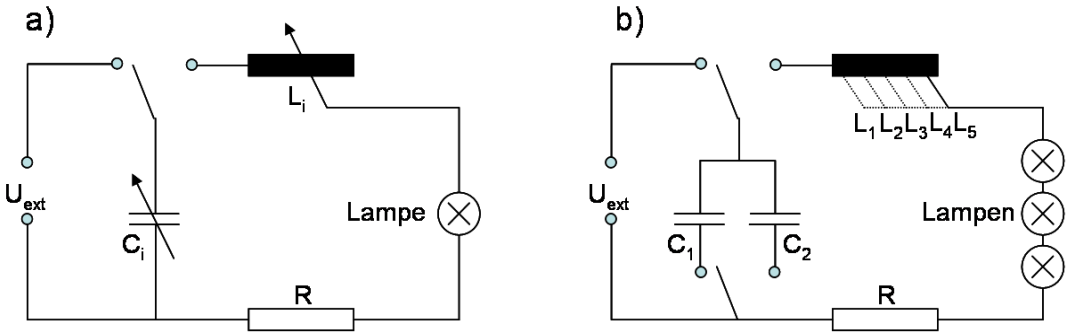


Abb. 13 Mögliche FLA-Schaltungen nach Ref. [G33] mit variablem Kondensator und variabler Spule. Die allgemeine Schaltung a) wird in der Regel mit diskreten Bauelementen b) realisiert.

In den meisten Anwendungen kann die Kapazität (C_1 oder C_2) sowie Induktivität $L_{1...5}$ variiert werden, um den Bereich der Blitzparameter auszudehnen. Die zu behandelnde Probe wird unter der Lampe platziert und kann vorgeheizt werden. Eine Blitzenergie von 1 bis 150 J/cm² [G33-G35] ermöglicht dabei Temperaturen von 1000 bis 2000 °C [G33, G36, G37] über einen kurzen Zeitraum von 100 µs bis 500 ms [G33, G35, G37-G39]. Das Vorheizen (bis ~700 °C [G34, G38, G40]) hilf unter anderem eventueller kurzzeitiger mechanischer Verspannung entgegenzuwirken indem der Temperaturgradient in Richtung der Probentiefe verringert wird. Die Abbildung 14 zeigt ein Schema.

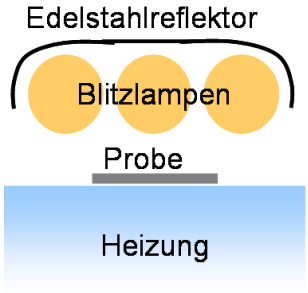


Abb. 14 Schemaskizze eines Lampengehäuses nach Ref. [G33, G38]. Die Lampen sind zylindrisch geformt.

3 Methoden zur Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden alle verwendeten Analysemethoden in ihrer Funktionsweise beschrieben. Es wird neben Beugungsverfahren zwischen spektroskopischen und Bild gebenden Verfahren unterschieden.

3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)

In der Infrarotspektroskopie (IRS) wird die spektrale Intensitätsänderung des Lichtes einer (nicht-monochromatischen) infraroten Strahlungsquelle (glühender Körper bzw. Schwarzer Strahler) nach Wechselwirkung mit einer Prob gemessen. Entscheidend für die Änderung der Intensität sind atomare oder molekulare Schwingungen, da infrarotes Licht direkt mit elektrischen Dipolen in Wechselwirkung tritt (Absorption und Streuung). Die Datenauswertung des verwenden Vertex80v-Spektrometer von der Firma Bruker basiert auf dem Prinzip der Fourier-Transformation (FT). Die Fourier-Transformation bildet bijektiv aus dem Ortsraum (Interferogramm) in den Frequenzraum (Einkanalspektrum) ab. [M1]

Fourier-Transformation:
$$\hat{I}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot I(x) \cdot \exp(-i \cdot \omega \cdot x) \tag{27}$$

Fourier-Synthese:
$$I(y) = \frac{1}{\sqrt{2\cdot\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \hat{I}(\omega) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot y) \tag{28}$$

Der Messaufbau beruht auf dem Michelson-Interferometer [M2], welches in Abbildung 15 skizziert ist.

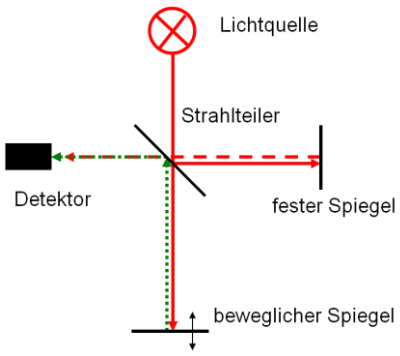


Abb. 15 Prinzipskizze: Michelson-Interferometer.

Es gibt zwei unterschiedlich lange Distanzen, welche das Licht nach Passierung des Strahlteilers zurücklegen kann (fester und loser Spiegel). Werden beide Strahlen am Detektor zur Interferenz gebracht entsteht das Intensitätsbild über der Spiegelposition (Interferogramm). Die Abbildung in den Fourier-Raum (Frequenzraum) nach Gl. (27) zeigt ein Intensitätsspektrum über der Wellenzahlachse ($\nu = 1/\lambda \rightarrow [\nu] = 1/\mathrm{cm}$). Das Spektrometer wird nun um dieses Interferometer konstruiert indem nach der Lichtquelle eine Blende und vor dem Detektor die Probe platziert wird (s. Abbildung 16).

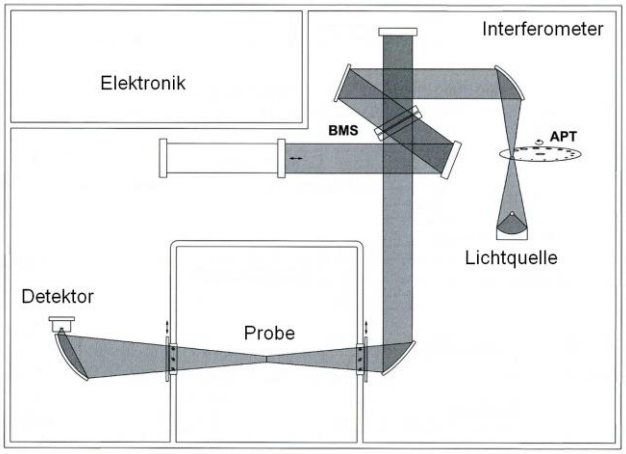


Abb. 16 Vereinfachter Aufbau des Bruker Vertex80v-Spektrometers nach Ref. [M3]. (BMS ist engl. für „*Beam Splitter*“ und APT ist engl. für „*Aperture*“).

Abhängig von der verwendeten Probenbeschaffenheit kann Reflexion (R), Transmission (T), abgeschwächte Totalreflexion (ATR) oder diffuse Reflexion (DR) gemessen werden. In dieser Arbeit wurde Transmission, Reflexion und diffuse Reflexion untersucht. Die gemessene Intensität ist immer mit dem spektralen Profil des Schwarzen Körpers gewichtet, daher wird in der Regel ein Referenzsubstrat gemessen auf welches das gemessene Einkanalspektrum normiert wird. Das Resultat nennt sich Zweikanalspektrum ($0 \le \hat{I} / \hat{I}_{ref} \le 1$). Diese Betrachtung folgt aus der Definition des Transmissions- bzw. Reflexionskoeffizienten über die Fresnel-Gleichungen [M4]. Ausgehend vom Lambert-Beer-Gesetz [G11, G12] kann im Fall der Transmission für $\phi_0 = 0°$ ein molarer Absorptionskoeffizient nach Gl. (29) definiert werden

$$a_{LB} = \frac{1}{c_{mol} \cdot d} \cdot \frac{1}{\lg(\mathrm{e})} \cdot \ln\left(\frac{\hat{I}_{ref}}{\hat{I}} \right) \tag{29}$$

Hier ist c_{mol} die molare Konzentration und d die durchstrahlte Schichtdicke. Prinzipiell kann die DR wie ein Transmissionsspektrum behandelt werden, da die Abhängigkeit vom Einfallswinkel als vernachlässigbar angenommen wird; jedoch resultiert aus Streuung S eine zusätzliche Abschwächung detektierter Intensität. Abhilfe schafft die Kubelka-Munk-Theorie aus Gl. (30), welche für DR-Messungen angewandt werden. [M5, M6]. Der Term aus Gl. (30) gilt für ideal diffus reflektiertes Licht und daher wird der Reflexionskoeffizient bei unendlicher Schichtdicke vorausgesetzt ($R \to R_\infty$). Üblicherweise werden die so genannten Kubelka-Munk-Einheiten ($A/S = a_{KM} \cdot c_{mol} \cdot \lg(e)/S$) verwendet und die Diffuse-Reflexion-Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie wird mit DRIFT-Spektroskopie abgekürzt [M6, M7].

$$a_{KM} = \frac{S}{c_{mol}} \cdot \frac{1}{\lg(\mathrm{e})} \cdot \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \tag{30}$$

Der Nenner $\lg(e)$ in Gl. (29) und Gl. (30) entsteht, da der molare Absorptionskoeffizient aus historischen Gründen zur Basis 10 definiert ist.

3.2 Lichtstreuung an Materie

Tritt Licht in Wechselwirkung mit Material, können verschiedene physikalische Prozesse ablaufen. Neben Reflexion, Transmission, Absorption, Photolumineszenz (PL), Beugung etc. treten auch Streuprozesse auf [M8]. Die Lichtstreuung an Materie wird im Photonenbild betrachtet. Dabei werden zunächst folgende Energien definiert:

Energie des einfallenden Photons: $E_i = \hbar\,\omega_i$ (31)
Energie des gestreuten (ausfallenden) Photons: $E_s = \hbar\,\omega_s$ (32)

Hier ist $\hbar$ die auf 2π normierte Planck-Konstante. Wird ein Photon an Materie gestreut, kann es elastisch ($\omega_i = \omega_s$) oder inelastisch ($\omega_i \neq \omega_s$) in Wechselwirkung treten. Die Indizes ‚*i*' und ‚*s*' stehen für einfallend (*incident*) und gestreut (*scattered*). Die elastische Streuung ist bekannt als Rayleigh- [M9] oder Mie-Streuung [M10]. Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichtes groß gegenüber der geometrischen Abmessung der Streuzentren ist. Für größere Streuzentren tritt Mie-Streuung auf. In Abbildung 17 ist ein Beispiel für Rayleigh bzw. Mie-Streuung dargestellt.

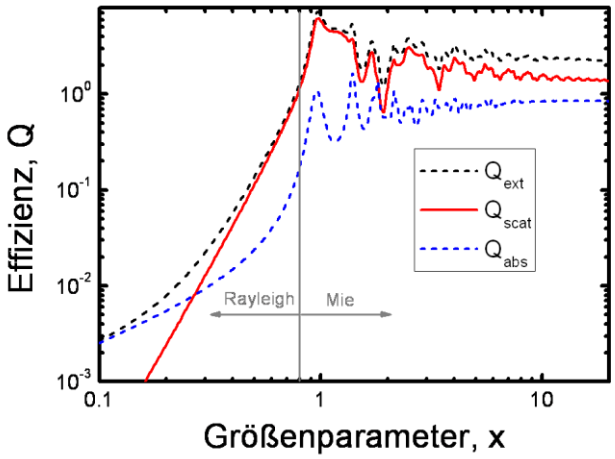


Abb. 17 Simulierte elastische Lichtstreuung hervorgerufen durch unterschiedlich große Silizium Partikel ($x = 2\pi\, r_{Particle} / \lambda$) in Ethanol bei einer Wellenlänge von $\lambda = 514{,}5\ \mathrm{nm}$. Simulation mit MiePlot v4.3 [M11].

Die auftretende Energiedifferenz der inelastischen Streuung verrichtet Arbeit an der Materie in der Form, dass Atome im Kristall zum Schwingen angeregt werden. Es gibt zwei wesentliche Arten der inelastischen Streuung, die Brillouin-Streuung und die Raman-Streuung. [M12] Der Begriff Phonon ist eine Bezeichnung für Quasiteilchen aus der Quantenmechanik zur Beschreibung dieser Gitterschwingungen.

3.2.1 Raman-Spektroskopie

In der Raman-Spektroskopie wird eine monochromatische kohärente Lichtquelle (z.B. Laser) auf eine Probe gerichtet und die von ihr gestreute Intensität über der Energie gemessen. Die

Raman-Streuung bezeichnet die Erzeugung oder Vernichtung optischer Phononen, wohingegen akustische Phononen unter die Brillouin-Streuung gezählt werden. [M8, M12] Optische und akustische Phononen unterscheiden sich lediglich in ihrer Dispersionsrelation (s. Abbildung 18).

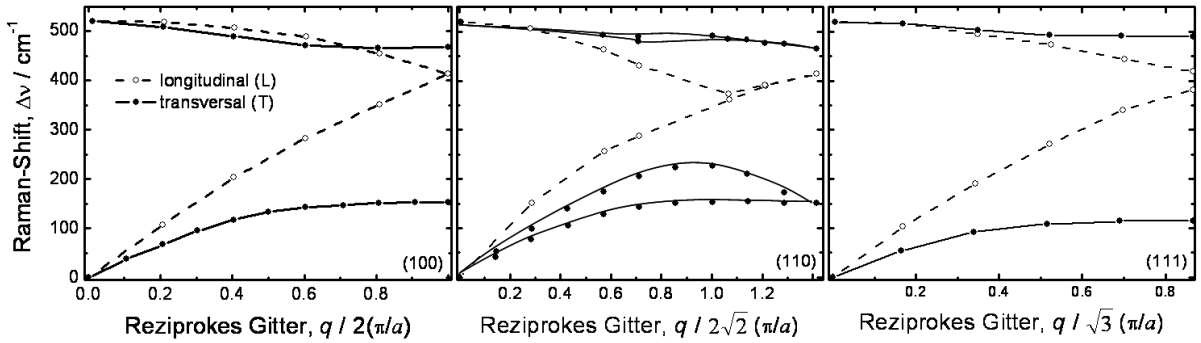


Abb. 18 Phononendispersion eines tetragonalen Siliziumkristalls, gezeigt sind drei wesentliche Kristallrichtungen; akustische Phononen beginnen bei $\Delta\nu_{APh}(q=0)=0$ und optische Phononen bei $\Delta\nu_{OPh}(q=0)=520\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die eingezeichneten Linien deuten den Verlauf der Dispersionsrelation an. [M13]

Im Fall der Raman-Spektroskopie kann ein Photon nach inelastischer Streuung ein optisches Phonon erzeugen (Stokes-Streuung) oder vernichten (Anti-Stokes-Streuung). Die Bezeichnung wurde historisch Festgelegt und ist auf *Stokes* 1852 [M14] zurückzuführen.

Unter vernachlässigbarer thermischer Dissipation schwingen diese Phononen genau mit der Energiedifferenz $\Delta E_s = \hbar\,\omega_s - \hbar\,\omega_i$. Man bezeichnet die Größe ΔE_s als Raman-Verschiebung (engl. „*Raman shift*“), schreibt $\Delta\nu$ und gibt es in Wellenzahleinheiten $[\Delta\nu]=1/\mathrm{cm}$ an. In der Regel wird die Stokes-Streuung gemessen, da Anti-Stokes-Streuung aufgrund der Temperaturabhängigkeit bei Raumtemperatur ($RT=300\,^{\circ}\mathrm{C}$) wesentlicher schwächer gemessen wird. Man kann jedoch das Intensitätsverhältnis von Stokes- zu Anit-Stokes-Signal nutzen, um die lokale Temperatur zu messen [M15]. Eine real gemessene Raman-Bande ist immer mit der spektralen Auflösung (Gauß-Breite der Rayleigh-Streuung) überlagert und lässt sich im Fall einer einkristallinen Probe mit einem Voigt-Fit entfalten (engl. „*deconvolution*“). Der so genannte Raman-Effekt kann in klassischer und quantenmechanischer Beschreibung erklärt werden.

3.2.1.1 Klassische Deutung des Raman-Effektes

Die klassische Theorie nimmt an, dass eine Gitterschwingung (Phonon) eine ortsabhängige dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{\varepsilon}_r(\underline{x})$ zur Folge hat. [M16] Dabei ist $\underline{x}$ die Auslenkung eines beliebig gewählten Gitterpunktes. Ein klassischer Dipol hat die Polarisierbarkeit $\alpha(\underline{x})=\varepsilon_0\left[1-\tilde{\varepsilon}_r(\underline{x})\right]$. Dieser Dipol emittiert nach Anregung durch ein äußeres elektrisches Feld elektromagnetische Strahlung.

$$\underline{P}=\alpha(\underline{x})\cdot\underline{E}_{ext}(t) \tag{33}$$

Das externe elektrische Feld $\underline{E}_{ext}(t) = \underline{E}_0 \exp(\mathrm{i}\,\omega_i\, t)$ entspricht dem anregenden Licht mit der Kreisfrequenz ω_i. Die Gitterschwingung kann in guter Näherung als harmonisch betrachtet werden und daher ist Gl. (34) formulierbar.

$$\underline{x} = \underline{x}_0 \cdot \exp(\mathrm{i}\,\Omega\, t) \tag{34}$$

Mithilfe dieser Gl. (34) wird deutlich, dass die dielektrische Funktion in einer komplexen Fourier-Reihe (Gl. 35) entwickelt werden kann. Es können daher in allgemeiner Form alle $m-$fachen Phononenfrequenzen auftreten.

$$\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{\varepsilon}_r[\underline{x}(t)] = \sum_{-\infty}^{\infty} a_m \cdot \exp(\mathrm{i}\, m \cdot \Omega\, t) \tag{35}$$

Setzt man Gl. (35) in Gl. (33) unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit ein, so erhält man in Gl. (36) die klassische Beschreibung der Entstehung des Raman-Effekts.

$$\begin{aligned}
\underline{P} &= \alpha(\underline{x}) \cdot \underline{E}_{ext}(t) = \varepsilon_0[1 - \tilde{\varepsilon}_r(\underline{x})] \cdot \underline{E}_0 \exp(\mathrm{i}\,\omega_i\, t) \\
&= \varepsilon_0\left[1 - \sum_{-\infty}^{\infty} a_m \cdot \exp(\mathrm{i}\, m \cdot \Omega\, t)\right] \cdot \underline{E}_0 \exp(\mathrm{i}\,\omega_i\, t) \\
&= \varepsilon_0(1 - \tilde{\varepsilon}_{r,0}) \cdot \underline{E}_0 \exp(\mathrm{i}\,\omega_i\, t) + \varepsilon_0 \cdot a'_1 \cdot \exp[\mathrm{i}(\Omega + \omega_i)t] + \varepsilon_0 \cdot a'_2 \cdot \exp[\mathrm{i}(2\,\Omega + \omega_i)t] + \ldots \\
&\quad + \varepsilon_0 \cdot a'_{-1} \cdot \exp[\mathrm{i}(\Omega - \omega_i)t] + \varepsilon_0 \cdot a'_{-2} \cdot \exp[\mathrm{i}(2\,\Omega - \omega_i)t] + \ldots
\end{aligned} \tag{36}$$

In diesem Zusammenhang kann das Raman-Spektrum als Summe harmonischer Oberschwingungen der dielektrischen Funktion interpretiert werden. Ist $m = 1$ so spricht man von der Raman-Bande erster Ordnung und ist $m = 2$, dann wird von zweiter Ordnung oder Zwei-Phononen-Prozess gesprochen. Das gleiche gilt für Multiphononen-Prozesse mit beliebigem m. Es ist jedoch zu beachten, dass Multiphononen-Prozesse nicht unbedingt exakt bei m fachen Phononenfrequenzen auftreten, da z.B. bei höheren Energien das Gitter-Potential nicht mehr als harmonisch angenommen werden kann.

3.2.1.2 Quantenmechanische Deutung des Raman-Effektes

Zur quantenmechanischen Herleitung wird in der Regel eine Darstellung wie in Abbildung 19 angenommen.

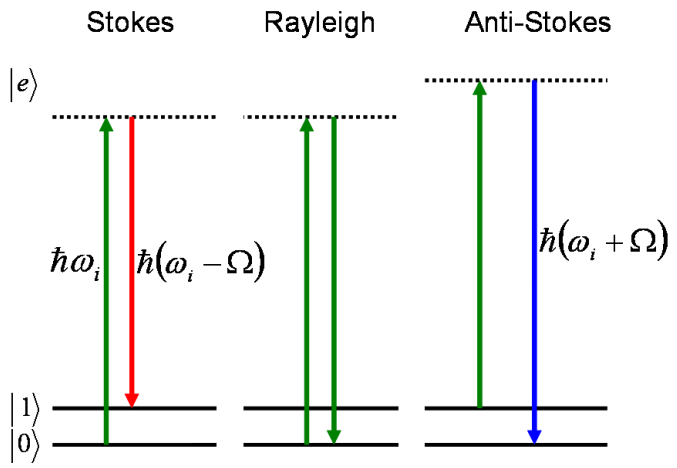


Abb. 19 Schematische Darstellung der für den Raman-Effekt relevanten Energieniveaus: Grundzustand $|0\rangle$, erster vibronischer Zustand $|1\rangle$ und angeregter Zustand $|e\rangle$.

Ein Photon der Energie $\hbar\omega_i$ trifft auf das System und regt es von einem Grundzustand $|0\rangle$ in einen angeregten Zustand $|e\rangle$ an. Dieser angeregte Zustand ist im Allgemeinen virtuell und existiert damit nur innerhalb der Energie-Zeit-Unschärfe $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$. Das heißt nach einer Zeit Δt verlässt das System den Zustand $|e\rangle$ und gibt Energie in Form eines gestreuten Photons $\hbar\omega_i$ oder $\hbar(\omega_i \pm \Omega)$ ab.

3.2.1.3 Räumlich eingeschränkte Phononen

Aufgrund der viel höheren Lichtgeschwindigkeit gegenüber der Schallgeschwindigkeit akustischer Phononen ($c_n >> v$) ist die lineare Photonendispersionskurve $\omega_i(q) = c_n \cdot q$ für Kristalle sehr nahe am Γ-Punkt (also $q = 0$ s. Abbildung 18).

$$\hbar q' = \hbar q + \hbar Q + \hbar q_0 \xrightarrow{c_n >> v} \hbar q' = \hbar q + \hbar Q \qquad (37)$$

Die Gl. (37) stellt die Quasiimpulserhaltung dar und bedeutet, dass für hinreichend große periodische Einkristalle der Raman-Effekt am Γ-Punkt ($q \to 0$) beobachtet wird, wenn $Q = 2\pi/a$ der reziproke Gittervektor der Gitterkonstante a ist. Diese Quasiimpulserhaltung weicht auf, wenn ein Kristall keine weitreichende Periodizität besitzt. Die Größenordnung einer kritischen Länge D_{crit}, ab welcher diese Aufhebung im gemessenen Raman-Spektrum sichtbar ist, hängt von der Phononendispersion $\omega_0(q)$ der betrachteten Materie (als Einkristall) ab. Für Silizium kann ein Wert von $D_{crit} \approx 10\ \mathrm{nm}$ angegeben werden [M17, M18]. Zwei wesentliche Beispiele einer Aufhebung der Quasiimpulserhaltung ist z.B. a-Si, und nc-Si. In diesen Materialien treten im Raman-Spektrum Beiträge der gesamten Phononendispersion auf (s. Abbildung 20).

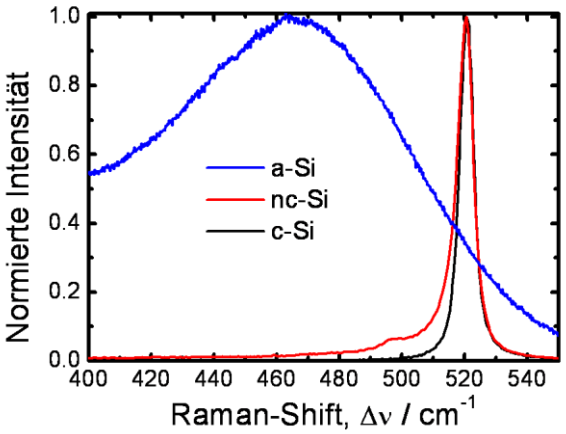


Abb. 20 Exemplarische Raman-Spektren von a-Si, nc-Si und c-Si.

Es ist in Abbildung 20 deutlich zu erkennen, dass a-Si ein stark verbreitertes Raman-Signal liefert, wohingegen nc-Si nicht so weit gegenüber c-Si verschoben und verbreitert ist. Der Grund hierfür ist die Kristallstruktur. Amorphes Si hat keine Periodizität und nc-Si hat üblicherweise eine Größenverteilung verschiedener Partikelgrößen, welche teilweise kleiner als $\sim 10\,\mathrm{nm}$ sind. Im Fall des a-Si werden daher Beiträge der gesamten Brillouin-Zone im Raman-Spektrum sichtbar.

Man kann diesen Effekt (engl. „*Phonon Confinement*“) mathematisch beschreiben indem eine Formfunktion im realen Raum zur Beschreibung der Materialverteilung angenommen wird. Die Phononendispersion gewichtet mit der Fourier-transformierten Formfunktion bildet schließlich auf die Energieskala (Raman-Shift) ab. Eine Beschreibung aus diesem Ansatz stammt von *Richter* (1981) [M19], *Campbell* und *Fauchet* (1986) [M20] und wird daher in nachfolgender Literatur von *Roodenko* (2010) [M21] auch als „RCF-Modell“ bezeichnet.

Für einen Kristall mit periodischer Randbedingung und der Gitterkonstante a gilt folgende Bloch-Funktion:

$$u(q_0, r) = u(q_0, r + a) \tag{38}$$

Hier ist q_0 der Wellenvektor für einen Ein-Phononprozess (Schnittpunkt zwischen Photonen- und Phononendispersion) und r ist die Raumkoordinate. Eine allgemeine Wellenfunktion eines Phonons folgt dieser periodischen Randbedingung und lässt sich schreiben als:

$$\phi(q_0, r) = u(q_0, r) \cdot \psi(q_0, r) \tag{39}$$

In Gl. (39) ist $\psi(q_0, r)$ eine beliebige Einhüllende („Wellenpaket“) und kann in einem Fourier-Integral dargestellt werden.

$$\psi(q_0, r) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3q \cdot C(q_0, q) \cdot \exp(\mathrm{i}\, q\, r) \tag{40}$$

Um die Fourier-Koeffizienten $C(q_0,q)$ bestimmen zu können, muss also die Fourier-Synthese aus Gl. (41) betrachtet werden.

$$C(q_0,q)=\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\int_{-\infty}^{\infty}d^3r\cdot\psi(q_0,r)\cdot\exp(-\mathrm{i}\,q\,r) \tag{41}$$

Die Gl. (41) ist eine allgemeine Formulierung. Im Fall eines unendlich ausgedehnten Kristalls ist die Einhüllende einer ebenen Welle der Form $\psi_{\inf}(q_0,r)=\exp(\mathrm{i}\,q_0\,r)$. Berechnet man für diesen trivialen Fall die Fourier-Koeffizienten, so erhält man folgendes Ergebnis.

$$C_{\inf}(q_0,q)=\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\int_{-\infty}^{\infty}d^3r\cdot\exp(\mathrm{i}\,q_0\,r)\cdot\exp(-\mathrm{i}\,q\,r)=\delta(q-q_0) \tag{42}$$

Wobei $\delta(q-q_0)$ den Wert 1 an der Stelle q_0 und 0 sonst annimmt. Damit ist gezeigt, dass im Fall eines unendlich ausgedehnten Kristalls nur Phononen mit $q=q_0$ nahe dem $\Gamma-$Punkt beitragen.

Für den Fall kleiner Partikel, deren charakteristische Länge in die Größenordnung der Wellenlänge von $\exp(\mathrm{i}\,q_0\,r)$ gelangen, wird nun mit einer Formfunktion $w(r,D)$ gewichtet.

$$\psi(q_0,r)=w(r,D)\cdot\exp(\mathrm{i}\,q_0\,r) \tag{43}$$

Die Formfunktion enthält alle geometrischen Informationen der betrachteten Partikel. Außerdem ist bekannt, dass die Aufenthaltwahrscheinlichkeit eines Phonons über das Betragsquadrat der Wellenfunktion bestimmt ist. Das gilt sowohl für den Ortsraum als auch für den Impulsraum. Daher gibt Gl. (44) mit der Approximation $q_0\to 0$ an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Phonon den Impuls q besitzt.

$$|C(q)|^2=\frac{1}{(2\pi)^6}\cdot\left|\int_{-\infty}^{\infty}d^3r\cdot w(r,D)\cdot\exp(-\mathrm{i}\,q\,r)\right|^2 \tag{44}$$

Die Emission eines Photons während des Übergangs von einem angeregten Zustand in einen niedrigeren Zustand kann nach der Fourier-Transformation als Lorentz-Funktion $L[\Omega,\Omega'(q)]$ geschrieben werden, dessen Breite γ_τ dem Reziproken der Lebensdauer des angeregten Zustands entspricht. Letztendlich besteht in Gl. (45) die folgende Proportionalität der gemessenen Raman-Intensität, wenn über die gesamte Brillouin-Zone integriert wird:

$$\hat{I}_{total}(\Omega)\propto\int_{\text{Brillouin-Zone}}d^3q\cdot|C(q)|^2\cdot L[\Omega,\Omega'(q)]\qquad\text{mit}\qquad L[\Omega,\Omega'(q)]=\frac{\gamma_\tau^2}{\gamma_\tau^2+(\Omega-\Omega'(q))^2} \tag{45}$$

Will man Gl. (45) zur Modellierung von experimentellen Größen nutzen, ist die entscheidende Größe die Formfunktion und ihr Bild im Fourier-Raum.

3.3 Änderung der Lichtpolarisation an Materie

Die wesentliche Grundlage bei optischen Analysemethoden wie spektroskopischer Ellipsometrie (SE) ist die Messung des Polarisationszustandes nach Reflexion an einer Probe, wenn der eingehende Polarisationszustand bekannt ist. Der Einfallswinkel des Lichtes ist häufig nahe des Brewster-Winkels.

Für die vollständige Beschreibung des Polarisationszustandes sind zeitabhängige Intensitäten zu bestimmen, welche Amplitude und Phaseninformation enthalten. Intensitäten werden über Detektoren in Spannungssignale umgewandelt und z.B. mithilfe eines *Lock-In*-Verstärkers ist die Messung komplexer Spannungssignale möglich.

3.3.1 Fresnel-Formeln

Die Fresnel-Formeln sind die grundlegenden Gleichungen der Reflexion $\tilde{r}$ und Transmission $\tilde{t}$ von polarisiertem Licht an einer Probe. Es wird unterschieden zwischen zwei Spezialfällen der linearen Polarisation ('s'-senkrecht und 'p'-parallel zur Einfallsebene). Es folgen die vier Gln. (46). [M22]

$$\begin{aligned}
\tilde{t}_s &\equiv \left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_s = \frac{2\cdot\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_0)}{\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_0)+\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_1)} \qquad \tilde{t}_p \equiv \left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}}\right)_p = \frac{2\cdot\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_0)}{\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_0)+\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_1)} \\
\tilde{r}_s &\equiv \left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_s = \frac{\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_0)-\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_1)}{\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_0)+\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_1)} \qquad \tilde{r}_p \equiv \left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}}\right)_p = \frac{\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_0)-\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_1)}{\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_0)+\tilde{n}_0\cdot\cos(\phi_1)}
\end{aligned} \tag{46}$$

Hierbei ist der Einfallswinkel $\phi_{0,1}$ gemessen zur Probennormalen und das Snell-Gesetz (Gl. 47) verknüpft diese mit dem Brechungsindex $n_{0,1}$ (= Phaseninformation), welcher der Realteil der allgemein komplexen Brechzahl $\tilde{n}_{0,1} = n_{0,1} + \mathrm{i}\cdot\kappa_{0,1}$ ist. Der Imaginärteil $\kappa_{0,1}$ heißt Extinktionskoeffizient und enthält die Eigenschaft der Absorption.

$$\sin(\phi_0)\cdot n_0 = \sin(\phi_1)\cdot n_1 \qquad \text{mit} \qquad \kappa_{0,1} = 0 \tag{47}$$

Die bis hier verwendeten Indizierungen 0 und 1 nummerieren die Medien, welche die betrachtete Grenzfläche definieren. Meist steht 0 für Luft oder Vakuum und 1 steht für das Substrat. Obige Gleichungen gelten für jede Grenzfläche und können über eine konvergente geometrische Reihe auf komplizierte Schichtstrukturen verallgemeinert werden. Das Beispiel für ein Dreischichtmodell [M23, M24] ist in Gl. (48) gezeigt.

$$\left.\begin{aligned}
\tilde{r} &= \tilde{r}_{01} + \tilde{t}_{01}\cdot\tilde{t}_{10}\cdot\frac{1}{\tilde{r}_{10}}\cdot\left(\frac{\tilde{a}^2\cdot\tilde{r}_{12}\cdot\tilde{r}_{10}}{1-\tilde{a}^2\cdot\tilde{r}_{12}\cdot\tilde{r}_{10}}\right) \\
\tilde{t} &= \frac{\tilde{a}\cdot\tilde{t}_{12}\cdot\tilde{t}_{01}}{1-\tilde{a}^2\cdot r_{12}\cdot r_{10}}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{mit} \qquad \tilde{a} = \exp\left[\mathrm{i}\cdot 2\pi\cdot\frac{z}{\lambda}\left(\tilde{n}_1\cdot\cos(\phi_1)\right)\right] \tag{48}$$

3.3.2 Jones-Formalismus

Der Jones-Formalismus ist ein nützliches mathematisches Hilfsmittel zur Beschreibung optischer Bauelemente wie z.B. Polarisatoren in 2-dimensionaler linearer Algebra. Es wird davon ausgegangen, dass der Wellenvektor $\underline{k}$ parallel zur z'-Achse liegt ($\underline{k} \cdot \hat{\underline{z}}' = k$). Damit liegt das elektrische Feld $\underline{E}$ immer in der ps-Ebene. Der Ausdruck ‚linear' vermittelt sofort, dass es sich um ausschließliche lineare Operatoren (optische Komponenten entsprechen 2x2-Matrizen) auf das elektrische Feld handelt, d.h. Lichtstreuung und nichtlineare Optik werden damit nicht behandelt. Nichtlineare Effekte können mit dem Müller-Formalismus in 4 Dimensionen mathematisch ähnlich behandelt werden.

Obwohl theoretisch zwei Eigenzustände der Polarisation ausreichen, wird in der Praxis zwischen den vier folgenden Schreibweisen unterschieden:

x-Polarisation: $\underline{J}_p = \frac{\underline{E}_p}{E_0} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ y-Polarisation: $\underline{J}_s = \frac{\underline{E}_s}{E_0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ (49)

rechts zirkulare Polarisation: $\underline{J}_{LC} = \frac{\underline{E}_{LC}}{E_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathrm{i} \end{pmatrix}$ links zirkulare Polarisation: $\underline{J}_{RC} = \frac{\underline{E}_{RC}}{E_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\mathrm{i} \end{pmatrix}$

3.3.3 Spektroskopische Ellipsometrie (SE)

Der Aufbau des optischen Pfades eines Ellipsometers kann je nach Bauart variieren; das Grundprinzip bleibt dabei aber erhalten. Der Polarisationszustand (Amplitude und Phase) kann mit folgenden vier Typen untersucht werden [M25]:

a) Rotierender Analysator ohne Kompensator

$$\underline{E}_{out} = \left[A(\alpha) \cdot R \cdot P\right] \cdot \underline{E}_{in}$$

b) Rotierender Analysator mit Kompensator

$$\underline{E}_{out} = \left[A(\alpha) \cdot K \cdot R \cdot P\right] \cdot \underline{E}_{in}$$

c) Rotierender Kompensator

$$\underline{E}_{out} = \left[A \cdot K(\beta) \cdot R \cdot P\right] \cdot \underline{E}_{in}$$

d) Phasenmodulator

$$\underline{E}_{out} = \left[A \cdot PEM(\Delta\eta) \cdot R \cdot P\right] \cdot \underline{E}_{in}$$

In den eckigen Klammern steht jeweils der optische Pfad als Produkt der Jones-Matrizen.

P - Polarisator	$\underline{E}_{in}$ - eingehendes elektrisches Feld
R - Probe	K - Kompensator / PEM - photoelastischer Modulator
A - Analysator	$\underline{E}_{out}$ - ausgehendes elektrisches Feld

Die grundlegendste Bauform ist in a) gezeigt und soll daher hier beschrieben werden, zusätzliche Elemente (wie PEM und K) dienen lediglich der Verbesserung von

Messgenauigkeit und Messgeschwindigkeit oder der Erweiterung des Messbereichs. In Abbildung 21 ist das betrachtete Setup gezeigt.

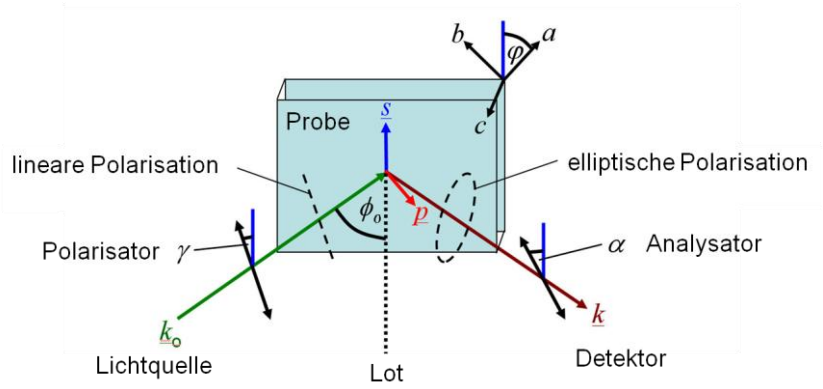


Abb. 21 Optischer Pfad eines Ellipsometers nach a).

Multipliziert man die Jones-Matrizen aus und formt mit der Vorrausetzung $\tilde{r}_s(\gamma) \neq 0$ weiter um, so erhält man das ausgehende elektrische Feld in folgendem Formalismus:

$$\underline{E}_{out}(\alpha) = \tilde{r}_s \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\rho}(\gamma) \cdot \cos^2(\alpha) + \dfrac{\sin(2\alpha)}{2} \\ \tilde{\rho}(\gamma) \cdot \dfrac{\sin(2\alpha)}{2} + \sin^2(\alpha) \end{pmatrix} \quad \text{mit} \qquad \tilde{\rho} = \tilde{r}_p / \tilde{r}_s \tag{50}$$

Gemessen werden Intensitäten $I_{out} = \left|\underline{E}_{out}\right|^2 = I_{DC} + I_{AC}$ anhand eines Spannungssignals (ausführliche Umformungen können im Anhang 2 dieser Arbeit nachvollzogen werden). Das AC-Signal wird in der Praxis auf das DC-Signal normiert und macht somit die Größe $\tilde{\rho}(\gamma)$ unabhängig von der unpolarisierten Lichtintensität.

$$\frac{I_{AC}}{I_{DC}} = \frac{\left|\tilde{\rho}\right|^2 - 1}{\left|\tilde{\rho}\right|^2 + 1} \cdot \cos(2\alpha) + \frac{2 \cdot \rho_1}{\left|\tilde{\rho}\right|^2 + 1} \cdot \sin(2\alpha) \quad \text{mit} \qquad \tilde{\rho} = \rho_1 + \mathrm{i} \cdot \rho_2 \tag{51}$$

In der Ellipsometrie sind die beiden Parameter ψ und Δ als konventionelle Ausgabe vorgeschlagen. [M26]

$$\tilde{\rho} = \left|\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}\right| \cdot \exp\left[\mathrm{i} \cdot (\delta_p - \delta_s)\right] \equiv \tan\psi \cdot \exp(\mathrm{i} \cdot \Delta) \tag{52}$$

Aus $\tilde{\rho}$ lässt sich die so genannte effektive dielektrische Funktion $\langle \tilde{\varepsilon}_r \rangle = \langle \tilde{n} \rangle^2$ nach Gl. (53) bestimmen. [M26, M27] Falls es sich bei der untersuchten Probe um ein isotropes und halbunendliches Medium handelt, kann diese Funktion in guter Näherung der physikalischen dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{n}^2$ gleichgesetzt werden.

$$\langle \tilde{\varepsilon}_r \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + \mathrm{i} \cdot \langle \varepsilon_2 \rangle = \sin^2(\phi_0) \cdot \left[1 + \tan^2(\phi_0) \cdot \left(\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}}\right)^2\right] \tag{53}$$

Der wohl wichtigste Schritt in der Ellipsometrie ist die Bestimmung der Schichtdicke einer dünnen Probe. Dazu nutzt man das so genannte Cauchy-Modell aus Gl. (54). Der Name dieses Modells ist auf *Cauchy* um 1836 [M28] zurückzuführen. Es ist auch als Cauchy-Reihe (nach dem dritten Glied) bekannt und simuliert die optische Dispersion $n(\lambda)$ weit entfernt eines optischen Übergangs.

$$n(\lambda) \cong A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad \text{mit} \qquad \kappa = 0 \tag{54}$$

Die obigen Gleichungen gelten formell auch für anisotrope Medien, nur der mathematische Hintergrund von $\tilde{\rho}$ ist weitaus umfangreicher, weil die Fresnel-Formeln aus Gl. (46) durch 3x3 Matrizen für die Brechzahlen modifiziert werden. Häufig werden uniaxiale Medien untersucht, sodass diese Matritzen nur zwei verschiedene Eigenwerte besitzen. Man ermittelt z.B. die dielektrische Funktion im Koordinatensystem der Probe mit den optischen Achsen parallel zu „*out-of-plane*“ (oop, z-Achse) und „*in-plane*“ (ip, xy-Achse) Orientierung. Eine verwandte Methode, welche in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kommt, nennt sich Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie [M29] und kann die optische Anisotropie zwischen zwei zueinander orthogonaler Achsen ($ip_{||}$ und $ip_{\perp}$) in der Probenebene erfassen. Um möglichst hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten, wird die RAS in der Regel wie im Aufbau d) gestaltet.

3.4 Röntgenbeugung (XRD)

Die Beugung von Röntgenstrahlung an Materie basiert auf der Wechselwirkung von hochenergetischen elektromagnetischen Wellen an Gitterebenen. Dieser Beugungseffekt wurde von *Max von Laue* 1912 [M30] entdeckt und damit die Welleneigenschaft der Röntgenstrahlung nachgewiesen. Seit dem Einsatz dieser Strahlung zur Strukturcharakterisierung (kristalline, quasikristalline, amorphe Strukturen etc.) durch *Bragg* 1913 [M31] ist diese Methode als Analyseverfahren unerlässlich. Wie bereits angedeutet wird das Licht in seiner Natur als (elektromagnetische) Welle behandelt. Die Abbildung 22 zeigt einen einfachen Fall zur Bestimmung der Phasenbeziehung zwei reflektierter Wellen an verschiedenen Gitterebenen im zweidimensionalen Kristall.

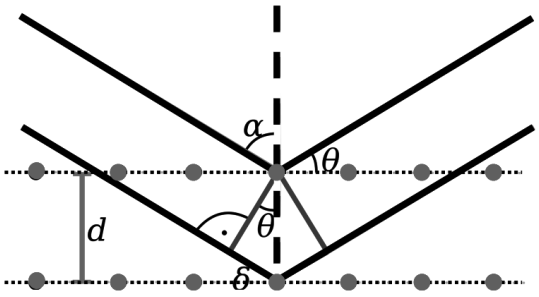


Abb. 22 Beugungschema einer Wellen an einem zweidimensionalem Gitter. Winkelmessungen sind historisch konventionell gewählt.

Der einfallende Röntgenstrahl hat eine festgelegte Wellenlänge λ. Ihre Länge wird festgelegt durch die Strahlungsquelle, welche in der Regel eine K_α-Emission ist [M32]. Aus Abbildung 22 folgt aufgrund der Interferenzbedingungen die Gl. (55).

$$\delta = d \cdot \sin\theta \tag{55}$$

Mit δ als Phasendifferenz zwischen zwei Wellen, welche an parallelen Netzebenen reflektiert werden. Der Netzebenenabstand wird mit d bezeichnet und $\theta = 90° - \alpha$ ist der Einfallswinkel gemessen zu einer Netzebene. Ist die Bedingung für konstruktive Interferenz ($\delta = n \cdot \lambda/2 \; \forall \; n \in \mathrm{N}$) gegeben, so folgt Gl. (56).

$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = d \cdot \sin\theta \qquad \text{(Bragg-Gleichung)} \tag{56}$$

Die Zahl n ist hier eine natürliche Zahl, welche den Grad der Beugungsordnung beschreibt. Im allgemeinen Fall eines periodischen Kristallgitters lässt sich die Kristallstruktur mithilfe der Einheitszelle beschreiben. Sie ist das kleinste räumlich Gitterelement, welches nach periodischer Fortsetzung den gesamten Kristall beschreibt. Die Normalvektoren der Kristallebenen können dann über die Miller-Indizes [h k l] (s. Ref. [M33]) beschrieben werden. Das Beispiel eines tetraedrischen Siliziumgitters wird durch die in Abbildung 23 gezeigte Einheitszelle beschrieben.

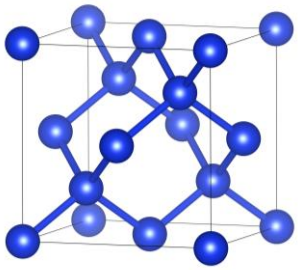


Abb. 23 Einheitszelle eines tetraedrischen Siliziumkristalls nach Ref. [M33].

Der Parameter d ist daher richtungsabhängig, sodass die Orientierung des Kristalls bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls unterschiedliche Reflexe hervorruft. Ein skizzierter Messaufbau ist in Abbildung 24 zu finden.

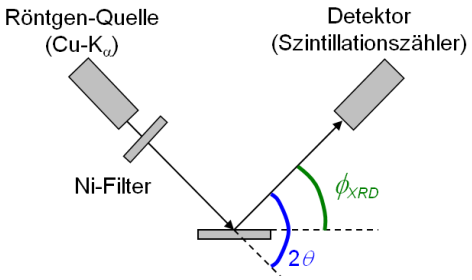


Abb. 24 Skizzierter Messaufbau eines Röntgendiffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie. Beim kalibrierten Diffraktometer gilt $\phi_{XRD} = \theta$.

Die Darstellung der gemessenen Intensität erfolgt über dem doppelten Winkel 2θ. Die so entstehende Kurve eines Reflexes hat bei idealer monochromatischer Quelle eine Lorentzform und ist daher von der spektralen Auflösung der realen Strahlungsquelle (Gaußform) unterscheidbar. Ein real gemessener Reflex wird daher in der Regel unter Kenntnis der spektralen Auflösung mit einer Voigt-Funktion gefittet. Die spektrale Auflösung wird an Proben mit möglichst großen Einkristallen ($> 200\ \mathrm{nm}$) wie LiF gemessen.

3.4.1 Kalibrierung des Einfallswinkels

Die Rockingkurve wird zur Festlegung der 2θ-Achse durchgeführt. Dabei wird eine Referenzprobe (z.B. LiF) gemessen. Man konzentriert sich auf eine hinreichend genau bekannte Reflexposition und misst die detektierte Intensität unter kleinen Verkippungen ($\delta\phi_{XRD} \approx \pm 2°$) des Probenhalters. Die Position höchster Reflexion wird nun auf die bekannte Reflexposition eingestellt.

3.4.2 Kristallitgröße

Die Größe von Strukturen mit einkristalliner Eigenschaft kann über der Halbwertsbreite der auftretenden Reflexe untersucht werden. Insbesondere werden die Reflexe verbreitert, sobald Kristallitgrößen unterhalb des Mikrometerbereichs vorliegen. Die Reflexverbreiterung abhängig von der Kristallgröße wurde von *Scherrer* 1918 [M34, M35] durch Gl. (57) beschrieben.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta} \qquad \text{mit} \qquad \Delta(2\theta) = FWHM_L \qquad \text{(Scherrer-Gleichung)} \qquad (57)$$

Hier ist $K \in [0{,}89;\ 0{,}94]$ ein Formfaktor. Die untere Grenze entspricht kugelförmigen und die obere kubischen Kristalliten. Falls die Form der Kristallite unbekannt ist, dann wird konventionell $K = 0{,}9$ gesetzt. [M36]

3.5 Elektronenmikroskopie (EM)

Die Elektronenmikroskopie kann in verschiedenen Moden durchgeführt werden. Die entsprechende Einteilung ist in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4 Varianten der Elektronenmikroskopie und übliche englische Abkürzungen.

Mode	Ruhebild-EM	Raster-EM
Transmission	Transmissions-EM (TEM)	Raster-Transmission-EM (STEM)
Rückstreuung	Reflexions-EM (REM)	Raster-EM (SEM)

STEM - „*Scanning Transmission Electron Microscopy*“

In Tabelle 4 darf die englische Abkürzung REM (engl.: „*Reflection Electron Microscopy*“) mit der im Deutschen üblichen Abkürzung „REM“ (dt.: Rasterelektronenmikroskopie) für SEM (engl.: „*Scanning Electron Microscopy*“) nicht verwechselt werden!

Elektronen werden aus einer Glühkathode durch thermische Emission freigesetzt und mit einer Hochspannung ($HV \propto \mathrm{kV}$) in Richtung der zu untersuchenden Probe beschleunigt. Der so entstehende Elektronenstrahl kann aufgrund der Ladung mittels magnetischer und elektrischer Felder in seiner Ausbreitungsrichtung kontrolliert werden (Ring-Elektromagnete zur Fokussierung und Kondensatoren zur Korrektur von Astigmatismus). Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so gelten Reflexions- und Transmissionsgesetze, da die wesentliche Grundlage die Wellennatur des Elektrons ist. Man kann bewegten Elektronen eine Wellenlänge zuordnen, welche abhängig vom Impuls ist (relativistische Masse und Geschwindigkeit). Dieser Zusammenhang wurde von *de Broglie* 1929 [M37, M38] in Gl. (58) formuliert.

$$\lambda_e = \frac{\mathrm{h}}{p} \qquad \text{mit} \qquad p = \frac{\mathrm{m}_e \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/\mathrm{c}^2}} \qquad \text{(De-Broglie-Gleichung)} \qquad (58)$$

Hier ist m_e die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Wellenlänge und damit auch Ortauflösung richtet sich nach der angelegten Hochspannung. In dieser Arbeit wird sich auf die Messung in TEM und SEM konzentriert. Die Eindringtiefe der Elektronen hängt von der angelegten Hochspannung und der elementaren Zusammensetzung der Probe ab (s. Gl. 59) [M39].

$$R_{el} = \frac{0{,}0276 \cdot M \cdot E_{kin}^{1{,}67}}{Z^{0{,}89} \cdot \rho} \cdot \mu\mathrm{m} \qquad \text{(Kanaya-Okayama-Gleichung)} \qquad (59)$$

In dieser zugeschnittenen Gleichung ist Z die Ordnungszahl und folgende Größen in den festgelegten Einheiten einzusetzen: $[M] = \mathrm{g/mol}$ (Molare Masse), $[E_{kin}] = \mathrm{keV}$ (kinetische Energie) und $[\rho] = \mathrm{g/cm^3}$ (Massendichte).

3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In der TEM wird gemessen, mit welcher Intensität der Elektronenstrahl die Probe durchdringt (Transmission). Für diesen Modus muss die Probe sehr dünn sein ($\propto 10\,\mathrm{nm}$), um hinreichend viele Elektronen hinter ihr detektieren zu können. Außerdem werden Hochspannungen von $HV \propto 100\,\mathrm{kV}$ [M40] verwendet. In Abbildung 25 ist eine Prinzipskizze eines solchen Mikroskops zu sehen.

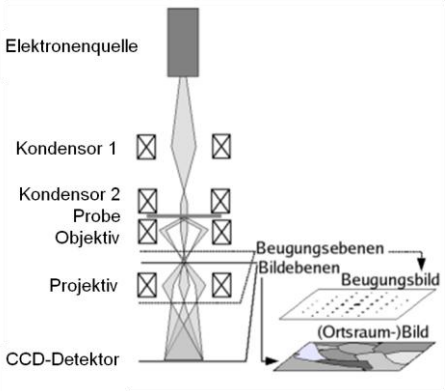


Abb. 25 Prinzipieller Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop (Creative Commons: http://de.wikipedia.org).

Die Optik ist ähnlich der eines Durchlichtmikroskops, jedoch erreicht man aufgrund der geringen Wellenlänge ($\lambda_e \approx 10^{-3}\,\mathrm{nm}$) bis zu ~500000-fache Vergrößerung und eine Ortauflösung von bis $\propto 0{,}1\,\mathrm{nm}$ [M40]. Es ist daher möglich Kristallgitterabstände aufzulösen, welche in der Regel einige Ångström betragen.

Eine weitere Anwendung der Apparatur aus Abblidung 25 ist das Aufnehmen eines in den Beugungsebenen entstehenden Bildes. Mithilfe dieser Elektronenbeugung kann die Kristallinität und Kristallstruktur der Probe untersucht werden.

3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM und EDX)

Die Probenoberfläche wird mittels eines gebündelten Elektronenstrahls (Primärelektronen) abgerastert. In der Rastermessung werden die gestreuten (Rückstreuung, $E_{kin}^{scatt} \propto \mathrm{keV}$) oder emittierten Elektronen (Sekundärelektronen, $E_{kin}^{emitt} \propto \mathrm{eV}$) detektiert. Das Signal zurück gestreuter Elektronen enthält Information tieferer Raumbereiche und das Signal der Sekundärelektronen Informationen der Oberfläche. Die Abbildung 26 zeigt den prinzipiellen Strahlengang eines SEM.

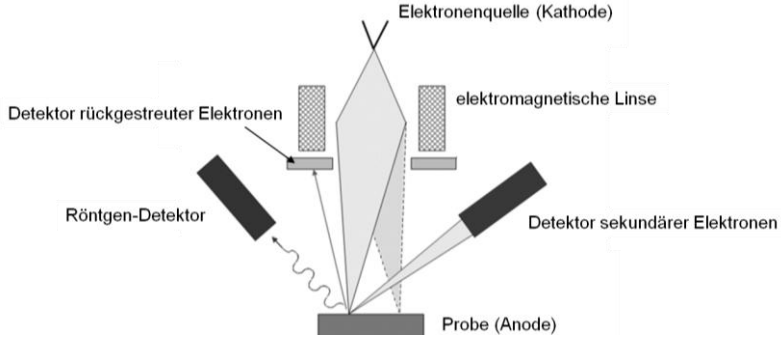


Abb. 26 Prinzipieller Strahlengang im Rasterelektronenmikroskop (Creative Commons: http://de.wikipedia.org).

Für die Rastermikroskopie werden die Primärelektronen durch eine Hochspannung von $HV \propto 10\,\mathrm{kV}$ [M41] beschleunigt. Dadurch ergeben sich Ortsauflösungen von bis zu $\propto 1\,\mathrm{nm}$ [M41]. SEM gemessen an den Sekundärelektronen ist eine Methode, um die Topographie der Probe aufzunehmen. Allerdings wird ausschließlich ein Helligkeitskontrast dargestellt, welcher keine Aussage zur Höhe bestimmter Strukturen erlaubt. Diese Information ermittelt man entweder durch Querschnittsmessungen oder mittels AFM (s. Abschnitt 3.6).

Des Weiteren tritt bei der Wechselwirkung eingestrahlter Primärelektronen mit der Probe ein inverser Photoeffekt auf. Ein Primärelektron hat genügend Energie, um nahe am Atomkern gebundene Elektronen auszulösen. Diese frei werdende Lücke wird durch ein Elektron in einer energetisch höheren Schale aufgefüllt. Diese Energiedifferenz wird als Röntgenstrahlung frei. Die Messung des Signals austretender Röntgenstrahlung abhängig von deren Energie nennt man energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: EDX). [M41] Eine Summe der Prozesse sowie die entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlungen sind in Abbildung 27 dargestellt.

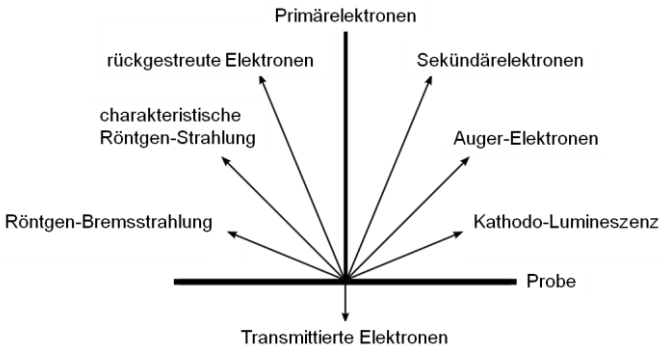


Abb. 27 Darstellung der im SEM auftretenden Emissions- und Streuprozesse (Creative Commons: http://de.wikipedia.org).

3.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Eine weitere rasternde mikroskopische Methode zur Abbildung einer Oberflächentopographie ist die AFM. [M42] Sie ist anders als SEM ein mechanisches Verfahren. Die laterale Auflösung ist vergleichbar mit SEM, jedoch können hier auch quantitative Höheninformationen ($\propto 1\,\mu\mathrm{m}$) gewonnen werden und es werden keine leitfähigen Substrate benötigt. Ein entscheidender Nachteil ist die Messdauer, um einen mit der SEM vergleichbaren Bereich von maximal $\propto (100\,\mu\mathrm{m})^2$ zu rastern. Ein AFM-Bild benötigt üblicherweise deutlich mehr Zeit ($\propto 30\,\mathrm{min}$) und erfordert mehr experimentelles Geschick. Das Einsatzgebiet der AFM ist mittlerweile weit ausgedehnt und reicht von hoch ortsaufgelösten Messungen elektrischer Potentiale (KPFM: „*Kelvin Probe Force Microscopy*“) [M43] und elektrischer Ströme (CAFM: „*Current Sensing Atomic Force Microscopy*“) [M43] über die optische Spektroskopie (TERS: „*Tip Enhanced Raman Spectroscopy*“) [M44] bis hin zu Anwendungen in der Magnetostatik (MFM: „*Magnetic Force Microscopy*“) [M45].

Das Prinzip der AFM als Topologieverfahren beruht auf der Annahme einer Van-der-Waals-Wechselwirkung bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der Spitze (engl.: „*Tip*“) und den Atomen der zu rasternden Probe. Diese Wechselwirkung lässt sich als Summe der repulsiven und attraktiven Potentiale in Gl. (60) [M46] näherungsweise in einem empirischen Audruck beschreiben.

$$V(z) = V_0 \cdot \left[\left(\frac{z_m}{z} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{z_m}{z} \right)^{6} \right] \qquad \text{(Lennard-Jones-(12,6)-Potential)} \qquad (60)$$

In dieser formellen Darstellung wird sich auf die z-Achse senkrecht zur Probenoberfläche beschränkt (z beschreibt den Abstand zwischen Probe und Spitze). Die Abbildung 28 zeigt den Verlauf dieses Potentials und das dazugehörige konservative Kraftfeld.

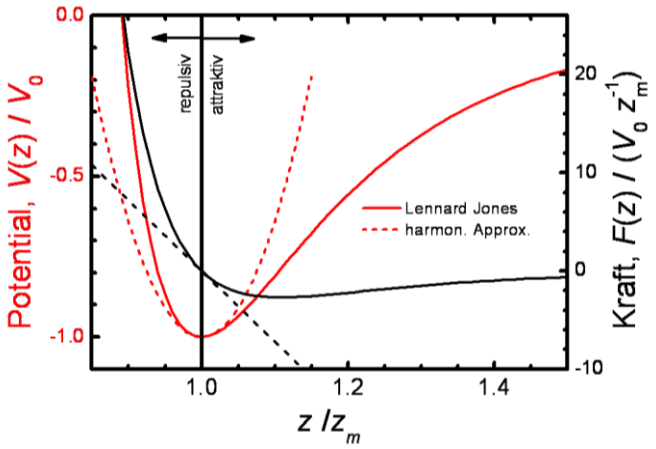


Abb. 28 Lennard-Jones-(12-6)-Potential und die daraus resultierende konservative Kraft. Die gestrichelten Kurven beschreiben die harmonische Näherung bzw. das Hook-Gesetz.

Befindet sich eine Spitze (+ „*Cantilever*“) der Masse m_T in diesem Potential, so folgt das Kraftgesetz aus Gl. (61).

$$m_T \cdot \ddot{z} - \left[-\frac{\partial V(z)}{\partial z} \right] = 0 \tag{61}$$

Die Gl. (61) gilt, wenn die Spitze im so genannten Kontaktmodus das Oberflächenprofil rastert. In der Regel nimmt man zur Bestimmung der Lösung an, dass sich die Spitze im Bereich der harmonischen Näherung $V(z) \propto (z - z_m)^2$ des Potentials befindet und nur kleine Auslenkungen um z_m [M47, M42] vollzieht. Diese quadratische Näherung (Hook-Gesetz) ist ebenfalls in Abbildung 28 dargestellt.

$$V(z) \approx 36 \cdot \frac{V_0}{z_m^2} \cdot (z - z_m)^2 - V_0 \tag{62}$$

Mit dem harmonischen Potential aus Gl. (62) folgt schließlich mithilfe von Gl. (61) das lineare Kraftgesetz aus Gl (63).

$$m_T \cdot \ddot{z} + 72 \frac{V_0}{z_m^2} \cdot (z - z_m) \approx 0 \tag{63}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine Oszillation der Form $z(t) = z_0 \cdot \exp(-\mathrm{i} \cdot \omega_{res}\, t) + z_m$ mit der Eigenfrequenz $\omega_{res} = \sqrt{K / m_T}$ wobei $K = 72 \cdot V_0 / z_m^2$ die Federkonstante repräsentiert.

Es gibt nun drei grundlegend verschiedene Messmodi, den Kontaktmodus, den Nicht-Kontakt-Modus und den intermittierenden Modus (engl.: „*Intermitted Mode*“ oder

„*Tapping Mode*“). Es soll nur auf den Letzteren eingegangen werden, da dieser in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Für den intermittierenden Modus wird die AFM-Spitze bezüglich des Substrates in Schwingung versetzt und dadurch aus dem Kraftgesetz in Gl. (63) eine Differentialgleichung mit zeitabhängiger Inhomogenität (s. Gl. 64) [M48].

$$\ddot{z} + \frac{\omega_{res}}{Q_C} \cdot \dot{z} + \omega_{res}^2 \cdot (z - z_m) \approx f_0 \cdot \exp(-i\omega_T t) \tag{64}$$

Hier ist ω_T die Anregungsfrequenz, $f_0 = F_0 / m_T$ die Anregungsamplitude und Q_C der Qualitätsfaktor der Spitze. Die Lösung von Gl. (64) ist ein Lorentz-Oszillator mit Amplituden- und Phaseninformation. Während im Kontaktmodus versucht wird die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant zu halten (repulsiver Potentialbereich mit $z < z_m$) und somit das Profil abzurastern, wird im *Tapping*-Modus der Potentialbereich um das Minimum z_m angestrebt indem eine Schwingung der Spitze mit ω_T um diese Lage vollzogen wird. (s. Abbildung 28). In diesem Bereich ist die Kraft zwischen Spitze und Probe minimal. Verlässt die Spitze die harmonische Näherung, dann ändert sich ihre Amplitude, da sie die Probe stärker spürt und somit ihre Schwingung gedämpft wird. Diese Amplitude wird über eine Laser-Reflexion gemessen und über eine Steuerelektronik versucht konstant zu halten (arbeiten in der Nähe des Resonanzfalls: $\omega_T \to \omega_{res}$). Die Abbildung 29 zeigt alle nötigen Komponenten für eine solche AFM-Messung.

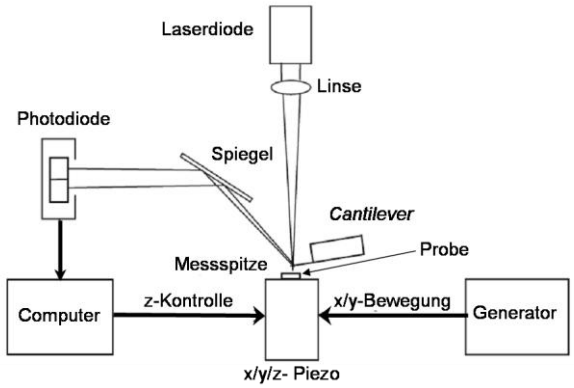


Abb. 29 Blockdiagramm eines gewöhnlichen AFMs (Creative Commons: http://de.wikipedia.org).

Die wesentlichen Vorteile gegenüber dem Kontaktmodus ist die schwächere Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe und die Möglichkeit die Phase zu messen, welche Information zur Härte der Probe enthält.

4 Experimentelles

Ein wesentlicher Bestandteil der Aufgabenstellung war der Aufbau eines Ultraschallsprühsystems unter Schutzgasatmosphäre, welche außerdem die Möglichkeit der In-line-Analytik zur Prozessüberwachung zulässt.

Die untersuchten Proben wurden in Kooperation mit dem chemischen Institut der TU Chemnitz und TU Graz präpariert. Zur Charakterisierung der Ausgangssubstanzen (Si NP und Si-Precursoren) sowie der fertigen Strukturen wurden zahlreiche Methoden eingesetzt. Die Messungen wurden im physikalischen Institut der TU Chemnitz an verschieden Professuren durchgeführt.

4.1 Prozessaufbauten

Ein inerter Herstellungsprozesses ist von entscheidender Bedeutung zur Bearbeitung der gestellten Aufgaben. Das gesamte System besteht aus einer Glovebox und beinhaltet einen Ultraschall-Spraycoater, eine Hochenergieblitzlampe, ein In-line PEM-Ellipsometer (Aufbau nach Abschnitt 3.3.3 d) und Heizplatten. Die Abbildung 30 zeigt ein Foto dieser Anlage. Eine Konstruktionszeichnung mit exakten Abmessungen kann im Anhang 3 nachvollzogen werden.

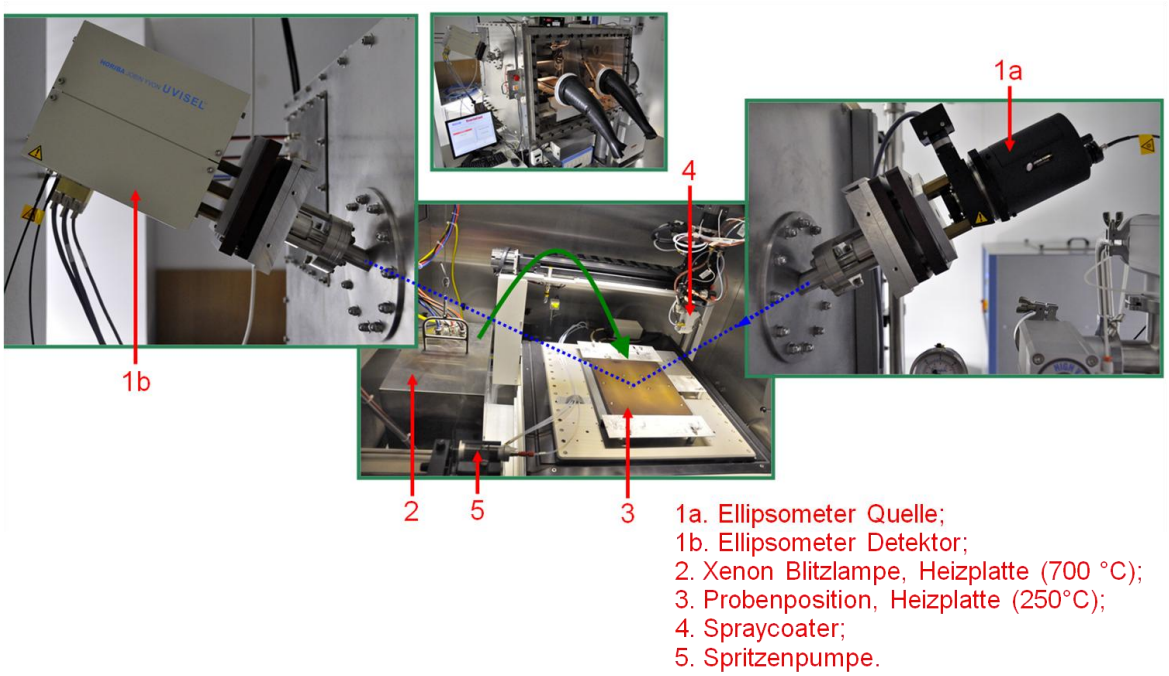


Abb. 30 Foto der „ExactaCoat Inert“ Anlage mit Blitzlampe und Ellipsometer.

Wie aus der Legende in Abbildung 30 zu entnehmen ist, beinhaltet das System zwei unabhängige Heizplatten. Die eine Platte (HP1) befindet sich unterhalb der Sprühfläche von ca. $(20x20)\,\mathrm{cm}^2$ und kann bis maximal $250\,°\mathrm{C}$ geheizt werden. Eine zweite Heizplatte (HP2) von ca. $(2x2)\,\mathrm{cm}^2$ kann theoretisch bis etwa $1300\,°\mathrm{C}$ heizen, sollte aber aufgrund der Normaldruckbedingung der N_2-Atmosphäre $700\,°\mathrm{C}$ nicht überschreiten! Die HP2 wurde erst

gegen Ende der Arbeit nachgerüstet. Die folgende Tabelle 5 liste die Einzelkomponenten gegenüber ihrer Hersteller auf.

Tabelle 5 Prozesskomponenten und zugehörige Hersteller.

Komponente	Anbieter
Glovebox Spraycoater (ExactaCoat) Ultraschalldüse (Micro Spray™ 8700 120) Spritzenpumpe HP1 (max. 250 °C) und Regler	Sono-Tek Corporation* [X1]
Xenon Blitzlampe (FLA D40A)	Dresden Thin Film Technolgy (DTF) [X2]
HP2 (Boralectric©, max. 700 °C) Regler (HC3500)	tectra GmbH [X3]
In-line PEM-Ellipsometer (UVISEL)	HORIBA Jobin Yvon GmbH [X4]

* wird in Deutschland durch die Rubröder GmbH vertreten (http://www.rubroeder.com/).

Der Spraycoater kann unter den in Tabelle 6 aufgeführten Parametern arbeiten:

Tabelle 6 Parameter des „ExactaCoat“ Spraycoaters.

Durchflussrate (maximal)	$Q = 19\ \mathrm{ml/min}$
Elektrische Leistung am Piezo	$P_{el} = (0{,}5...5{,}5)\ \mathrm{W}$
Ultraschallfrequenz	$f_o = 120\ \mathrm{kHz}$
Düsenöffnung	$d_{Nozzle} = 0{,}04\ \mathrm{in}\ (\cong 1\ \mathrm{mm})$
Sprühfläche (maximal)	$A_{Max} = 40x40\ \mathrm{cm}^2$
Sprühdistanz (Abstand Düsen zu HP1)	$H = (36...96)\ \mathrm{mm}$
dyn. Druck des Transportgases (maximal)	$p_{DYN} \approx 100\ \mathrm{kPa}$
Abstand benachbarter Bahnen (maximal)	$b_{Max} = 25\ \mathrm{mm}$
xy-Geschwindigkeit der Düse (maximal)	$v_{XY,MAx} = 500\ \mathrm{mm/s}$
Substrattemperatur	$\vartheta_{Subs} = (25...250)\ °\mathrm{C}$

Da es sich um eine Cold-Spray-Technik (s. Abschnitt 2.5) handelt, dient die HP1 zum Evaporieren des Lösungsmittels im verwendeten Lack. Das bedeutet, ihre Temperatur wird immer leicht über der Siedetemperatur des Lösungsmittels gehalten. Die HP2 kann, falls benötigt, den FLA-Prozess unterstützen. Der FLA-Schritt ist auf beiden Heizplatten durchführbar. Es kann zwischen zwei Kondensatoren gewählt werden. Folgende Blitzparameter sind unter Normaldruck möglich:

Tabelle 7 Blitzparameter in der Halbleiterphysik (FLA D40A), TU-Chemnitz.

Kapazität	$C_1 = 208\ \mu\mathrm{F}$	$C_2 = 416\ \mu\mathrm{F}$
Energiedichte	$w_{1,fl} = (0{,}8...1{,}9)\ \mathrm{J/cm^2}$	$w_{2,fl} = (1{,}7...6{,}4)\ \mathrm{J/cm^2}$
Ladespannung	$U_{1,2} = (1{,}5...3{,}0)\ \mathrm{kV}$	
Pulslänge	$\tau_1 = (0{,}25; 0{,}4; 0{,}6; 0{,}9; 1{,}25)\ \mathrm{ms}$	$\tau_2 = (0{,}45; 0{,}65; 0{,}9; 1{,}3; 1{,}8)\ \mathrm{ms}$
Druck	$p \cong 1\ \mathrm{bar}$	
Substrattemp. HP1	$\vartheta_{Subs} = 25...250\ ^\circ\mathrm{C}$	
Substrattemp. HP2	$\vartheta_{Subs} = 25...700\ ^\circ\mathrm{C}$	

Das angebaute In-line-Ellipsometer kann in drei verschiedenen Messmodi betrieben werden. Es wird zwischen Monochromator (Mono) und Multiwellenlängenerweiterung (MWL) gewählt. Der MWL-Detektor ist mit Akquisitionszeiten einiger Millisekunden sehr viel schneller als der Mono-Detektor, welcher einige Minuten zur Aufnahme des Spektrums benötigt. Die MWL-Erweiterung kann in 32 oder 64 Kanälen detektieren. Eine Zahl von 64 Kanälen wird durch ein Verfahren der 32 Kanäle um einen bestimmten Winkel erzeugt, jedoch wird hierdurch die Messzeit mindestens verdoppelt. Bei der Dimensionierung des MWL-Detektors wurde die dielektrische Funktion von Silizium berücksichtigt, sodass gemessene Energiepositionen dichter am ersten kritischen Punkt (E_1-Peak: $E_1(T = 300\ \mathrm{K}) = 3{,}39\ \mathrm{eV}$ [X5]) verteilt sind. Im Mono-Betrieb kann die Auflösung der Energiepunkte manuell variiert werden und erlaubt Messschritte von $\Delta E \geq 0{,}01\ \mathrm{eV}$.

Ein gleiches Sprühsystem (jedoch unter Ag-Atmosphäre!) wurde im Labor der anorganischen Chemie der TU-Chemnitz installiert. Ebenso befindet sich dort eine zweite Blitzlampe, welche anfänglich dieselben Parameter (mit einziger Ausnahme des Blitzens im Vakuum) nutzte. Im Laufe der Arbeit tritt eine Erweiterung hin zu höheren Energien und Pulslängen ein (s. Tabelle 8), indem Spulen höherer Induktivitäten eingesetzt wurden und die vorhandenen Kapazitäten nun parallel geschaltet sind.

Tabelle 8 Blitzparameter in der anorganischen Chemie (FLA D100A), TU-Chemnitz.

Kapazität	$C_{12} = 208\ \mu\mathrm{F} + 416\ \mu\mathrm{F}$
Energiedichte	$w_{12,fl} = (4{,}1...13{,}9)\ \mathrm{J/cm^2}$
Ladespannung	$U_{12} = (1{,}5...2{,}8)\ \mathrm{kV}$
Pulslänge	$\tau_{12} = (2{,}5; 2{,}8; 3{,}1; 3{,}4; 3{,}6)\ \mathrm{ms}$
Druck	$1\ \mathrm{bar} \geq p_{12} \geq 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$
Substrattemperatur	$\vartheta_{subs} = (25...700)\ ^\circ\mathrm{C}$

4.2 Messgeräte

In dieser Arbeit wurden zahlreiche Methoden verwendet. Die eingesetzten Messgeräte werden in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 Eingesetzte Messmethoden und dazu verwendete Messgeräte.

Methode (Abschnitt 3)	Gerät	Ergebnisse (Abschnitt 5)
FTIR-Spektroskopie	Bruker Vertex 80 v[(1)]	Si NP, Si-Precursor, -Folien
Mikro-Raman-Spektr.	HORIBA LabRam HR 800[(2)]	Si-Precursor
Makro-Raman-Spektr.	Jobin Yvon Dilor XY 800[(3)]	Si NP, Si-Precursor
AFM	Agilent 5420 AFM	Si NP Schichten
Elektrische Messungen unter Beleuchtung	Kiethley 2601A	Si-Schichten, -Folien
	ABET Technology Sun2000	
Elektrische Vierpunktmessung	Kiethley 2010 Multimeter	Si-Folien
	Signatone Corp. SP4[(4)]	
Mie-Streuung	Shimadzu UV-3101PC	Si NP in Ethanol
SEM mit EDX-Detektor	FEI Nova Nano SEM	Si-Schichten, -Folien
TEM	Philips CM-20 FEG TEM	Si NP, Si-Folien
XRD	Seifert-FPM XRD7[(5)]	Si NP, Si-Folien
In-line spektr. Ellp.	HORIBA UVISEL	Si NP Schichten
Optische Mikroskopie	Leica DMLM	Si NP Schichten

(1) Verwendung in Transmission, Reflexion und diffuser Reflexion.

(2) Konfokalmikroskop mit 40NUV Objektiv (40-fach, $NA = 0{,}4$).

(3) Fester Einfallswinkel und Numerische Apertur [$\phi = 30°$ (Rückstreuung), $NA = 0{,}18$].

(4) Aufdruck von Spitzenabstand: „62.5 Mils“, Belastung: „45 Gram“ und Spitzenmaterial: „OS Matl“.

(5) Bragg-Brentano-Geometrie.

4.3 Probenherstellung

Zu Beginn steht die Beschaffung der Grundsubstanzen für die nachfolgende Schichtherstellung. Insbesondere dienen Silizium-Nanopartikel (Si NP) diesem Zweck. Die Anbieter der Si NP wurden folgendermaßen gewählt:

Tabelle 10 Verwendete Si NP und ihre Bezeichnung.

Anbieter	Größe (mittlerer Ø)*	Abkürzung
NanoAmor [X6]	40 nm	NA
H. Wiggers [X7]	40 nm bzw. 6 nm	W
Joint Solar Silicon [X8]	8 nm	JSSi

*Herstellerangabe.

Des Weiteren werden verschiedene halborganische Ausgangsubstanzen verwendet. Die Si-Precursoren (auch Organosilizium) wurden im chemischen Institut an der TU Chemnitz bzw. TU Graz synthetisiert. Es wurden die folgenden Verbindungen betrachtet:

Tabelle 11 Organosilizium als Si-Precursor (Lewis-Struktur im Anhang 4).

Formel	Bezeichnung	Abkürzg.	Synthese
$c(PhSiPh)_5$	Cyclopenta-Di-Phenylsilan	c-5-2-Ph	Anorg. Chem. TU Graz*
$(HSiPh)_n$	Poly-Phenylsilan	Ph-n	Anorg. Chem. TU Chem.
$H_2Si(Ph)_2$	Di-Phenylsilan	2-Ph	Koord. Chem. TU Chem.
$H_3Si(BiPh)SiH_3$	Bis-Phenyldisilan	BiPh	
$H_2Si(Bzl)_2$	Di-Benzylsilan	2-Bzl	
$H_2Si(Cp^*)_2$	Di-Pentamethylcyclopentadienylsilan	2-Cp*	
$H_2Si(NMP)_2$	Di-N-Methylpyrrolsilan	2-NMP	
$Si(OCH_3)_4$	Tetramethoxysilan	TMOS	Sigma-Aldrich [X9]

*Information: *Prof. Dr. Frank Uhlig* im Bereich der anorganischen Chemie der TU Graz

4.3.1 Lösungen und Dispersionen

Für das Sprühen ist es wichtig die maximale Konzentration einer Substanz im flüssigen Trägermedium zu bestimmen. Dieses Experiment wurde für alle Chargen von Si NP durchgeführt. Es wurden verschiedene organische Dispersionsmittel getestet.

In eine vorgegebene Menge des Dispersionsmittels (Methanol, Ethanol, Pentan, Hexan, Acetonitril, Ethyllaktat oder Diacetonalkohol) wurde etwas von dem Pulver der Si NP (NA) hinzu gegeben und anschließend im Ultraschallbad ($40\ \mathrm{kHz}$) dispergiert. Danach folgt wieder eine kleine Zugabe des Pulvers. Dieser Zyklus wird bis zum Erreichen einer Sedimentierung wiederholt. Daraus ergaben sich die maximalen Konzentrationen der Si NP Dispersionen. (Information: *Dipl. Chem. Stephan Koth* im Bereich für *Digitaldruck & Bebilderungstechnik* unter der Leitung von *Prof. Dr. Reinhard Baumann*)

Ein weiterer Versuch war das Dispergieren von Si NP jedes Herstellers in gleichem Dispersionsmittel (getrocknetes Ethanol >99 %). Hier wurde immer eine Mischung von $50\ \mathrm{mg}$ Si NP auf $10\ \mathrm{ml}$ Ethanol gewählt. Falls die Si NP verschiedene Oberflächenpassivierung besitzen, sollten die Dispersionen unterschiedlich lange Zeiten stabil sein.

4.3.2 Sprühlack

Verschiedene Dispersionen bzw. Lösungen dienten als Lack, zum einen Dispersionen von Nanopartikel in organischen Medien und zum anderen Precursoren in organischen Lösungsmitteln. Des Weiteren wurden Mischungen von Si NP und Si-Precursoren in organischen Medien versucht. Obwohl die Resultate einer maximalen Konzentration verschiedener Nanopartikel abwichen, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit dieselbe Beladung für die Lacke verwendet. Daraus resultierende übersättigte Dispersionen waren stets über den Zeitraum des Sprühprozesses stabil.

a) Si NP in organischem Dispersionsmedium

NA, Ø 40 nm:	$100\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ getrocknetem Ethanol (>99 %).
JSSi, Ø 8 nm:	$100\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ getrocknetem Ethanol (>99 %).
W, Ø 40 nm:	$100\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Ethyllactat (>96 %).
W, Ø 6 nm:	$100\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Acetonitril (>96 %).

b) Si-Precursoren in organischem Lösungsmittel

c-5-2-Ph:	$390\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Toluol (>96 %). → Dropcoating
Ph-n:	$2{,}2\ \mathrm{g}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Toluol (>96 %). → Dropcoating
2-Bzl:	$\approx 500\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Hexan (>96 %).
2-NMP:	$\approx 500\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Hexan (>96 %).
BiPh:	$\approx 500\ \mathrm{mg}$ auf $20\ \mathrm{ml}$ Hexan (>96 %).

c) Si NP gemischt mit Si-Precursor in organischem Medium („*Benchmark*“-Lack)

Si NP (JSSi):	$500\ \mathrm{mg}$	
THF*:	$25\ \mathrm{ml}$ (BP: $65\ ^\circ\mathrm{C}$)	(löst „2-NMP“)
Mesitylen:	$1\ \mathrm{ml}$ (BP: $165\ ^\circ\mathrm{C}$)	(erhöht den Siedepunkt)
2-NMP:	$200\ \mathrm{mg}$	
TMOS:	$0{,}25\ \mathrm{ml}$	

*THF=Tetrahydrofuran

(Komposition des „*Benchmark*“-Lacks: *Ronny Fritzsche* im Bereich der Koordinationschemie unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Mehring*)

4.3.3 Substratreinigung

In dieser Arbeit benötigte Substrate wurden nach einer Standardbehandlung in einem Ultraschallbad ($40\ \mathrm{kHz}$) gereinigt. Es werden immer vier bzw. fünf Schritte durchgeführt:

1) $5\ \mathrm{min}$ Azeton (>96 %)
2) $5\ \mathrm{min}$ Ethanol (>96 %)
3) $5\ \mathrm{min}$ destilliertes Wasser
4) $2\ \mathrm{min}$ in 5%iger HF – falls Siliziumsubstrate zum Einsatz kamen
5) Trocknung im N_2-Gasstrom (6.0)

4.3.4 Drop- und Spraycoating

Erste Dropcoating-Schichten entstanden in Kooperation und Austausch mit der TU Graz (anorganische Chemie) und TU Chemnitz (Halbleiterphysik, anorganische Chemie und Koordinationschemie). Hierbei handelte es sich zunächst um langkettige bzw. zyklische Siliziumverbindungen. Danach wurde sich im Wesentlichen auf das Spraycoating konzentriert.

4.3.4.1 Dropcoating und Rohrofenprozess

In Vorversuchen wurden bereits bekannte Verbindungen aus der Gruppe Organosilizium („c-5-2-Ph“ und „Ph-n“, s. Tabelle 11) untersucht. Im Rahmen einer Masterarbeit [X10] von *M. Sc. Judith Binder* im Bereich der anorganischen Chemie der TU Graz unter Leitung von *Prof. Dr. Frank Uhlig* wurden diese Verbindungen auf Aluminiumfolie abgeschieden und anschließend in einem Rohrofen unter Argonatmosphäre ohne Gasstrom auf $\approx 750\,°C$ geheizt. Die Analyse dieser Proben geschah mithilfe von Raman-Spektroskopie, SEM und EDX.

4.3.4.2 Sprühen und Blitzlampenbehandlung

Es wurden nach Abschnitt 4.3.2 Si-Precursor-Lösungen (a), Si-NP-Dispersionen (b), und „*Benchmark*“-Lack (c) versprüht. Der Einsatz des Spraycoaters in der Koordinationschemie geschieht immer unter vergleichbaren Parametern wie in der Halbleiterphysik. Die folgende Tabelle 12 zeigt die verwendeten Sprühparameter in den drei oben aufgezählten Teilgebieten.

Tabelle 12 Sprühparameter eines Sprühzyklus.

Si-NP-Dispersion	Si-Precursor-Lösung	*„Benchmark“*-Lack*
$Q = 0{,}25\ \mathrm{ml/min}$		$Q = 1{,}00\ \mathrm{ml/min}$
$P_{el} = 1{,}6\ \mathrm{mW}$		
$H = 36\ \mathrm{mm}$		
$p_{dyn} = 10\ \mathrm{kPa}$		
$v_{xy} = 25\ \mathrm{mm/s}$		
Abstand benachbarter Bahnen: $b = 3\ \mathrm{mm}$		
Substrattemperatur leicht über der Siedetemperatur des Lösungsmittels.		

*Si NP und Organosilizium in organischem Lösungsmittel. (s. Abschnitt 4.3.2).

Je nach Schichtdicke werden mit diesen Parametern mehrere Sprühzyklen (SZ) gefahren. Im FLA-Prozess werden Substrattemperatur, Energiedichte und Pulslänge variiert. Für den Sprühvorgang dienten drei verschiedene Substrattypen:

- Mo ($55\ \mathrm{nm}$) / Glass ($1\ \mathrm{mm}$)*
- Mo-Blech ($200\ \mu\mathrm{m}$ und später $100\ \mu\mathrm{m}$)**
- Si-Wafer ($525\ \mu\mathrm{m}$)

*Molybdänabscheidung auf Glasträger mittels Sputtern: *Patrick Matthes* im Bereich der Oberflächen- und Grenzflächenphysik unter der Leitung von *Prof. Dr. Manfred Albrecht.*

**Zwei Typen Mo-Bleche unterschiedlicher Dicke. Im Verlauf des Projekts nutzte man dünnere Bleche, da diese kostengünstiger sind und sich der Prozess unabhängig von den Blechdicken darstellt.

Die weitere Anwendung/Analyse der Probe bestimmte dabei die Wahl des Substrattyps.

a) Si-Precursor-Lösungen

Mit den Parametern aus Tabelle 12 wurden zunächst die drei Si-Precursor „2-Bzl“, „2-NMP“ und „BiPh“ auf einen mit Mo beschichteten Glasträger aufgesprüht. Anschließend folgte ein FLA-Prozess (s. Tabelle 13). Derselbe Prozess wurde auf einem Mo-Blech (*Sigma-Aldrich*, Reinheit: 99.9 %) später reproduziert. Wieder wurde das Ergebnis mit Raman-Spektroskopie, SEM und EDX untersucht.

Tabelle 13 FLA-Parameter für die Schichten gesprüht von „2-Bzl“, „2-NMP“ und „BiPh“. Die Blitzdauer ist immer $\tau_{1,2} = 600\ \mu s$.

Mo auf Glass	Mo-Blech
4x $1{,}2\ J/cm^2$ bei RT (Normaldruck)	4x $1{,}4\ J/cm^2$ bei RT (Normaldruck)
1x $1{,}2\ J/cm^2$ bei $150\ °C$ (Normaldruck)	1x $1{,}6\ J/cm^2$ bei RT ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar)
1x $1{,}2\ J/cm^2$ bei $550\ °C$ (Normaldruck)	1x $1{,}4\ J/cm^2$ bei $500\ °C$ (Normaldruck)

Die Substrateigenschaften bestimmen die Parameter des FLA (s. Abschnitt 5). (Probenherstellung: *Ronny Fritzsche* im Bereich der Koordinationschemie unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Mehring* unter Zuhilfenahme des FLA D100A)

b) Si-NP-Dispersionen

Erste Schichten gesprüht von Si NP (W) wurden mit verschiedenen Energiedichten $w_{1,2,fl} = 0{,}8...6{,}4\ J/cm^2$ und Pulslängen $\tau_{1,2} = (600; 900)\ \mu s$ einer FLA-Behandlung unterzogen. Das diente der Ermittlung erforderlicher Parameter zum Verschmelzen der Si NP. Als ein sichtbarer Farbwechsel erfolgte (von hellbraun über dunkelbraun bis grau) war dies erreicht. Erste mit bloßem Auge sichtbare Änderungen stellten sich ab $w_{2,fl} = 2{,}4\ J/cm^2$ mit $\tau_2 = 900\ \mu s$ ein.

Zur Bestimmung der optimalen Substrattemperatur während des Sprühens wurde eine Dispersion von Si NP (JSSi) in 10 SZ auf ein geheiztes Molybdänblech ($200\ \mu m$) unter verschiedenen Temperaturen ($70; 80; 90; 100; 110; 120; 150; 250\ °C$) gesprüht und anschließend per FLA mit $w_{2,fl} = 6{,}4\ J/cm^2$ und $\tau_2 = 900\ \mu s$ behandelt. Die Abdeckung auf dem Mo-Substrat konnte anhand optischer Mikroskopieaufnahmen abgeschätzt werden. Letztendlich richtet sich die Temperatur während des Sprühens nach dem jeweilig verwendeten Dispersionsmittel und liegt in der Regel über deren Siedetemperatur:

NA, Ø 40 nm: $\vartheta_{Subs} = 100\ °C$ (getrocknetes Ethanol)
JSSi, Ø 8 nm: $\vartheta_{Subs} = 100\ °C$ (getrocknetes Ethanol)
W, Ø 40 nm: $\vartheta_{Subs} = 200\ °C$ (Ethyllactat)
W, Ø 6 nm: $\vartheta_{Subs} = 120\ °C$ (Acetonitril)

Die verwendete Notation wird immer durch zwei mit Bindestrich getrennte Größen definiert: „*Anzahl der FLA-Behandlungen*“-„*Anzahl der Sprühzyklen*“. Das bedeutet also folgenden Schreibweisen:

Auf Molybdänblech ($100\ \mu m$):
„0-10“: Ausschließlich 10 SZ.
„1-10“: Erst 10 SZ und am Ende 1 FLA.
„5-10“: 5 Wiederholungen von (2 SZ und 1 FLA).

Damit soll ermittelt werden, ob ein alternierendes Verfahren „5-10“ eventuell ein homogeneres Resultat als „1-10“ erzielt. Im Verfahren „1-10“ wird von einer ausschließlich an der Oberfläche wirksamen Erhitzung ausgegangen, da der Blitz eine begrenzte optische Eindringtiefe hat. Mit diesen beiden Verfahren werden Proben von verschiedenen Si NP Dispersionen (NA, W und JSSi) auf ein Mo-Bleche gesprüht und geblitzt (FLA-Parameter: $w_{2,fl} = 6{,}4\ \mathrm{J/cm^2}$, $\tau_2 = 900\ \mu s$, $\vartheta_{Subs} = \text{"Sprühtemperatur"}$, Normaldruck). SEM und Raman-Spektroskopie folgten zur Charakterisierung. Da das Substrat nach dem Sprühen eine lange Zeit bis zum Erreichen der Raumtemperatur (in der Glovebox: $RT \approx 30\ °C$) benötigt, wurde die FLA-Behandlung bei den entsprechenden Sprühtemperaturen durchgeführt.

Für die Messungen der In-line Ellipsometrie wurde aufgrund hoher Streuverluste eine niedrigere Sprührate von $Q = 0{,}05\ \mathrm{ml/min}$ gewählt (vergl. Tabelle 12). Dies ermöglichte außerdem eine detailliertere Auflösung der Sprühbeschichtung. Für diese Messungen diente immer ein mit Mo beschichteter Glasträger als Substrat. In diesem Zusammenhang wurden gesputterte Mo-Schichten auf Glasträgern als Substrat eingesetzt, da die Mo-Bleche strukturierte unebene Oberflächen aufweisen (vermutliche Ursache: Walzprozess in der Blechherstellung), welche die Justage des Strahlengangs erschwerte.

c) „*Benchmark*“-Lack

Mithilfe des „*Benchmark*“-Lacks und des FLA-Prozesses unter Normaldruck bzw. Vakuum ist es möglich dünne zusammenhängende Si-Filme bzw. Si-Folien zu kreieren. Die Ermittlung der verwendeten Parameter entstand in enger Zusammenarbeit mit *Ronny Fritzsche* (Koordinationschemie unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Mehring*). Es wurden hier standardmäßig die Parameter aus Tabelle 14 eingesetzt:

Tabelle 14 Standard FLA-Parameter für die Schichten gesprüht vom „*Benchmark*“-Lack.

Schritt	Siliziumfilm	Siliziumfolie
1. FLA an der Vorderseite	$w_{2,fl} = 4{,}1\ \mathrm{J/cm^2}$ $\tau_2 = 1800\ \mu s$ $\vartheta_{Subs} = 550\ °C$ Normaldruck	$w_{2,fl} = 4{,}0\ \mathrm{J/cm^2}$ $\tau_2 = 1800\ \mu s$ $\vartheta_{Subs} = 550\ °C$ $p_2 = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$
Ablösen der Schicht vom Mo-Blech bei mehr als 20 SZ und FLA im Vakuum.		
2. FLA an der Rückseite		$w_{2,fl} = 4{,}0\ \mathrm{J/cm^2}$ $\tau_2 = 1800\ \mu s$ $\vartheta_{Subs} = 550\ °C$ $p_2 = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$

Ähnlich wie für die von reinen Si NP gesprühten Schichten werden auch für die „*Benchmark*"-Proben entsprechende Notationen eingeführt.

Auf Molybdänblech ($100\,\mu m$):
„0-20": Ausschließlich 20 SZ.
„1-20": Erst 20 SZ und am Ende 1 FLA.
„10-20": 10 Wiederholungen von (2 SZ und 1 FLA).

„20x-Folie": 20 SZ und 1 FLA von der Vorderseite
→ Ablösen der Schicht vom Substrat.
→ 1 FLA von der Rückseite.
„30x-Folie": 30 SZ und 1 FLA von der Vorderseite
→ Ablösen der Schicht vom Substrat.
→ 1 FLA von der Rückseite.

Auf Bor (p-leitend) und Phosphor (n-leitend) dotiertem Siliziumwafer ($525\,\mu m$):
„1-1": Erst 1 SZ und danach 1 FLA.
(das gereinigte Si-Substrat wurde für $2\,min$ in HF ($5\,\%$) geätzt)

Wichtige FLA-Parameter sind Pulszeit, Energiedichte und Druck (Stickstoffatmosphäre). Einige 10fach gesprühte „*Benchmark*"-Schichten wurde dem FLA unterschiedlicher Energiedichten ($w_{2,fl} = 4{,}1...13{,}9\ J/cm^2$) unterzogen. Dabei variierte ebenfalls die Pulsdauer ($2500;3500\,\mu s$). Dies passierte unter Normaldruck ($1\,bar$) und Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}\ mbar$).
(Einsatz des FLA D100A in der Koordinationschemie: *Benjamin Büchter* und *Ronny Fritzsche* unter Leitung von *Prof. Dr. M. Mehring*)

Diese Proben-Matrix wurde für eine konstante Energiedichte $w_{2,fl} = 4{,}1\ J/cm^2$ durch kürzere Blitzzeiten ($450;650;900;1300;1800\,\mu s$) erweitert, welche zu diesem Zeitpunkt nur in der Physik realisiert werden konnten.
(Einsatz des FLA D40A in der Halbleiterphysik: Unterstützung von *Iulia G. Toader* und *Philipp Schäfer* unter der Leitung von *Prof. Dr. Dr. h.c. D.R.T. Zahn*)

4.4 Infrarotspektroskopie

Die Parameter zur Messung der FTIR-Spektren im mittleren (MIR) bzw. fernen Infrarotbereich (FIR) sind in Tabelle 15 zu finden.

Tabelle 15 Verwendete Parameter für FTIR-Analysen im MIR und FIR. Die Messpunktauflösung ist $4\ cm^{-1}$.

Spektralbereich	FIR, $30...680\ cm^{-1}$ [M3]	MIR, $350...8000\ cm^{-1}$ [M3]
Detektor	RT-DTGS FIR	RT-DLaTGs
Strahlteiler	6µ My (BC32), Mylar Multilayer	G/K (AP6), Ge/KBr
Spiegelgeschwindigkeit	$1{,}6\ kHz$	$10{,}0\ kHz$
Material	Si-Folien	Si-Precursoren und Si NP
Mittelung über # Spektr.	200	200
Apertur-Ø	$3{,}5\ mm$	$4{,}0\ mm$

Die Reflexion und Transmission im FIR können Aufschluss über Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerlebensdauer liefern. In dieser Arbeit wurde für die Reflexionsmessung im FIR der mechanisch kleinstmögliche Einfallswinkel von $\theta_0 = 20°$ gewählt. Die Transmission im MIR diente zur chemischen Charakterisierung, da typische Schwingungen (wie z.B. Si-O, Si-C, C-C, Si-H) in diesem Bereich aktiv sind.

Insbesondere Pulver und kleine Kristalle können mit der DRIFT-Spektroskopie untersucht werden. Die Feststoffe wurden mittels einer Feinwaage auf eine Genauigkeit von $0{,}1\,\mathrm{mg}$ abgewogen und mit spektroskopischem KBr-Pulver (MERCK Millipore, Uvasol®, 150 µm) im Verhältnis $m/m_{KBr} \approx 10^{-3}$ vermischt. Dabei diente ein Keramikmörser zum Vermischen in KBr und Zerreiben der für DRIFT-Spektroskopie zu groß vorliegender Partikel.

4.4.1 DRIFT-Spektroskopie an Silizium-Nanopartikeln im MIR

Zu Beginn der Arbeit wurden Si NP der drei verschiedenen Anbieter bezüglich ihrer physikalischen Beschaffenheit untersucht und verglichen. Zu diesem Zweck diente die DRIFT-Spektroskopie an reinen Si NP in KBr. Mit ihr lässt sich eine Aussage über den Oxidationsgrad der Si NP treffen.

In einem weiteren Schritt wurde versucht unterschiedlich stark oxidierte Si NP mit Flusssäure (HF) zu ätzen und somit eine Wasserstoffbesetzung an den Si-NP-Oberflächen zu erreichen, welche die Reoxidation verzögert (Passivierung). Eine Literaturrecherche [X11-X17] bildet die Grundlage der…

…Vorgehensweise zum HF-Ätzen der Si NP:

> Das Pulver der Si NP wurde in Ethanol (96 %) mittels eines Ultraschallbades (40 kHz) dispergiert. Diese Dispersion wurde in einen Büchner-Trichter (inklusive feinporigem Teflonfilter) gegeben und anschließend mit einer 10 %igen HF-Lösung überschichtet. Nach einer Einwirkzeit von t =30 s saugte eine Pumpe von unter die HF-Lösung durch den feinporigen Filter (langsames Tropfen) ab während die Si NP in ihm zurück blieben. Dieser Spülvorgang wurde mit getrocknetem Ethanol (99 %) mehrfach wiederholt. Danach wurde der Filter, beinhaltend die passivierten Si NP, in einen Schlenk unter Ar-Atmosphäre überführt. Innerhalb einer inerten Glovebox wurde nun in den Schlenk getrocknetes Ethanol (99 %) zugegeben, um die Nanopartikel anschließend im Ultraschallbad (40 kHz) aus dem Filter auszulösen. Das getrocknete Ethanol wurde im Vakuum (~10^{-4} mbar) verdampft und die Si NP bleiben im Schlenk zurück. Zuletzt wurde der Schlenk bis zu weiteren Untersuchungen in einer mit Ar (bzw. N_2 nach der Übergabe in die Halbleiterphysik) gespülten Glovebox aufbewahrt. (Information: *Dipl. Chem. Stephan Koth* im Bereich für Digitaldruck & Bebilderungstechnik unter der Leitung von *Prof. Dr. Reinhard R. Baumann*; nachfolgende Unterstützung beim Ätzen der Si NP bat *Benjamin Büchter* im Bereich der Koordinationschemie unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Mehring*)

In der Literatur wurden verschiedene HF-Lösungen und Einwirkzeiten untersucht an welchen sich der Ansatz verwendeter Parameter in der vorliegenden Arbeit orientierte.

- 5 % HF für 10 s nach [X16]
- 5 % HF für 15 s nach [X11, X12, X15]
- 10 % HF für 20 s nach [X14]
- 10 % HF (k.A. der Ätzdauer) nach [X17]
- 50 % HF Dampf für 60 s nach [X13]

Es folgte eine FTIR-spektroskopische Analyse an den mit Wasserstoff passivierten Si NP. Die Pulvermischung aus Si NP und KBr wurde dabei ohne Kontakt zur Luft in einer mit N_2 gespülten Glovebox vorbereitet. Das Befüllen des Probenhalters mit dem Pulver dauerte maximal $5\,\mathrm{min}$ (unvermeidbarer Zeitraum der passivierten Si NP an Luft vor der Messung im FTIR-Spektrometer). Das Infrarotspektrometer (Vertex 80 v) ermöglicht die Messung im Vorvakuum ($p \approx 1{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mbar}$) und somit in hinreichend genügender Abwesenheit von Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid. Nachdem das erste Spektrum aufgenommen wurde (Messdauer etwa $5\,\mathrm{min}$), wurde der Probenraum belüftet und eine folgende Messung nach erneutem Abpumpen der Probenkammer durchgeführt. Dieses Prozedere wiederholte sich bis im Spektrum keine weiteren sichtbare Änderung notiert werden konnten (entspricht 10 Messzyklen). Dabei wurde der Abstand zweier nachfolgender Messungen mit $10\,\mathrm{min}$ gewählt.

4.4.2 DRIFT-Spektroskopie an Silizium-Precursoren im MIR

Die verwendeten Si-Precursoren aus Tabelle 11 (s. Abschnitt 4.3) wurden in diffuser Infrarotreflexion gemessen. Es handelt sich um flüssige und feste Substanzen, welche in ihrer ursprünglichen Form, also direkt nach der Synthese farblos bzw. weiß sind.

Die Probenpräparation für die DRIFT-Spektroskopie fester Precursoren geschieht entsprechend der Messungen an Si NP aus dem vorherigen Abschnitt 4.4. Es stellte sich heraus, dass ebenso flüssige (und sogar relativ flüchtige) Verbindungen mittels DRIFT-Spektroskopie charakterisiert werden können. Die Untersuchung von Flüssigkeiten erfolgt indem die Substanz unter das KBr-Pulver per Zutropfen und Verwendung des Mörsers vermischt werden. Dabei ist es kritisch die für DRIFT-Spektroskopie ausreichende Konzentration zu bestimmen. Daher wurde nach jeder Zugabe (1 bis 3 Tropfen) ein solches Spektrum aufgenommen und das Zutropfen gestoppt, sobald klare Absorptionen sichtbar waren. Dieses Spektrum diente schließlich der Datenauswertung.

4.4.3 Transmissions- und Reflexionsspektroskopie an Silizium-Folien im FIR

Die wie in Abschnitt 4.3.4.2 c) beschriebenen erzielten Si-Folien wurden einer Infrarotmessung im FIR unterzogen. Da die Folien vom Mo-Substrat freistehend, also vom Mo-Substrat getrennt vorliegen, konnte neben der Reflexion auch Transmission gemessen werden. Falls hinreichend viele freie Elektronen im Material enthalten sind, sollte dies an einem starken Ansteigen der Absorption (also abgeschwächte Transmission) hin zu kleinen

Wellenzahlen sichtbar sein. In der Reflexion sollte sich, falls die Plasmafrequenz im gemessenen Spektralbereich liegt, eine klare Plasmakante abzeichnen (vergl. Drude-Absorption, Ref. [X18]). Des Weiteren können Interferenzen im MIR zur Bestimmung der Schichtdicke ($\propto \mu m$) verwendet werden (mehr dazu in Abschnitt 5.4.3).

4.5 Lichtstreuung

Lichtstreuung ist ein allgemein umfassender Begriff und bezieht sich in dieser Arbeit auf Mie- und Raman-Streuung. Insbesondere für die Si NP kann die Messung von Streuung hilfreich sein, um Pulvereigenschaften wie Größe und Agglomeration zu ermitteln. Außerdem wurde die Raman-Spektroskopie auch als Unterstützung zur chemischen Charakterisierung etwaiger Si-Precursoren eingesetzt. Damit nimmt Raman-Spektroskopie einen beträchtlichen Anteil in dieser Arbeit ein.

4.5.1 Mie-Streuung an Silizium-Nanopartikeln

Die Mie-Streuung wurde in einem UV-NIR-Spektrometer ($\lambda = 400...1500\,\mathrm{nm}$, s. Tabelle 9) anhand einer Dispersion von Si NP in getrocknetem Ethanol (s. Abschnitt 4.3.2) durchgeführt (Hilfestellung durch *Dipl. Phys. Ines Trenkmann* im Bereich der Optischen Spektroskopie und Molekülphysik unter der Leitung von *Prof. Dr. Christian von Borczyskowski*). Die reine Dispersion hatte eine zu hohe Konzentration, um Strukturen aufzulösen, daher wurde sie hinreichend verdünnt. Eine Quarzküvette ($V = 1\,\mathrm{ml}$) gefüllt mit spektroskopischem Ethanol (Reinheit: 99.9 %) stellt die Substratlösung dar. In diese wurde über eine Pipette sehr wenig der Si NP-Dispersion hinzugetropft bis das gemessene Spektrum klare Konturen der Extinktion aufwies - Es wird hier der Begriff Extinktion verwendet, da neben Absorption auch Reflexion und Streuung das Spektrum überlagern. Die erreichten Konzentrationen sind in Tabelle 16 wie folgt ermittelt:

Tabelle 16 Si NP Dispersionen für Mie-Streuung.

Nanopartikel	Konzentration
JSSi, Ø 8 nm	$4{,}84\,\mathrm{g/l}$
NA, Ø 40 nm	$4{,}84\,\mathrm{g/l}$
W, Ø 6 nm	$4{,}88\,\mathrm{g/l}$
W, Ø 40 nm	$4{,}84\,\mathrm{g/l}$
W, Ø 40 nm (HF-geätzt)*	$4{,}61\,\mathrm{g/l}$

Es werden zwei Einkanalspektren gemessen, das reine Dispersionsmittel und die stark verdünnte Si NP Dispersion. Der Quotient aus Probe zu Substrat liefert das resultierende Transmissionspektrum. Im verwendeten Setup wurde keine diffuse Reflexion gemessen.

4.5.2 Raman-Streuung an Silizium-Precursoren und -Schichten

Die Arbeit startete mit Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Si NP Pulver und fein verteilten Si NP auf Metalloberflächen, um festzustellen inwiefern sich die Partikel durch den verwendeten Laser [HeCd-Ion: $\lambda_{exit} = 325{,}0\,\mathrm{nm}$, Ar-Ion: $\lambda_{exit} = (514{,}5; 647{,}1)\,\mathrm{nm}$] aufheizen.

Anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte für spätere Untersuchungen die maximale Intensität des Lasers abgeschätzt werden.

Sobald die ersten Si-Precursoren synthetisiert waren, begann die Analyse dieser Verbindungen vor und nach eines FLA. Die Messung mit einer Anregung von $\lambda_{exit} = 325{,}0\ \mathrm{nm}$ fand immer in einer Mikro-Raman-Konfiguration statt und dadurch ist die Strahlungsleistung unter dem Objektiv nur mit einem stiftförmigen Leistungsmesser (Coherent LaserCheck, Messbereich: $400...1064\ \mathrm{nm}$) ermittelbar. Die Laserleistung im Fall der UV-Messungen kann also nur anhand des verwendeten optischen Filters [$OD = (0{,}3;\ 0{,}6;\ 1{,}0;\ 2{,}0;\ 3{,}0)$, OD = optische Dichte] und Kenntnis der Eingangsintensität von $P_{exit}^{325nm} = (10 \pm 2)\ \mathrm{mW}$ abgeschätzt wiedergegeben werden.

a) Si NP und „*Benchmark*“

Mit den Ergebnissen dieser Messung konnte nun mit günstigsten Parametern (Leistung und Wellenlänge) die Analyse der gesprühten Schichten folgen. Bei einer Anregung von $\lambda_{exit} = 514{,}5\ \mathrm{nm}$ wurden folgende Leistungen zur Raman-Spektroskopie an Si-Schichten verwendet:

Tabelle 17 Parameter der Raman-Spektroskopie an Si NP und „*Benchmark*“. Die Messung fand in einer Makro-Raman-Konfiguration statt ($\lambda_{exit} = 514{,}5\ \mathrm{nm}$, $slit = 150\ \mu\mathrm{m}$).

Hergestellt von…	Laserleistung, P_{exit}	Integration
JSSi, Ø 8 nm	$(35 \pm 3)\ \mathrm{mW}$	$10x10\mathrm{s}$
JSSi, Ø 8 nm (HF-geätzt)	$(2{,}7 \pm 0{,}5)\ \mathrm{mW}$	$10x40\mathrm{s}$
Benchmark	$(2{,}5 \pm 0{,}5)\ \mathrm{mW}$	$10x40\mathrm{s}$
NA, Ø 40 nm	$(2{,}7 \pm 0{,}5)\ \mathrm{mW}$	$10x60\mathrm{s}$
W, Ø 6 nm	$(2{,}5 \pm 0{,}5)\ \mathrm{mW}$	$10x40\mathrm{s}$
W, Ø 40 nm	$(2{,}5 \pm 0{,}5)\ \mathrm{mW}$	$10x20\mathrm{s}$

b) Si-Precursoren

Der Einsatz der Anregungswellenlänge ist abhängig von der Probe, da bei einigen Si-Presursoren das Spektrum mit starker Photolumineszenz überstrahlt wurde und die Auflösung eines Raman-Spektrums somit nicht ermöglichte. Insbesondere musste oft mit $\lambda_{exit} = 325{,}0\ \mathrm{nm}$ angeregt werden was bei einigen Verbindungen zum Zersetzen führte. Daher konnten nicht alle Stoffe (wie sie in der FTIR analysiert wurden) mit Raman-Spektroskopie analysiert werden. Folgende Wellenlängen und Leistungen wurden für die Raman-Analyse ausgewählter Verbindungen eingesetzt.

Tabelle 18 Parameter der Raman-Spektroskopie an Si-Precursoren.(Makro: $slit = 150\ \mu m$ bzw. Mikro: $hole = 300\ \mu m$.)

Si-Precursor	Anregung, λ_{exit}	Mikro/Makro	Filter/Leistung, P_{exit}	Integration
TMOS*	$325{,}0\ nm$	Mikro 40NUV	kein Filter	$1x30s$
2-NMP	$325{,}0\ nm$	Mikro 40NUV	$OD = 1$	$4x30s$
2-Bzl	$514{,}5\ nm$	Mikro 10N	$(2{,}0 \pm 0{,}5)\ mW$	$100x4s$
BiPh	$514{,}5\ nm$	Makro	$(100 \pm 5)\ mW$	$10x20s$
Ph-n	$488{,}0\ nm$	Makro	$(20 \pm 2)\ mW$	$60x10s$
c-5-2-Ph	$488{,}0\ nm$	Makro	$(20 \pm 2)\ mW$	$60x49s$

*TMOS ist flüssig und sehr flüchtig, daher Messung in einer Glaskapillare.

Einige Vertreter („2-NMP“, „2-Bzl“, „BiPh“, bzw. „Ph-n“, „c-5-2-Ph“) aus Tabelle 19 wurden auf einem Substrat abgeschieden und mit einem FLA behandelt bzw. im Rohrofen erhitzt. Die Verbindungen gelten als interessant, falls sich im Raman-Spektrum ein für Silizium typisches Phonon wieder findet. Folgende Parameter wurden für diese Untersuchung eingesetzt.

Tabelle 19 Parameter der Raman-Spektroskopie an (photo-)thermisch behandelten Si-Precursoren. Die Messung fand unter einem konfokalen Mikroskop statt ($\lambda_{exit} = 325{,}0\ nm$, $hole = 300\ \mu m$, 40NUV).

Si-Precursor	Filter	Integration	Behandlung
2-NMP	$OD = 1{,}0$	$400x10s$	FLA
2-Bzl	$OD = 1{,}0$	$400x10s$	FLA
BiPh	$OD = 1{,}0$	$400x10s$	FLA
Ph-n	kein Filter	$400x1s$	750 °C (RO)
c-5-2-Ph	kein Filter	$400x1s$	750 °C (RO)

RO – Rohrofen (anorganische Chemie der TU Graz unter Leitung von *Prof. Dr. Frank Uhlig*)

4.6 AFM an Silizium-Schichten

Die AFM-Messungen dienen zur Ermittlung der Oberflächenrauheit sowie einer minimal nötigen Anzahl an Sprühzyklen bis eine geschlossene Schicht entsteht. Es wurden insgesamt zehn Proben unterschiedlicher Schichtdicke im *Tapping*-Modus ($160\ kHz$) mikroskopiert. Dabei wurde immer die Standardsprührate für Si NP (W, Ø 40 nm) aus Abschnitt 4.3.4.2 (Tabelle 12) eingesetzt. Der Tip (MikroMasch NSC14, n-Si, Ø 10 nm) rasterte eine $20x20\ \mu m^2$ große Fläche mit einer Auflösung von $256x256\ Pixel$ ab. Das verwendete Setup nutzt eine so genannte „*nPoint Stage*“, d.h. beim Rastern verfährt ein Piezokristall die Probe (maximal: $100x100x2\ \mu m^3$) und die AFM-Spitze steht fest.

4.7 Elektronenmikroskopie

Es wurden SEM- als auch die TEM-Messung durchgeführt. Die SEM wird generell für die Charakterisierung der Si-Schichten verwendet. Außerdem diente ein Röntgendetektor (EDX) der Elementanalyse von vorwiegend Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Um höher aufgelöste Mikroskopie sowie Elektronenbeugung durchzuführen, bediente man sich der TEM an Si-Folien und an Si NP (JSSi, Ø 8nm) aus einem Pulver. Die SEM- und

TEM-Messungen werden unter Vakuum ($p_{SEM} \approx 10^{-5}...10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ bzw. $p_{TEM} \approx 10^{-8}\,\mathrm{mbar}$) durchgeführt.

4.7.1 SEM und EDX an Silizium-Schichten und -Folien

Die SEM ermöglicht es die strukturelle Beschaffenheit vieler Schichten zu untersuchen. Der Vorteil gegenüber der optischen Mikroskopie ist neben der höheren Ortsauflösung auch die erhöhte Schärfentiefe. Große Partikel und Oberflächenrauheiten werden meist komplett scharf dargestellt. Es gibt zwei Arbeitsmodi, welche abhängig von der Vergrößerung eingesetzt werden können: „*Lens-Mode*“ und „*Immersion-Mode*“. Die Immersionslinse kann bei Rasterung mit mehr als 5000-facher Vergrößerung verwendet werden, verringert aber die Schärfentiefe. Individuelle Werte für Vergrößerung, Hochspannung, Arbeitsabstand und Linsenmodus sind den jeweiligen SEM- bzw. EDX-Abbildungen zu entnehmen.

Die EDX wurde insbesondere für kohlenstoffhaltige Verbindungen wie Si-Precursoren und die „*Benchmark*“-Schichten ausgewertet. Die Größe der Hochspannung bestimmt, welche chemischen Elemente mit welcher Genauigkeit detektiert werden. Allerdings wurde versucht, diese Spannung so gering wie möglich zu halten, um die Strahlungsbelastung der meist organischen Proben zu vermindern. Die Integrationszeit im EDX-Betrieb blieb immer unterhalb von $3\,\mathrm{min}$.

(Ein großer Teil der Messungen im SEM wurde nach Einweisung durch *Torsten Jagemann* im Bereich der Analytik an Festkörperoberflächen unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Hietschold* von *Dr. Iulia G. Toader* durchgeführt.)

a) Oberflächen

Für eine Oberflächenmessung genügte es die Proben mit M3-Schrauben auf dem Probenhalter zu fixieren. Falls ausschließlich SEM-Bilder aufgenommen wurden, wurde die Proben mit einem vakuumtauglichen leitfähigen Kohlenstoffklebeband angeheftet.

- Hochspannung: $HV = 2{,}5...20{,}0\,\mathrm{kV}$
- Arbeitsabstand: $WD = 4...6\,\mathrm{mm}$ (Primärdetektor zu Probe)

b) Querschnitt

Neben den SEM-Aufnahmen von Probenoberflächen wurden für die Si-Folien (Bezeichnung mit „20x-Folie“ und „30x-Folie“) die Foliendicke untersucht, indem man ein Bild von der Seite aufnahm. Für diesen Zweck wurde ein Stück der jeweiligen Folie zwischen zwei Glasscheiben (á $1\,\mathrm{mm}$ dick) mit leitfähigem Klebeband fixiert, um bessere Handhabung zu gewährleisten. Die Probe muss für die Elektronenmikroskopie immer auf dem elektrischen Potential des Probenhalters sein.

- Hochspannung: $HV = 5{,}0\,\mathrm{kV}$
- Arbeitsabstand: $WD = 3...6\,\mathrm{mm}$ (Primärdetektor zu Probe)

4.7.2 TEM an Silizium-Nanopartikeln und -Folien

Für die TEM-Messung nutzte man in jedem Fall eine Hochspannung von $HV = 200\,\mathrm{kV}$, um die Elektronen in Richtung der Probe zu beschleunigen. Abhängig von der Beschaffenheit der Probe werden verschiedene Vorbereitungen und Substrate verwendet. Neben der TEM-Messungen wurden auch Beugungsbilder aufgenommen. Für den Kontrast der Elektronenbeugung sind hinreichend dünne Proben Vorraussetzung.

(Die Messung im TEM wurden durch *Dr. Steffen Schulze* im Bereich der Analytik an Festkörperoberflächen unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Hietschold* unterstützt.)

a) Si NP Pulver (JSSi, Ø 8nm)

Das vom Hersteller mit durchschnittlich $8\,\mathrm{nm}$ angegebene trockene Si NP Pulver wurden in THF dispergiert und auf einem mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz (Typ: „300 mesh“) getropft. Die daran haftenden Partikel bzw. Agglomerate wurden somit vom Elektronenstrahl durchdrungen und schließlich im Bild unterscheidbar.

b) Si-Folie („*Benchmark*“)

Für die Mikroskopie an einer ausgewählten $\approx 8\,\mu\mathrm{m}$ dicken Folie („20x-Folie“) wurde zunächst eine für Elektronentransmission taugliche Probe vorbereitet (Foliendicke mithilfe von SEM am Querschnitt bestimmt). Ein Stück dieser Folie ($Ø \approx 2\,\mathrm{mm}$) fixierte man auf einen Kupferring ($Ø_{in} \approx 1\,\mathrm{mm}$, $Ø_{out} \approx 3\,\mathrm{mm}$). Für die Transmissionsmikroskopie musste die fixierte Probe wesentlich dünner poliert werden. Der erste Schritt war ein händisches Polieren bis auf eine Dicke von $\approx 1\,\mu\mathrm{m}$. Danach schloss sich Ionenstrahlätzen an (Balzers RES 010, Ar-Ionenstrahl, Einfallswinkel: $\phi = 7°$, Hochspannung: $HV = 10\,\mathrm{kV}$) bis sich unter dem optischen Mikroskop erste Löcher ($Ø \propto 1\,\mu\mathrm{m}$) in der Probe zeigten. Am Rand dieser Löcher wurde eine Probendicke in der Größenordnung von $\propto 100\,\mathrm{nm}$ abgeschätzt. Diese Dicke war ausreichend, um TEM-Messungen durchzuführen.

(Die Folie für Untersuchung im TEM wurde von *Gisela Baumann* und *Doreen Dentel* im Bereich der Analytik an Festkörperoberflächen unter der Leitung von *Prof. Dr. Michael Hietschold* präpariert.)

4.8 XRD an Silizium-Folien

Die Röntgenstrahlung stammt von einer Kupferkathode (Übergänge: $E_{K\alpha 1} = 8047{,}78\,\mathrm{eV}$ und $E_{K\alpha 1} = 8027{,}83\,\mathrm{eV}$ [X19]). Die an die Röntgenröhre angelegte Hochspannung ist $U_0 = 40\,\mathrm{kV}$ und die gebeugte Strahlung wird mit einem Szintillationszähler detektiert. Außerdem kann ein Ni-Filter eingesetzt werden, um ausschließlich die $K_{\alpha 1}$-Emission zu nutzen.

In der verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie wird grundsätzlich zu Beginn jeder Inbetriebnahme eine Kalibrierung des Bragg-Winkels vorgenommen. Dies geschah anhand

eines LiF-Einkristalls. Von dieser Probe sind die Reflexpositionen bekannt und konnten daher mittels einer so genannten *Rocking*-Kurve (s. Abbildung 31) an der Winkel-Achse eingestellt werden. Es wurde sich auf den deutlich sichtbaren [200]-Reflex bei $2\theta = 44{,}99\,°$ [X20] konzentriert. Der Einfallswinkel variierte daher um $\phi_{XRD} = (22{,}75 \pm 1{,}25)\,°$.

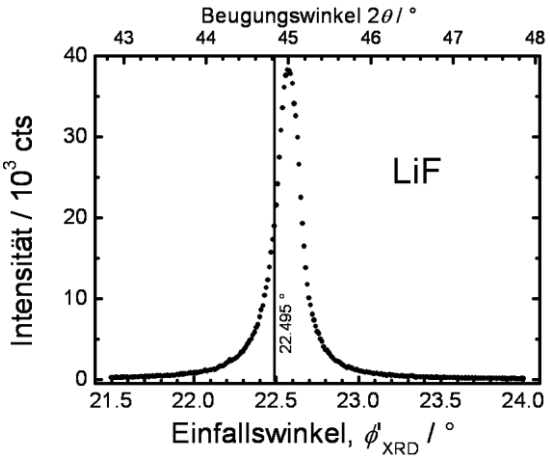


Abb. 31 Rocking-Kurve, Kalibrierung des Einfallswinkels mithilfe eines LiF-Einkristalls; die verwendete Schrittweite des Einfallswinkel ist $0{,}01\,°$.

In Abbildung 31 ist $\phi'_{XRD} = 2\theta/2 + \Delta\phi_{XRD}$ der angenommene Einfallswinkel und 2θ der zugehörige Bragg-Reflex von LiF. Der tatsächliche Einfallswinkel ϕ_{XRD} war also um den Betrag $\Delta\phi_{XRD} = 0{,}075\,°$ verschoben und musste korrigiert werden. Anschließend folgte eine genaue Messung am LiF-Kristall mit einer 2θ-Schrittweite von $0{,}01\,°$, um die durch die spektrale Auflösung verursachte Reflexverbreiterung zu ermitteln.

Die Beugungsexperimente wurden an einer unbehandelten Si-Schicht (20 SZ des „*Benchmark*"-Lacks auf $1\,\mathrm{mm}$ dicken Glasträger) und der „20x-Folie" bzw. „30x-Folie" durchgeführt. Es wurden zwei Messungen mit unterschiedlicher 2θ-Schrittweite durchlaufen. Der erste Durchlauf mit $0{,}05\,°$ diente der Übersichtsmessung in einem 2θ-Bereich von $2\theta = 24{,}00...100{,}00\,°$, um Si-fremde Reflexe auszuschließen. Die zweite Messung wurde an einem ausgewählten für Si typischen [422]-Reflex bei etwa $2\theta \approx 88\,°$ [X21] mit einer Schrittweite von $0{,}01\,°$ angeschlossen, um die Reflexbreite $\Delta(2\theta)$ später ermitteln zu können. Dies wird für die spätere Auswertung nach der Scherrer-Gl. (57) benötigt.

(Alle XRD-Messungen wurden von *Dr. Andreas Liebig* im Bereich der Oberflächen und Grenzflächenphysik unter der Leitung von *Prof. Dr. Manfred Albrecht* durchgeführt.)

4.9 Elektrische Messungen an Silizium-Schichten und -Folien

Es wurden dünne Si-Schichten als auch Si-Folien (s. Tabelle 14) elektrisch charakterisiert, d.h. Zweipunkt- als auch Vierpunktmessungen durchgeführt. In jedem Fall handelte es sich um Strukturen, welche vom „*Benchmark*"-Lack gesprüht wurden. Die verwendeten Notationen beziehen sich auf die in Abschnitt 4.3.4.2 vorgestellten Verfahren.

In den Zweipunktmessungen wurde der Rückkontakt über die flüssige InGa-Legierung gewährleistet, nur der Vorderkontakt unterscheidet sich je nach Probenstruktur. Der Rückkontakt liegt immer auf negativem Potential (φ_-) und die von oben angedrückte Kontaktspitze ist auf positivem Potential (φ_+).

- Die drei Schichten „0-20“, „1-20“ und „10-20“ wurden von der Vorderseite mit einem gesputterten NiCr-Kontakt versehen.

- Auf die „30x-Folie“ wurde eine Silberschicht (Dampfstrahlabscheidung im Vakuum, $p_B \propto 10^{-6}\ \mathrm{mbar}$) als Vorderkontakt eingesetzt.

- Die Kontaktstruktur der „1-1“ Schichten auf Si-Substraten soll einer „pin-Struktur“ ähnlich sein. Das bedeutet, das Substrat und eine Silberschicht (Dampfstrahlabscheidung im Vakuum, $p_B \propto 10^{-6}\ \mathrm{mbar}$) bilden eine Schottky-Diode, wobei der dazwischen liegende gesprühte Si-Film als intrinsische Licht absorbierende Schicht zum Einsatz kommt. Es wird überprüft, ob Füllfaktor FF (Gl. 16) und Wirkungsgrad η_{Ph} (Gl. 17 mit 18) der so strukturierten Photodiode durch den Si-Film vergrößert werden können.

- Beide Folien (20x und 30x) wurden außerdem einer Vierpunktmessung unterzogen, um den ohmschen spezifischen elektrischen Widerstand möglichst exakt bestimmen zu können. Hier benötigte man keine weitere Kontaktierung. Die vier Kontaktspitzen wurden direkt auf die Folien gedrückt. Als Unterlage diente lediglich ein Glasträger, welcher gegenüber der Si-Folie einen sehr hohen elektrischen Widerstand vorweist und somit bei möglichem Durchstechen der Probe klar von der Probe unterschieden werden kann.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn werden Si NP als Basis für die Erzeugung von dünnen Siliziumschichten betrachtet. Sie werden in organischen Lösungsmitteln dispergiert und versprüht. Nach dem Sprühvorgang schließt sich eine FLA-Behandlung an.

Des Weiteren werden Organosiliziumverbindungen den zuvor betrachtetet Dispersionen aus Si NP als eine alternative gegenübergestellt, indem solche Silane die Rolle eines Si-Precursors annehmen. Die Umwandlung der Precursoren geschieht thermisch über einen Rohrofen bzw. photothermisch über eine FLA-Behandlung.

Als eine dritte Methode werden Si NP gemeinsam mit Si-Precursoren zu einem Siliziumlack vermischt. Mithilfe dieser Komposition lassen sich erste gesprühte Strukturen zur Anwendung bringen.

5.1 Silizium-Nanopartikel als Pulver

Ein wesentlicher Bestandteil der verwendeten Siliziumlacke sind Si NP. Die drei zur Verfügung stehenden Chargen von Si NP (NA, JSSi, W) sind alle ein bräunliches Pulver und unterscheiden sich visuell in ihrer Helligkeit und Struktur. Die folgende Abbildung 32 zeigt Fotos vergleichbar großer Haufen der verschiedenen Si NP-Pulver.

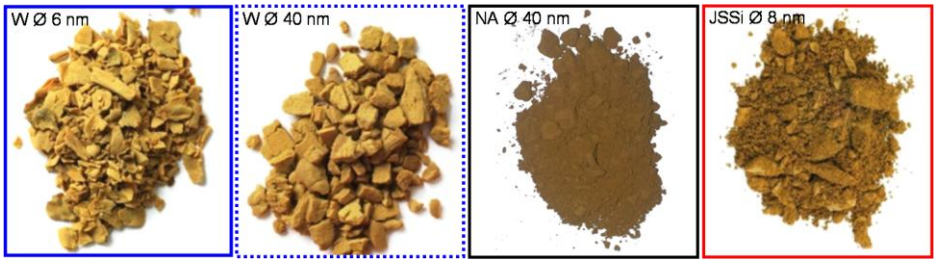


Abb. 32 Pulverhaufen verschiedener Chargen von Si NP. Die Bilddiagonale beträgt in jedem Fall etwa $5\,\mathrm{cm}$. Die Farben der Rahmen werden in folgenden Abbildungen weiter verwendet.

5.1.1 Dispersionen von Silizium-Nanopartikeln

Die Dispersionen der Si NP (NA) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigte unterschiedliche maximale Beladung ($\mathrm{g/l}$) und Zeit bis zur Sedimentierung (Stabilität). Die höchste und stabilste Suspension ist für Ethyllactat erreicht worden. Ethyllactat zählt als Lösungsmittel in die „Grüne Chemie“ [D1] und ist daher im Sinne der Umweltfreundlichkeit von besonderem Interesse. Die folgende Tabelle 20 listet die erreichten Konzentrationen und Stabilitäten in den untersuchten Dispersionsmitteln auf.

Tabelle 20 Verschiedene Dispersionsmittel für Si NP (NA). Die organischen Flüssigkeiten sind alle ungetrocknet, also mit einer Reinheit von >96 % zu verstehen.

Dispersionsmittel	Konzentration	Stabilität
Methanol	0,2 % (1,6 g/l)	30 min
Ethanol	0,2 % (1,6 g/l)	30 min
Diacetonalkohol	0,2 % (1,9 g/l)	30 min
Pentan	nicht stabil	
Hexan	0,2 % (1,3 g/l)	10 min
Acetonitril	0,2 % (1,6 g/l)	60 min
Ethyllactat	0,5 % (5,2 g/l)	mehrere Tage

Anhand dieser Werte wird deutlich, dass die beiden getesteten Alkane ungeeignet sind. Außerdem ist das Ergebnis für das ungiftige Ethanol gleich dem vom giftigen Methanol, daher wird Ethanol und Diacetonalkohol vorgeschlagen. Neben diesen ist Ethyllactat und Acetonitril interessant. Da Ethanol und Acetonitril in den meisten Laboren vorhanden sind, werden diese letztendlich favorisiert.

Im Folgenden wird getrocknetes Ethanol als Dispersionsmittel für alle Chargen von Si NP und einen Vertreter der mit HF geätzten Si NP (W) versucht (DRIFT-Spektroskopie zu HF geätzten Si NP s. Abschnitt 5.1.2). Das Ergebnis diese Stabilitätstests ist in Abbildung 33 zu sehen.

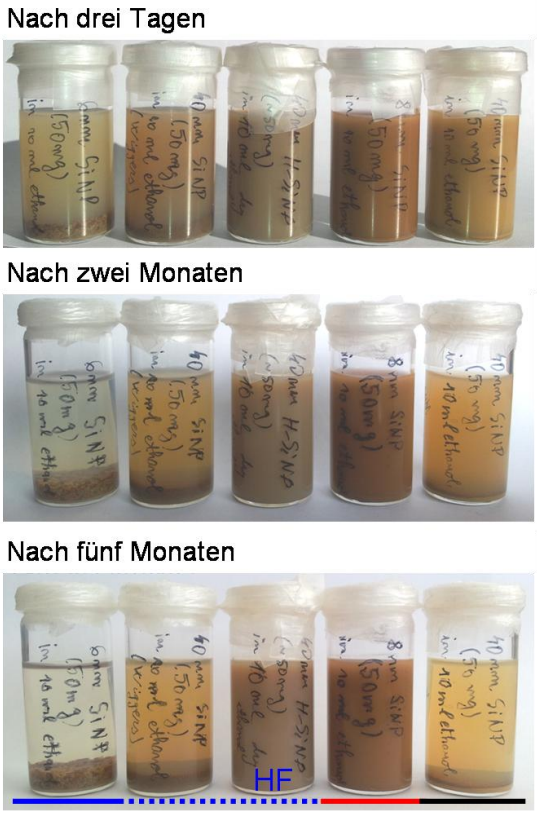


Abb. 33 Si NP dispergiert in getrocknetem Ethanol (>99 %) in einer Konzentration von 5,0 g/l.

Offenbar stellen die Si NP (W) eine Ausnahme dar. Diese sedimentieren nahezu vollständig nach fünf Monaten, daher wird hier später auf andere Dispersionsmittel (Ethyllactat bzw.

Acetonitril) zurückgegriffen. Es gibt vermutlich folgende drei Faktoren, welche eine unterschiedliche Dispersionsfähigkeit bedingen:

- Polarität des Medium in Verbindung mit dem Oxidationsgrad der Si NP,
- elektrostatische Wechselwirkung der Si NP und
- Oberflächenstruktur der Partikel (z.B. Rauheit).

Grund dieser Aussage ist einerseits die hohe Dispersionsfähigkeit von mit Wasserstoff passivierten H-Si NP (W) im Vergleich mit der oxidierten Ausgangsform Si NP (W); siehe blau gestrichelte Linie in Abbildung 33. Die Oberflächenstruktur kann Einfluss auf die Agglomeration bzw. auch Klümpchenbildung im Pulver (s. Abbildung 32) haben. Des Weiteren wird beobachtet, dass nicht passivierte Partikel – anders als H-Si NP (W) – bei der Handhabung mit dem Spatel stärkere elektrostatische Ladung zeigten (die Partikel scheinen zu „springen“).

5.1.2 Oxidationsgrad von Silzium-Nanopartikeln

Um die Frage bezüglich des Oxidationsgrades zu klären, schließt sich die Auswertung der Infrarotspektroskopie an Si NP gemischt mit KBr Pulver an. Die folgende Abbildung 34 zeigt die gemessene diffuse Reflexion an Si NP verschiedener Quellen und die damit verbundenen Oxidationsgrade.

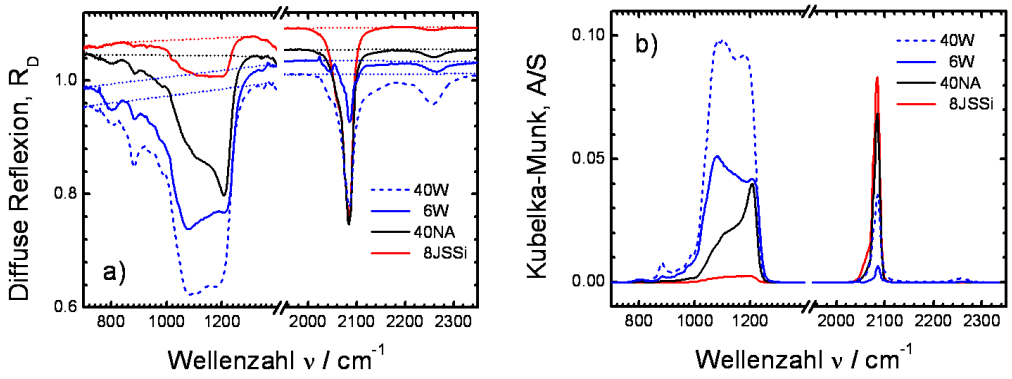


Abb. 34 DRIFTS: Si NP unterschiedlicher Herkunft in KBr ($m_{Si}/m_{KBr} = 10^{-3}$), Spektren mit Untergrund a) und Auswertung nach Kubelka-Munk b). Der Untergrund (gepunktete Linie) wurde vor der Umrechnung in A/S abgezogen.

In Tabelle 21 ist die Zuordnung bestimmter Absorptionsbereiche gezeigt. Darin wird kurz zwischen SiO_x (Siliziumoxid), SiH_x (Siliziumhydrid) und SiO_xH_y (Siliziumhydrid neben Siliziumoxid) als charakteristische Absorptionsbanden unterschieden.

Tabelle 21 DRIFTS: Zuordnung der Absorptionsbereiche anhand der Literatur.

Spektralbereich	$FWHM$	Absorptionsbanden	Referenzen
$780...1300\ \mathrm{cm}^{-1}$	$186\ \mathrm{cm}^{-1}$	SiO_x	[D2-D4]
$1850...2175\ \mathrm{cm}^{-1}$	$16\ \mathrm{cm}^{-1}$	SiH_x	[D5-D7]
$2175...2400\ \mathrm{cm}^{-1}$	$34\ \mathrm{cm}^{-1}$	SiO_xH_y	[D8]

Die Auswertung nach *Kubelka* und *Munk* (s. Gl. 30) ist wichtig, da somit ein der integralen Absorption proportionaler Wert berechnet werden kann. Die relative Differenz der integralen Absorption von Siliziumoxidbanden zu Siliziumwasserstoffbanden ist ein Hinweis auf den Oxidationsgrad. Daher wird er wie in Gl. (65) als Definition vorgeschlagen.

$$H = \frac{\alpha'_{SiOx} + \alpha'_{SiOxHy} - \alpha'_{SiHx}}{\alpha'_{SiOx} + \alpha'_{SiOxHy} + \alpha'_{SiHx}} \in [-1;1] \qquad \text{mit} \qquad \alpha' = \frac{\alpha_I}{FWHM} \tag{65}$$

Hier ist $FWHM$ das „*Full Width Half Maximum*“. Ist $H = -1$ bzw. $H = 1$, so sind die Si NP vollständig bzw. gar nicht mit Wasserstoff passiviert. Die aus Tabelle 21 bekannten Absorptionsbanden sind Oberflächenbindungen zuzuordnen und die diffuse Reflexion ist proportional zur Anzahl der Streuzentren und damit der Oberflächenbindungen (in den Betrachten Spektralbereichen handelt es sich um Oberflächenbindungen), daher kann eine prozentuale Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff nach Gl. (66) abgeschätzt werden.

$$P_H^{\infty} = 50\ \% \cdot (1 - H) \tag{66}$$

In folgender Tabelle 22 sind die Verhältnisse aus Gl. (65) den Si NP gegenüber gestellt.

Tabelle 22 DRIFTS: Oxidationsgrad von Si NP unterschiedlicher Herkunft.

Si NP	Oxidationsgrad, H	H-Passivierung, P_H^{∞}
Ø 40 W	$0{,}77 \pm 0{,}02$	$(12 \pm 3)\ \%$
Ø 6 W	$0{,}90 \pm 0{,}02$	$(5 \pm 1)\ \%$
Ø 40 NA	$-0{,}12 \pm 0{,}02$	$(56 \pm 9)\ \%$
Ø 8 JSSi	$-0{,}90 \pm 0{,}02$	$(95 \pm 1)\ \%$

Offenbar sind die Si NP (W) in jedem Fall sehr viel stärker oxidiert als die Si NP (JSSi). Si NP von NA liegen mit ihrem Oxidationsgrad dazwischen.

Die Si NP (JSSi, Ø 8 nm) und Si NP (W, Ø 40 nm) wurden, wie in den Experimenten aus Abschnitt 4.4.1 beschrieben, mit HF behandelt. Ob diese Oberflächenpassivierung erfolgreich war bzw. wie lange die Reoxidation dauert, konnte ebenfalls mit DRIFT-Spektroskopie festgehalten werden. Die zugehörigen Spektren befinden sich in Abbildung 35.

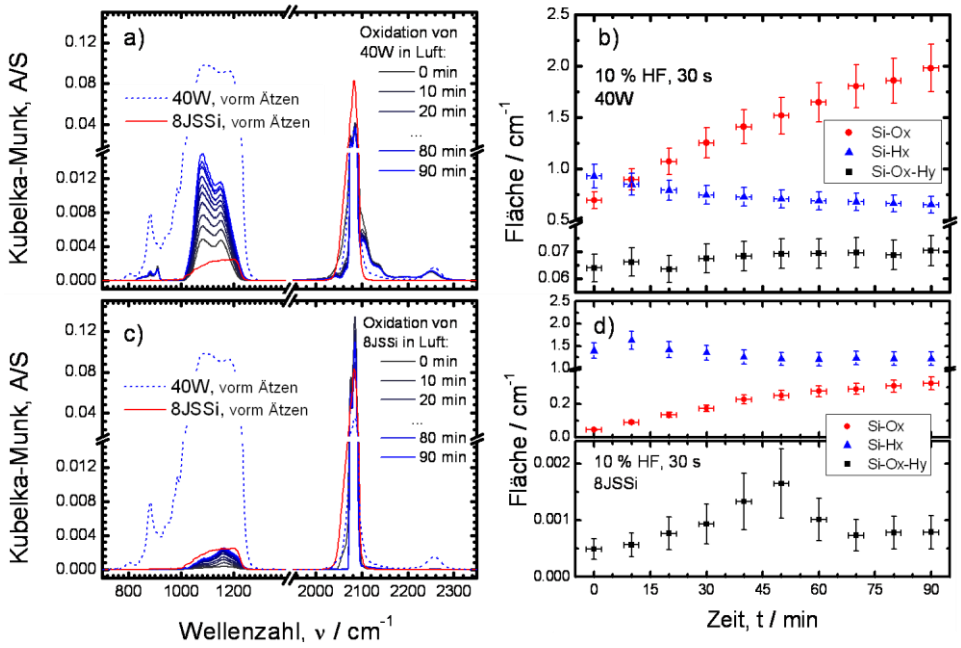


Abb. 35 DRIFTS: Si NP (W, Ø 40 nm) und Si NP (JSSi Ø 8 nm), Auswertung nach Kubelka-Munk a), c) und Zeitverhalten der integralen Absorptionen b), d).

Anhand der integrierten Flächen in Abbildung 35 b) und d) lässt sich mithilfe von Gl. (65) und Gl (66) die Oberflächenpassivierung der Si NP in Prozent über der Zeit abtragen. Obwohl die Kurven aus Abbildung 36 einem exponentiellen Verlauf ähneln, stellte sich heraus, dass der Verlauf mit einer Linearkombination zweier Exponentialfunktionen nach Gl. (67) gefittet werden kann. Es finden also zwei Oxidationsprozesse statt.

$$P_H(t) = P_H^{\infty} + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \tag{67}$$

Die H-Passivierung zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde für die Si NP (W, Ø 40 nm) als auch die Si NP (JSSi, Ø 8 nm) zu $P_H^0 > 90\,\%$ bestimmt.

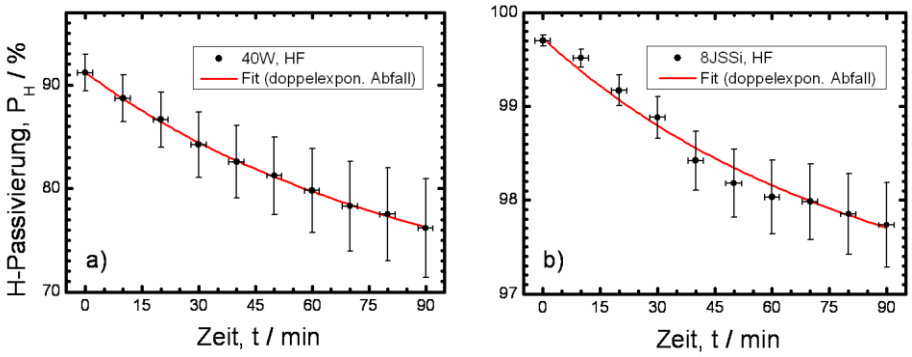


Abb. 36 DRIFTS: Zeitverlauf der aus der integralen Absorption berechneten Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff für die Si NP 40W a) und 8JSSi b). Der Fit verläuft nach Gl. (67).

Die aus dem Fit ermittelten Parameter sind in folgender Tabelle 23 zu finden. Es gibt jeweils zwei Zeitkonstanten, die sich sehr stark von einander unterscheiden und erklärt werden müssen.

Tabelle 23 Ausgabeparameter nach Fitten der H-Passivierung nach Gl. (67).

Param.	Si NP (W, Ø 40 nm)	Si NP (JSSi, Ø 8 nm)
$P_H^\infty \mid P_H^0$	$(12 \pm 3)\,\% \mid (91 \pm 2)\,\%$	$(95 \pm 1)\,\% \mid (99{,}7 \pm 0{,}1)\,\%$
$A_1 \mid A_2$	$A_1 = (13 \pm 1)\,\% \mid A_2 = (66 \pm 2)\,\%$	$A_1 = (1{,}8 \pm 0.2)\,\% \mid A_2 = (2{,}9 \pm 0.2)\,\%$
$t_1 \mid t_2$	$t_1 = (66 \pm 8)\,\mathrm{min} \mid t_2 = (1189 \pm 100)\,\mathrm{min}$	$t_1 = (62 \pm 6)\,\mathrm{min} \mid t_2 = (400 \pm 80)\,\mathrm{min}$

Die Oxidation der Oberfläche wird schneller eine Sättigung erreichen als die Oxidation des „Volumens“ (poröse Partikelbeschaffenheit). Eventuell erklärt dies die beiden auftretenden Zeitkonstanten $t_1 < t_2$. Insbesondere sind die beiden Werte für t_1 mit etwa $\langle t_1 \rangle \approx 60\,\mathrm{min}$ ähnlich groß.

- *Die Oberflächenpassivierung von Si NP ist also unter Luft ungefähr eine Stunde stabil!*

Für die Verarbeitung von Si NP ist dieser Wert als kritischer Parameter einzustufen, da eventuelle Verarbeitungsschritte unter Luft somit nicht länger als eine Stunde nach dem Ätzvorgang in Anspruch nehmen dürfen. Es wird jedoch vorgeschlagen alle präparativen Schritte (unter Luft) innerhalb von 30 min durchzuführen.

5.1.3 Verteilung von Silizium-Nanopartikeln in getrocknetem Ethanol.

Der ursprüngliche Gedanke war das Aufnehmen des optischen Absorptionsspektrums, welches von der Partikelgröße abhängt. Nanopartikel, welche in einem organischen Dispersionsmittel verteilt sind, können jedoch aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung zu größeren Objekten agglomerieren. Wenn dies geschieht ändert sich das Streuverhalten an den Agglomeraten. Für die Mie-Streuung wurden die Dispersionen aus Abbildung 33 stark verdünnt verwendet. Das Resultat dieser Messung ist in Abbildung 37 zu sehen. Dabei ist $Q = 1 - T$ die Extinktionseffizienz, wenn T das gemessene Transmissionsspektrum ist.

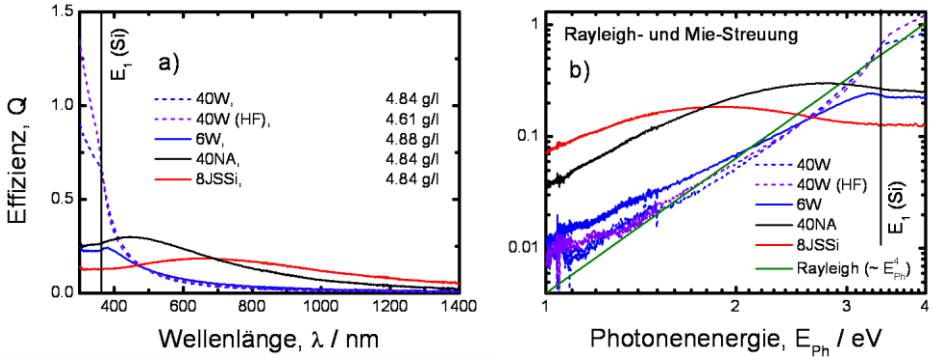


Abb. 37 Mie-Streuung: Si NP unterschiedlicher Herkunft; die gemessene Extinktion ist über der Wellenlänge a) und zur Unterscheidung von Rayleigh- und Mie-Streuung doppellogarithmisch über der Photonenenergie dargestellt b).

Es sind zwei wichtige Tatsachen aus Abbildung 37 zu entnehmen:

- Man sieht den E_1-Peak von Silizium, für welchen eine Verschiebung zu niedrigeren Energien zu erkennen ist, geht man von größeren Si NP (W, Ø 40 nm) zu kleineren Si NP (W, Ø 6 nm).
- Die Spektren sind stark mit Rayleigh- und Mie-Streuung überlagert.

Aus der Literatur [D9] ist bekannt, dass eine Einschränkung der Elektronenwellenfunktion bei verkleinerter Geometrie die Bandlücke hin zu höheren Energien verschiebt (engl. „*Quantum confinement of electron waves*“). Die auftretende Streuung macht es jedoch schwierig die Position des E_1-Peak (direkter optischer Übergang) genau zu analysieren, außerdem handelt es sich bei Si um einen indirekten Halbleiter ($E_g = 1{,}12\,\mathrm{eV}$ [X5]), sodass eine optischen Bandlücke sich auch anders verhalten kann. Das heißt, eine durch diesen Größeneffekt verursachte Änderung der Elektronendispersionsrelation (bzw. Aufweichung der Quasiimpulserhaltung) kann die Dominanz eines indirekten gegenüber einem direkten Übergang zur Folge haben. Im optischen Absorptionsspektrum sind nur direkte Übergänge zu sehen und somit sind für indirekte Halbleiter auch Verschiebungen zu niedrigen Energien denkbar.

Die Rayleigh-Streuung wird ausschließlich für Si NP mit der Bezeichnung W betrachtet, wohingegen die anderen Si NP (NA und JSSi) deutliche Mie-Streuung verursachen. Eine mögliche Ursache ist die elektrostatische Agglomeration von Si NP zu größeren Objekten. Dieser These widmete sich eine Simulation mithilfe von „MiePlot v4.3” [M11]. Es wurden immer die für Silizium bekannten optischen Konstanten (aus der Datenbank von VASE32®) als tabelliertes File geladen. Ethanol wird im gesamten Bereich als transparent mit einer Brechungsindex von $n = 1{,}3611\,(20\,^\circ\mathrm{C})$ [D10] angenommen. Die Streuobjekte werden als sphärische Partikel vorausgesetzt.

Zu Beginn der Simulation wurde ermittelt, welche Größenverteilung vorliegt. Das Programm verwendet eine Log-Normalverteilung der Durchmesser [D11]. Dabei wird eine relative Standardabweichung in Prozent des Radius angegeben. Die folgende Gl. (68) beschreibt diese Verteilung mit $X = x/\mathrm{nm}$ als Verteilungsvariable.

$$LN(X,\mu,\sigma_{LN}) = \frac{1}{X\ \sigma_{LN}\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln X - \mu)^2}{2\cdot\sigma_{LN}^2}\right] \qquad \text{mit} \qquad \mu = \ln\left(\frac{r}{\text{nm}}\right) \qquad (68)$$

Maximum: $\text{Mode}[X] = \exp\left(\mu - \sigma_{LN}^2\right)$

Standardabweichung: $\text{s.d.}[X] = \sqrt{\text{Var}[X]} = \sqrt{\exp\left(\sigma_{LN}^2\right)-1}\cdot\exp\left(\mu + \frac{1}{2}\sigma_{LN}^2\right)$

Es wurde also z.B. $\text{s.d.}[X] = 45\,\% \cdot \text{Mode}[X]$ gewählt und daraus die Verteilungen in Abbildung 38 ermittelt.

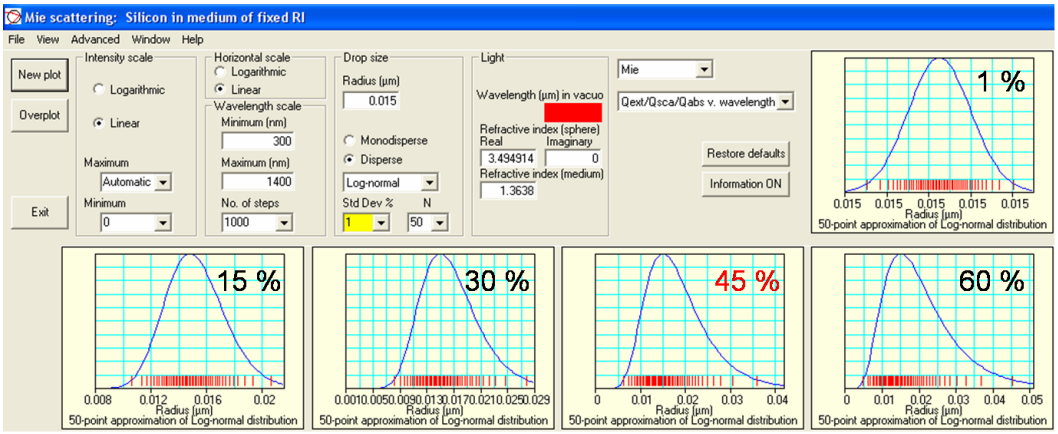


Abb. 38 MiePlot: Eingabe der Parameter unter Annahme einer Log-Normalverteilung mit z.B. 45 % (rot) der Partikelgröße ($r = 15\ \text{nm}$) als Standardabweichung.

In Abbildung 39 b) ist der Einfluss verschiedener Größenverteilungen auf die Mie-Streuung zu erkennen. Um die gemessenen Spektren simulieren zu können, zeigte sich in jedem Fall ein Wert von $45\,\%$ für die relative Standardabweichung als geeignet [s. Abbildung a)].

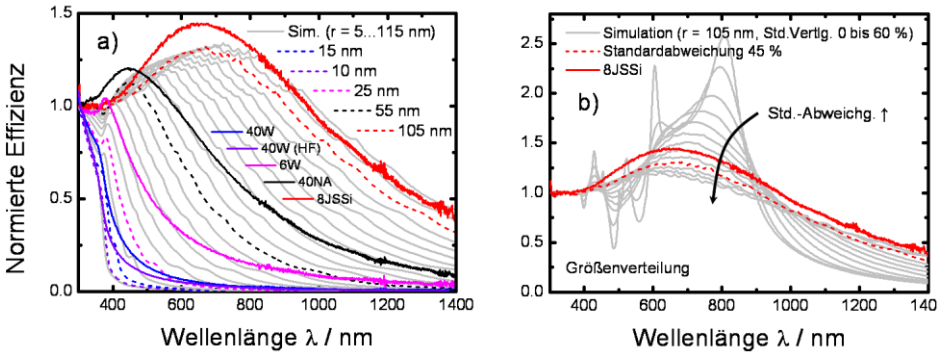


Abb. 39 Simulation von Mie-Streuung: Verschiedene Größen von Si NP in Ethanol; es sind Variationen der mittleren Partikelgröße a) und der Größenverteilung b) zu sehen; die Normierung der gemessenen Spektren wurde bei der Intensität bei $\lambda = 300\ \text{nm}$ gewählt.

Die Partikelradien sind in einem Fehler von $5\ \text{nm}$ einzuordnen. Insbesondere für die großen Si NP (NA, Ø 40 nm und W, Ø 40 nm) scheint in der Dispersion kaum bis keine Agglomeration aufzutreten. Anders ist es für die kleinen Si NP (W, Ø 6 nm und JSSi,

Ø 8 nm), diese zeigen eine starke Agglomeration, was auf größere elektrostatische Wechselwirkung schließen lässt. Wie erwartet ist ein Schrumpfen der Si NP (W, Ø 40 nm) nach dem HF-ätzen notierbar. Der E_1-Peak von Silizium ist ebenfalls in der Simulation erkennbar und verschiebt sich aufgrund der Mie-Streuung wie auch im Experiment hin zu größeren Wellenlängen. Diese Verschiebung wird also nicht durch die Aufweichung der Quasiimpulserhaltung verursacht und kann ausschließlich auf Streuungseffekte zurückgeführt werden.

5.2 Gesprühte Silizium-Nanopartikel

Die aus Abschnitt 5.1 untersuchten Si NP wurden in geeignete organische Medien dispergiert und mittels Ultraschall-Spraycoating auf Molybdänsubstrate verteilt.

5.2.1 Ellipsometrie als In-Line Prozessmethode im Spraycoating

Zu Beginn wurden die Si NP auf mit Mo ($100\ \mathrm{nm}$) beschichtete Glasträger gesprüht und zeitabhängig Ellipsometrie gemessen. Die Molybdänschichten sind optisch sehr glatt und daher besser als die Mo-Bleche für Ellipsometriemessungen geeignet. Insbesondere war festzustellen, dass die eingesetzten Mo-Bleche eine anisotrope Oberflächentextur aufweisen (vermutlich aufgrund des mechanischen Walzprozesses in der Herstellung), welche die Kalibrierung des Strahlengangs negativ beeinflusste (durch Streuung verursachter Intensitätsverlust am Detektor). Die Ergebnisse der In-situ-Messung der effektiven dielektrischen Funktionen (s. Gl. 53) sind in Abbildung 40 präsentiert.

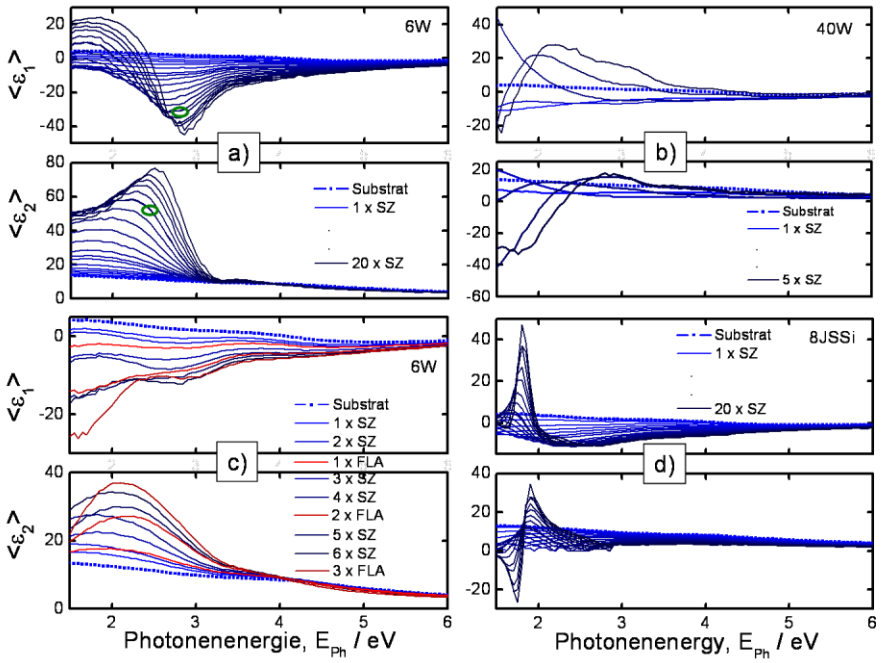


Abb. 40 In-situ Ellipsometrie: effektive dielektrische Funktion von Schichten gesprüht von Si NP 6W a), c) und 40W b) und 8JSSi d). Die Sprührate wurde auf $Q = 0{,}05\ \mathrm{ml/min}$ konstant gehalten. Eine Blase unterbrach den Sprühprozess im 15ten SZ (s. grüne Markierung a).

Versuche, Ellipsometriespektren von Schichten hergestellt mit höherer Sprührate ($Q = 0{,}25\ \mathrm{ml/min}$) aufzulösen, zeigten keine Erfolge, da die hohe Oberflächenrauheit das Licht zu stark streute. Diese Streuung führte zu erheblichen Intensitätsverlusten, sodass die Hochspannung am Detektor den Maximalwert von $800\ \mathrm{V}$ erreichte. (leider wird in diesem Fall die Messung von der Software abgebrochen, sodass auch keine Messpunkte schwacher Intensität übersprungen werden können). Aufgrund dieser Tatsache wurden die Resultate in Abbildung 40 mit einer fünfmal niedrigeren Sprührate von $Q = 0{,}05\ \mathrm{ml/min}$ gewonnen. Es zeigte sich, dass kleinere Si NP (W, Ø 6 nm und JSSi, Ø 8 nm) offenbar weniger raue Oberflächen beim Spraycoating als größere Si NP erzeugen, denn es ließen sich statt nur fünf nun 20 SZ durchfahren bevor die gemessene Intensität zu schwach wurde. Insbesondere die Si NP (JSSi, Ø 8 nm) zeigen scharfe Interferenzmuster zwischen $E_{Ph} \approx 1{,}5\ \mathrm{eV}$ und $E_{Ph} \approx 2{,}8\ \mathrm{eV}$. Genauer betrachtet verschiebt sich diese Struktur für steigende SZ-Anzahl hin zu höheren Energien. In Abbildung 41 sind die Positionen der Interferenzmaxima über der SZ-Anzahl abgetragen.

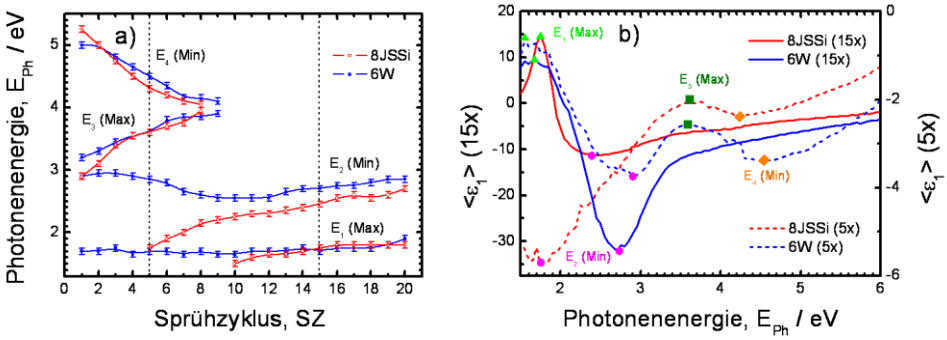


Abb. 41 In-situ Ellipsometrie: Interferenzverschiebung aufgrund der wachsenden Schichtdicke gesprühter Si NP a) und Bezeichnung der dafür betrachteten kritischen Energiepositionen b).

Es lässt sich eine qualitative Auswertung durchführen. Schichtdickeninterferenzen haben die Eigenschaft mit zunehmender Schichtdicke dichter und tendenziell verschoben zu niedrigeren Energien aufzutreten. In den gemessenen Beispielen aus Abbildung 41 a) verschieben die Strukturen jedoch hin zu höheren Energien. Das ist ein Anzeichen für z.B. Streueffekte. Auch für den FLA-Prozess sind Trends im Ellipsometriespektrum erkennbar (s. Abbildung 40 c). Die Interferenzen verschieben hin zu höheren Energien, was ebenfalls auf einen Anstieg der Oberflächenrauheit schließen lässt. Diese Streueffekte führen zu Depolarisation und verhindern somit eine Auswertung im Jones-Formalismus, welcher diese Eigenschaft mathematisch nicht erfasst. Abhilfe könnte die zukünftige Auswertung im Müller-Formalismus bieten, da hier Depolarisationseffekte mathematisch berücksichtigt werden können [D12]. Eine weitere Möglichkeit die Signalintensität zu erhöhen ist das Messen einfacher unpolarisierter Reflexion.

Die Ellipsometrie soll dahingehend geprüft werden, ob sie als Prozessüberwachung beim Sprühvorgang dienlich sein kann. In der Regel wird diese Methode eingesetzt, um die Schichtdicke während eines z.B. industriellen Abscheideprozesses zu kontrollieren [D13]. Anhand der Abbildung 41 ist zu erkennen, dass eindeutige Trends im Spektrum abhängig von den Schichtdicken nachgewiesen werden können. Ist es möglich die Schichtdicke

mithilfe anderer Techniken (z.B. AFM, s. Abschnitt 5.2.2) zu kalibrieren, so kann Ellipsometrie im vorliegenden Fall als In-Line-Überwachung ihren Einsatz finden.

5.2.2 Oberfächenrauheit von Schichten von Silizium-Nanopartikeln

Aufgrund der in der Ellipsometrie beobachteten Streuinterferenzen ist es von Interesse mithilfe von z.B. AFM den Abscheidevorgang anhand verschiedener Anzahlen von SZ zu analysieren. Dies wurde für die Si NP (W, Ø 40 nm) und auch Si NP (W, Ø 6 nm) versucht. Das Ergebnis ist neben der Oberflächenrauheit auch die effektive Schichtdicke, wenn die Schichten nicht geschlossen sind. Als effektive Schichtdicke wird hier die Verschiebung des Histogramms (der Topographie) gegenüber der Nullposition (Substratoberfläche) bezeichnet. Für die kleinen Partikel ist die Aufzeichnung eines AFM-Bildes nicht gelungen, da die kleinen Partikel an der Spitze des AFMs haften bleiben. Dies ist vermutlich auf elektrostatische Aufladung der Si NP zurückzuführen. Mehrere erfolgreiche Mikroskopien sind jedoch an den Si NP (W, Ø 40 nm) aufgenommen worden. Die gewonnenen Daten sind mit einem Untergrund überlagert, welcher polynomisch gefittet und abgezogen wurde. Die Abbildung 42 schematisiert die Prozedur der Datenauswertung.

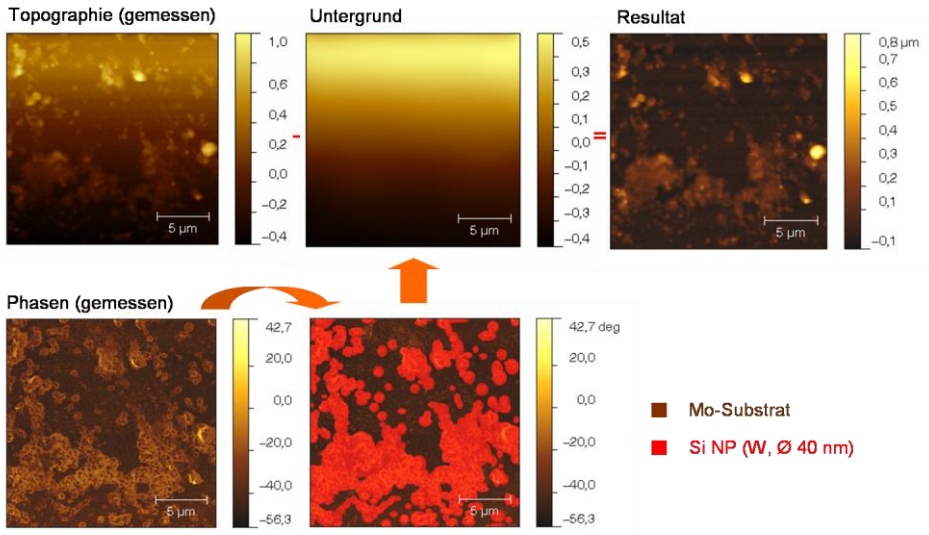


Abb. 42 AFM: Schema zur Beschreibung der Untergrundkorrektur. Die roten Bereiche entsprechen der Maskierung (siehe Text).

Da die Si NP weicher sind als das Mo-Substrat, zeigt die gemessenen Phase (*Tapping*-Modus!) einen Sprung an den Grenzbereichen. Anhand dieses Sprungs wird aufgetragenes Material in dieser Darstellung mit höherem Kontrast als in der Topographie dargestellt („Kantenfilter“). Der Bereich der Si NP wird maskiert und kann mithilfe der Software Gwyddion 2.25 [D14] aus dem Fit (Polynom) für die Substratebene ausgeblendet werden. Diese Methode funktioniert nur zuverlässig für AFM-Bilder von Schichten mit eindeutig sichtbarem Substrat. Die folgende Abbildung 43 zeigt die Topographien nach Abzug des Untergrunds neben den zugehörigen Phasenbildern.

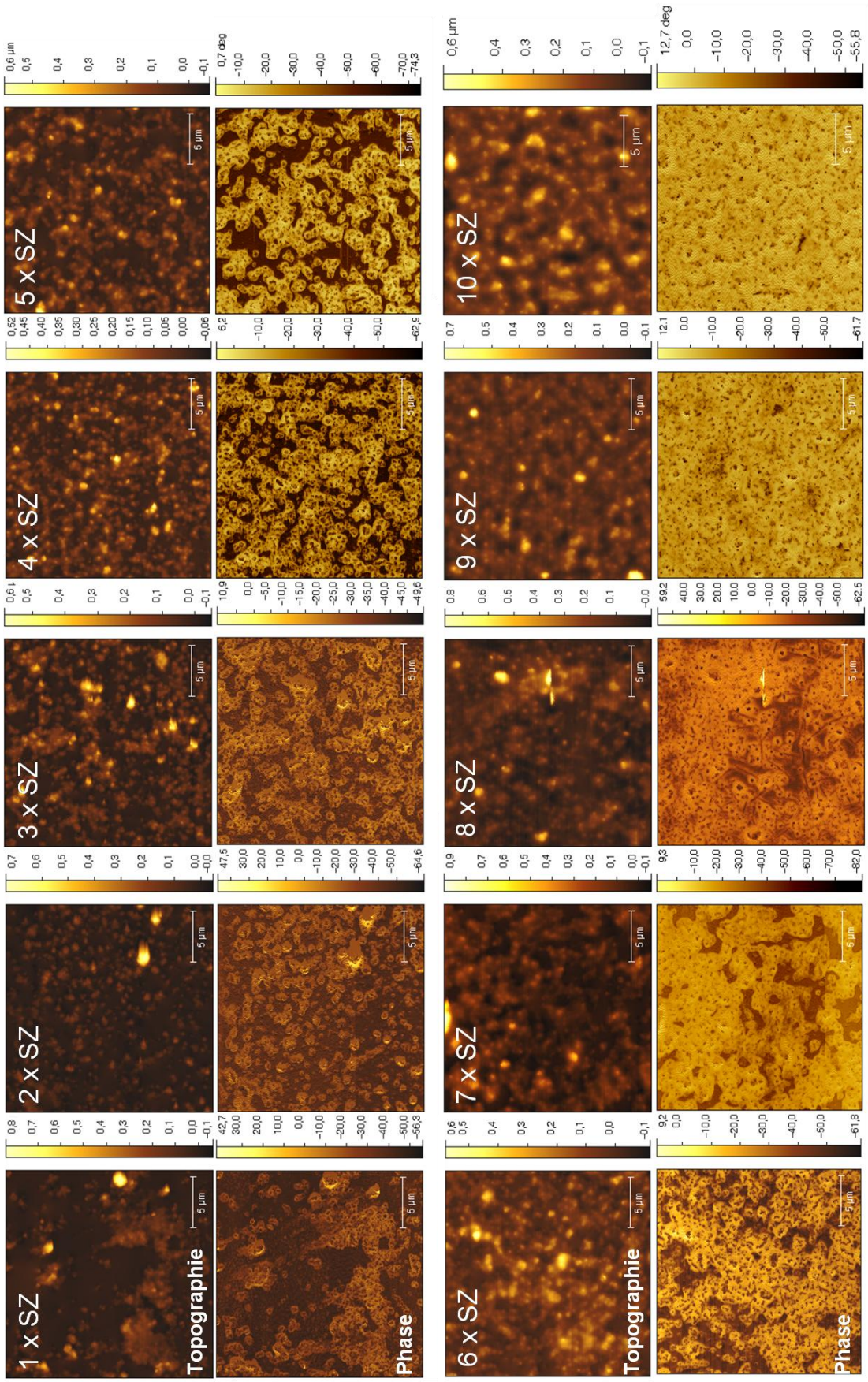


Abb. 43 AFM: gesprühte Schichten ($Q = 0{,}25\ \mathrm{ml/min}$) von Si NP (W, Ø 40 nm) auf Mo[$(55 \pm 5)\ \mathrm{nm}$]/Glas($\approx 1\ \mathrm{mm}$). Der eingezeichnete Maßstab entspricht immer 5 µm.

Die resultierenden Topographien werden statistisch ausgewertet und Histogramme der Höhenprofile erstellt. An der Stelle des verhältnismäßig glatten Substrates (gesputtertes Mo auf einem Glasträger) zeigt das Histogramm einen sehr scharfen Peak, dessen Halbwertsbreite von etwa $FWHM = 20\,\mathrm{nm}$ zur Abschätzung des Fehlers der Höheninformation genügt. Der Fehler wird vermutlich hauptsächlich durch die in Abbildung 42 beschriebene Prozedur verursacht, da das gesputterte Mo-Substrat hinreichend glatt ist. Die berechneten Histogramme befinden sich in Abbildung 44.

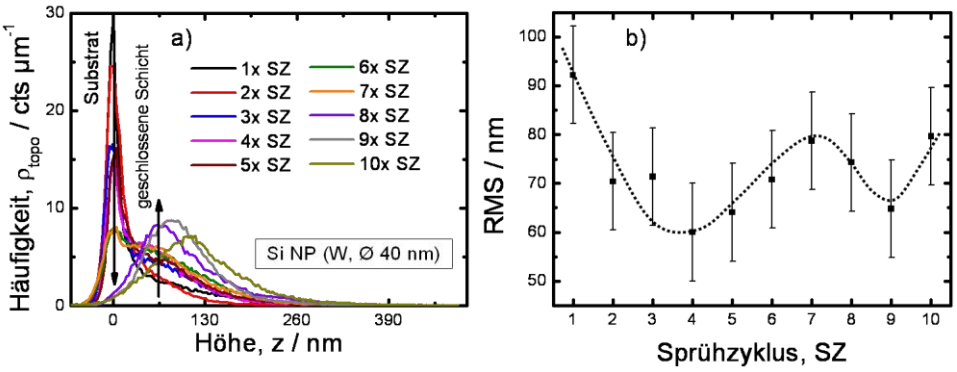


Abb. 44 AFM: Histogramme a) und zugehöriger RMS-Wert b) der gesprühten Schichten von Si NP (W, Ø 40 nm). Die gepunktete Linie (in b) ist kein Model und zeigt nur den Trend. Der RMS (engl. für „*Root Mean Square*“) wurde ohne Substrat (Maskierung) ermittelt.

In SZ 9 und 10 ist das Substrat im Phasen-Bild nur schwer bis gar nicht zu erkennen, daher wurden diese beiden Histogramme anhand der anderen Daten entlang der z-Achse ausgerichtet. In den Darstellungen der Histogramme aus Abbildung 44 ist ein klarer Trend zu erkennen; der Substratpeak verschwindet während sich eine nahezu geschlossene Schicht von $\approx (65 \pm 20)\,\mathrm{nm}$ nach etwa 8 SZ ausbildet (dieser Wert wird am Maximum des Histogramms gemessen). Außerdem ist die Oberflächenrauheit einer geschlossenen Schicht mit einem $RMS = (75 \pm 10)\,\mathrm{nm}$ vergleichsweise hoch ($RMS > Max$ ist wegen eines asymmetrischen Histrogramms denkbar). Die Spitze-zu-Tal-Distanz ist im Mittel bei $\approx 750\,\mathrm{nm}$. Anhand der RMS-Werte aus Abbildung 44 b) wird eine Verringerung der Rauheit für die ersten vier Zyklen beobachtet, welche bis zum 7ten SZ wieder steigt und dann wieder abfällt. Das deutet auf ein Wachstum nach *Stranski* und *Krastanov* [D15] hin. Es wachsen zunächst Inseln von Si NP, deren Täler sich im Folgenden mit Si NP wieder schließen bis eine geschlossene Schicht ausgebildet ist. Ist diese Schicht vorhanden, beginnt der Prozess von neuem. Der Grund ist vermutlich auch hier die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Si NP, wie es auch in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.3 bereits angedeutet wurde. In der In-situ-Messung aus Abbildung 40 ist dieser Prozess nicht erkennbar. Der Grund ist die fünfmal niedrigere Sprührate; die Inseln formen sich in den ersten fünf Sprühdurchgängen ($5 \times 0{,}05\,\mathrm{ml/min} = 0{,}25\,\mathrm{ml/min}$) und die Rauheit steigt in diesem betrachteten Bereich zunächst an.

5.2.3 Effekte des FLA auf Schichten von Silizium-Nanopartikeln

Es wurden alle vier Chargen von Si NP auf Molybdänbleche ($200\,\mu m$) versprüht. Einige dieser Schichten wurden einer FLA-Behandlung unterzogen, indem drei wesentliche Abfolgen („0-10“, „1-10“ und „5-10“) untersucht wurden (s. Abschnitt 4.3.4.2). Diese Schichten wurden insbesondere mithilfe von Raman-Spektroskopie und SEM untersucht. Zunächst wurde die maximal mögliche Laser-Leistung ermittelt, um Temperatureinflüsse zu minimieren (letztendlich verwendete Parameter: s. Abschnitt 4.5.2). Eine erhöhte Leistung (um einen Faktor von 10) verursachte eine deutliche Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien (um $0{,}5...1{,}0\,cm^{-1}$) und außerdem eine Erhöhung der Breite sowie der Asymmetrie. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie (Si-Bande bei $\approx 520\,cm^{-1}$) sind in Abbildung 45 verglichen.

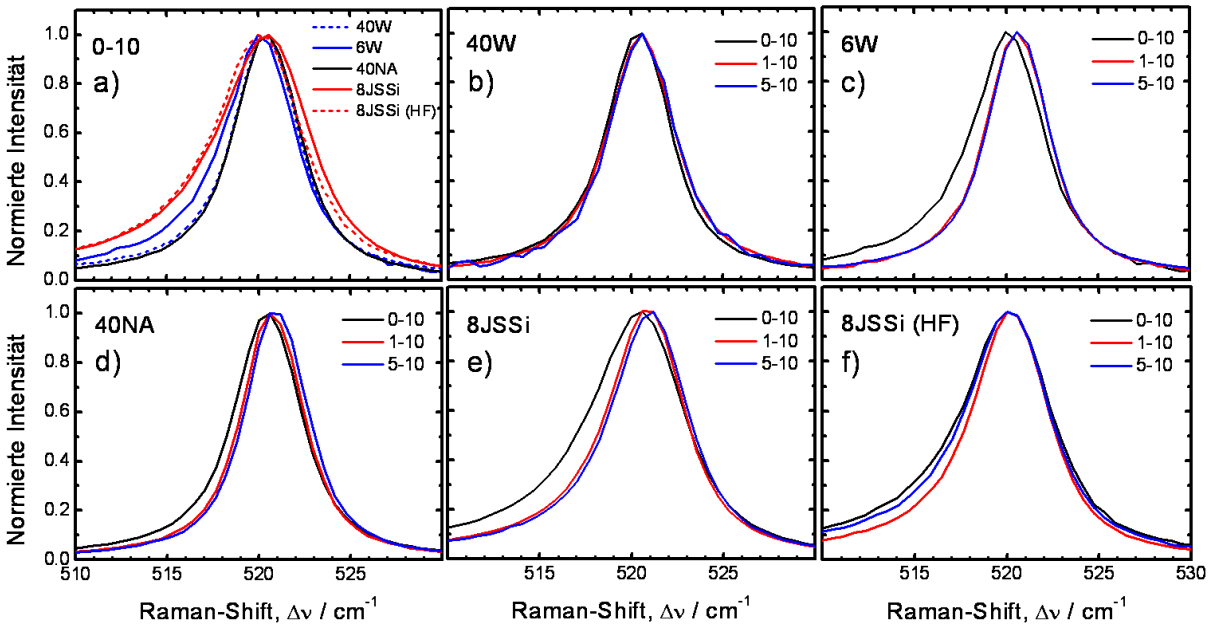


Abb. 45 Raman-Spektroskopie: Schichten von Si NP auf Mo-Blechen hergestellt nach verschiedenen Verfahren ($\lambda_L = 514{,}0\,nm$).

Diese Raman-Spektren können anhand drei wesentlicher Parameter mithilfe von Gl. (69) charakterisiert werden: Maximum (p), Lorentzbreite ($w_L = FWHM_L$) und Asymmetrie (E). Dieser asymmetrische Lorentz wird mit der spektralen Auflösung (Gauß mit $w_G = FWHM_R = (2{,}42 \pm 0{,}02)\,cm^{-1}$ - stammt aus der Rayleigh-Streuung) numerisch gefaltet und der resultierende Voigt an die Messdaten angefittet. (Das Skript wurde von *B. Sc. Daniel Bülz* im Rahmen des Spezialisierungspraktikums mit dem Titel „Skalierung von mittels Spray Coating hergestellten Siliziumschichten.“ in Python 2.6.4 („*OSI Certified Open Source*“) [16] verfasst und kann im Anhang 5 nachvollzogen werden.) Die Raman-Intensitäten folgten mit den Verfahren „0-10“, „1-10“ und „5-10“ keinem eindeutigen Trend, daher wurde auf das Maximum normiert.

$$\frac{I}{I_{\max}} = \mathrm{step}(x-p)\cdot\frac{w_1^2}{(x-p)^2+w_1^2} + \mathrm{step}(p-x)\cdot\frac{w_2^2}{(x-p)^2+w_2^2} \qquad (69)$$

mit $E = \frac{w_2 - w_1}{w_L} \in (-1,1)$ und $w_{AL} = w_1 + w_2$

Diese Gleichung kann als empirische Vereinfachung gesehen werden. Der begründende physikalische Zusammenhang ist in Abschnitt 3.2.1.3 mit Gl. (45) beschrieben (RCF-Modell zur Beschreibung von „*Phonon Confinement*“ [M19-M21]). Diese Vereinfachung wird zur Einschränkung der sonst sehr langen Rechenzeiten im Stundenbereich bei Anwendung von Gl. (45) benötigt. Eine genauere Betrachtung des RCF-Modells wird in Abschnitt 5.2.4 vorgestellt. Die folgende Abbildung 46 visualisiert die gefunden Trends nach dem Fit über Gl. (69) unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung.

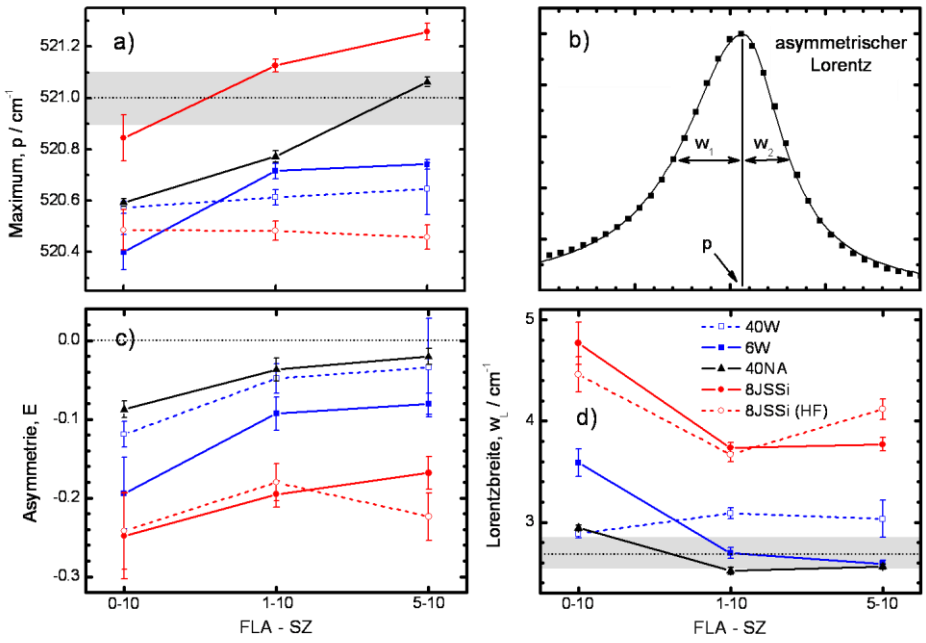


Abb. 46 Raman-Spektroskopie: Ergebnisse der charakteristischen drei Parameter Maximum a), Asymmetrie c) und Lorentzbreite d); Beschreibung der Fitparameter einer asymmetrischen Lorentz-Kurve nach Gl. (69) b). Für den Fit wurde ein linearer Untergrund zwischen $510...530\ \mathrm{cm}^{-1}$ abgezogen. Die grau hinterlegten Bereiche stellen den experimentellen Fehler in Maximum und Lorentzbreite der c-Si Raman-Bande dar.

Man erkennt bei Betrachtung von Abbildung 46 eindeutige Unterschiede zwischen unbehandelten und den mit FLA behandelten Schichten. Die Maxima verschieben hin zu höheren Wellenzahlen, die Asymmetrie tendiert hin zu kleineren Beträgen und der Peak wird schmaler. Alle drei Faktoren deuten auf ein Verschmelzen der nanokristallinen Schichten zu Schichten bestehend aus größeren Objekten hin. Diese Verhalten ist mit der FLA-Behandlung gewünscht und zeigt einen kurzzeitigen ($\leq 900\ \mu\mathrm{s}$) Temperaturanstieg von Raumtemperatur ($RT \approx 30\ °\mathrm{C}$, in der Glovebox gemessen) auf mindestens die Schmelztemperatur von Silizium ($\vartheta_m = 1414\ °\mathrm{C}$ [D17]). Es wird nun etwas detaillierter auf die Ergebnisse in Abbildung 46 eingegangen:

a) Alternierendes Sprühen und Blitzen

Auch wenn alle Si NP zumindest zwischen „0-10“ und „1-10“ denselben Trend aufweisen, so ist im Hinblick auf „5-10“ das Verhalten unterschiedlich. Die passivierten Si NP [JSSi (HF), Ø 8 nm] scheinen bei alternierendem Sprühen und Blitzen teilweise in ihrer ursprünglichen Form vorzuliegen, da die drei Parameter „5-10“ wieder ähnlich der von „0-10“ sind.

b) Vergleich mit makrokristallinem Silizium (c-Si)

Für eine genauere Interpretation der Parameter sollen jene von c-Si ermittelt werden. Es gilt in diesem Fall $E = 0$ (Quasiimpulserhaltung). Das Maximum $p = (521{,}0 \pm 0{,}2)\,\mathrm{cm}^{-1}$ wurde anhand einer Messung mit Neon-Linie ($667{,}82764\,\mathrm{nm}$ [D18]) als Referenz bestimmt ($\lambda_L = 647{,}1\,\mathrm{nm}$) und die Breite $w_L = (2{,}71 \pm 0{,}15)\,\mathrm{cm}^{-1}$ stammt aus einer Raman-Messung unter verschiedenen Wellenlängen. Die spektrale Verbreiterung ist wellenlängenabhängig und in Abbildung 47 neben der Messung mit Neon-Lampe dargestellt.

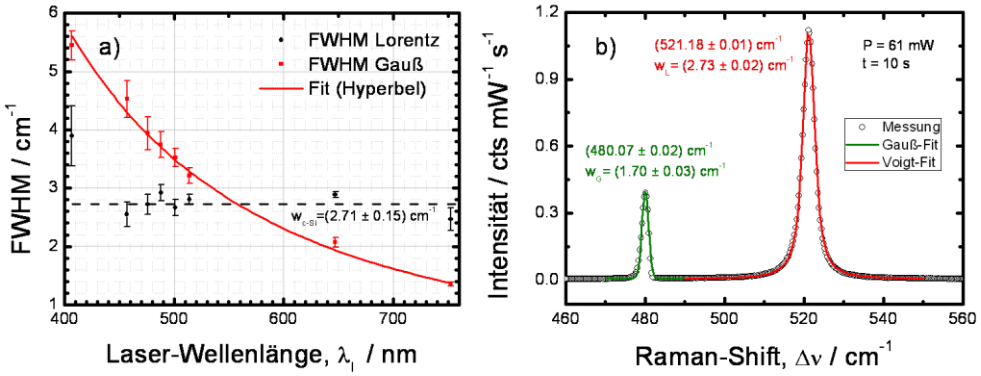


Abb. 47 Raman-Spektroskopie: Spektrale Breiten abhängig von der Wellenlänge a) und Position der Si-Bande gemessen mit $\lambda_L = 647{,}1\,\mathrm{nm}$ b). Gefittet wurden die Rayleigh-Streuung bzw. die Neon-Linie. Die Lorentzbreite stammt aus einem Voigt-Fit. Die Spaltbreite war $300\,\mu\mathrm{m}$ a) bzw. $150\,\mu\mathrm{m}$ b). Als hyperbolischer Fit wurde $f = \left[(845 \pm 2)\,\mathrm{nm}/\lambda_L\right]^{2.29 \pm 0.06}$ angenommen.

- *Breite $FWHM$:*

Aus Abbildung 46 d) wird deutlich, dass bis auf zwei Typen von Si NP [JSSi und JSSi (HF), Ø 8 nm] nach der FLA der Wert von $w_L = (2{,}71 \pm 0{,}15)\,\mathrm{cm}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen erreicht wird. Das andersartige Verhalten der 8 nm großen Si NP von JSSi ist vermutlich auf Verspannungen auf den Partikeloberflächen zurückzuführen.

Eine schnelle Auswertung der Daten kann auch über die genäherte Gl. (70) [D19] für die Breite einer Raman-Bande (Voigt: w_V) geschehen. Anhand der spektralen Verbreiterung (Gauß: w_G) und Lebensdauerverbreiterung (Lorentz: w_L) lässt sich das $FWHM_V = w_V$ einer gemessenen Raman-Bande wie folgt bestimmen.

$$FWHM_V \approx \frac{1}{2} \cdot \left(c_1 \, w_L + \sqrt{c_2 \, w_L^2 + 4 \, c_3 \, w_G^2} \right) \tag{70}$$

Die Ref. [D19] gibt für die Werte $c_1 = 1{,}0692$, $c_2 = 0{,}86639$ und $c_3 = 1$ einen mathematischen Fehler von $0{,}02\,\%$ nach Anwendung von Gl. (70) an. Für das Beispiel aus Abbildung 47 ist unter Verwendung der vorliegenden Parameter das $FWHM_V = 4{,}16\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das Experiment zeigt einen Wert von $FWHM_{EXP} \approx 4\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die auftretende Diskrepanz entspricht der experimentellen Unsicherheit von $0{,}15\,\mathrm{cm}^{-1}$.

- *Maximum p:*

Die Maxima sind für alle Raman-Banden von Si NP (W und NA) innerhalb der Fehlerbalken identisch um einen Wert von $-0{,}5^{+0{,}1}_{-0.2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ gegenüber c-Si verschoben, wohingegen für Si NP (JSSi) kaum eine Verschiebung von $(-0{,}15 \pm 0{,}10)\,\mathrm{cm}^{-1}$ erkennbar ist. Wurden die Si NP (JSSi) jedoch mit HF geätzt, so ist die Verschiebung des Maximums ähnlich der von den anderen analysierten Si NP. Es wird daher eine Kompression der Partikeloberfläche aufgrund mechanischer Verspannung durch die Oxidschicht vermutet. Dies hat eine Verschiebung zu höheren Energien im Raman-Spektrum zur Folge [D20].

- Asymmetrie E:

Die Asymmetrie ist für die Analyse der Partikelgröße am wichtigsten, da Verschiebungen des Spektrometers und spektrale Auflösung keinen Einfluss auf diese Größe haben. Anhand dieses Parameters können eindeutige Trends für alle Partikel beobachtet werden, welche $< 10\,\mathrm{nm}$ sind. Es kann sofort eingeschätzt werden, in welcher Größenordnung die Si NP am häufigsten in ihrer Größenverteilung vorliegen. Zum Beispiel zeigen die 40 nm großen Si NP (W und NA) – egal ob „0-10“, „1-10“ oder „5-10“ – immer kleine Asymmetrien wohingegen die kleinen Si NP (W Ø 6 nm, JSSi Ø 8 nm) starke Asymmetrien in den Raman-Spektren verursachen.

c) Grenzen des Confinement-Modells

Die 40 nm großen Si NP (W und NA) zeigen vergleichbare Raman-Spektren [s. Abbildung 45 a)] und kaum notierbare Asymmetrie bzw. Verbreiterung gegenüber makrokristallinem Silizium. Das kann durch das RCF-Modell begründet werden, da das *Phonon-Confinement* in der Literatur nur für Si NP mit Durchmessern $< 10\,\mathrm{nm}$ beobachtet wurde.

Da es sich um eine Größenverteilung an Si NP handelt, ist die Gestalt des Raman-Signals auch bei einem Mittelwert von 40 nm hierdurch beeinflusst. Nimmt man ein Pulver verschieden großer Si NP an, so ist das Einbringen thermischer Energie in die Partikel großenabhängig. Kleine Partikel heizen stärker auf als große Partikel und daher führt bei Si NP-Pulver dieser Effekt auch zu einer stärkeren Verschiebung, Verbreiterung und Asymmetrie der Silizium-Bande als für den mittleren Durchmesser erwartet. Man kann sich

ebenfalls Dotierungen vorstellen, welche Defekte im Siliziumgitter erzeugen und zusätzlichen Banden hervorrufen [D21]. Einen ähnlichen Effekt hätte eine amorphe Hülle der Partikel. [D22] Des Weiteren haben Verspannungen der Partikeloberflächen Einfluss auf die absolute Position der Bande. [D20]

d) SEM-Analysen

Aufgrund verschiedener Einflüsse wie Größenverteilung, Temperatur, Verspannung usw. auf die Raman-Spektren und der damit verbundenen erschwerte Ergebnisinterpretation, wurde zusätzlich SEM gemessen. Die SEM-Messungen in Abbildung 48 geben Hinweis auf das Sprühbild und den Verschmelzungsprozess.

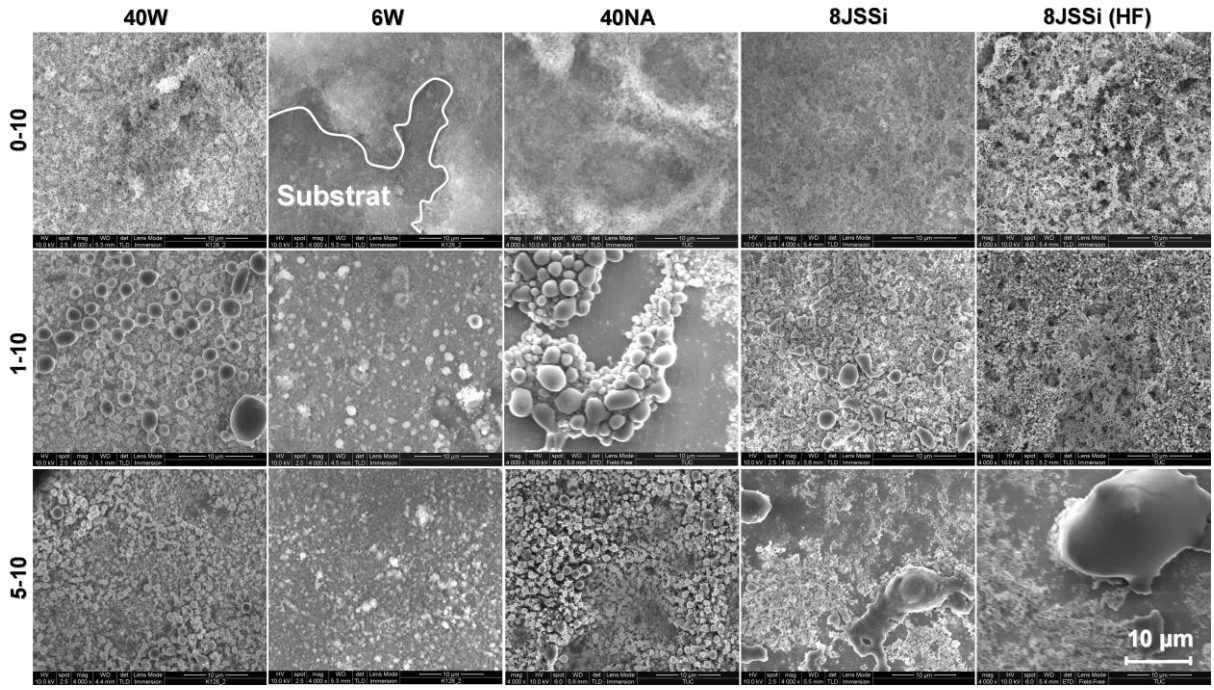


Abb. 48 SEM: Schichten von Si NP auf Mo-Blech ($200\ \mu m$) hergestellt nach verschiedenen Verfahren.

In Abbildung 48 sinkt der Oxidationsgrad von der linken zur rechten Seite. In der ersten Zeile („0-10“) ist zunächst für die meisten Schichten von Si NP (W, NA, Ø 40 nm & JSSi, Ø 8 nm) eine vollständige Bedeckung des Substrats festzustellen. Eine Ausnahme stellen die kleinsten Si NP (W, Ø 6 nm) dar. Es wurde bei Verwendung geringerer Vergrößerung (s. Abbildung 49) eine Ansammlung von schuppenartigen Strukturen beobachtet. Die Partikel scheinen sich aufgrund ihrer Elektrostatik in großen Agglomeraten anzuhäufen und damit vom Substrat abzulösen. Ein ebenes und damit Erfolg versprechendes Sprühbild wird durch die 8 nm Si NP von JSSi hervorgerufen. Die H-passivierten Si NP erzeugen eine raue Struktur. Möglicherweise liegt dies an die durch den Ätzprozess hervorgerufenen rauen Oberflächen der Si NP. Die H-passivierten Si NP (JSSi, Ø 8 nm) können nicht so schnell an der Substratoberfläche diffundieren, da sie stärker aneinander reiben als möglicherweise glatte ungeätzte SiNP (JSSi, Ø 8 nm).

In der zweiten Zeile („1-10“) aus Abbildung 48 wird durch die am wenigsten oxidierten Si NP (JSSi, Ø 8 nm) – egal ob H-passiviert oder nicht – eine homogene Bedeckung der

Oberfläche erzielt. Die ungenügende Substratbedeckung für einige Si NP (W, Ø 6 nm & NA, Ø 40 nm) ist vermutlich auf das inhomogene Sprühbild in der ersten Zeile („0-10“) zurückzuführen.

Mit dem Verfahren („5-10“) der dritten Zeile aus Abbildung 48 gelingt es schlecht haftende Si NP (W, Ø 6 nm & NA, Ø 40 nm) zu einem homogenen Sprühbild zu verhelfen. Schwach oxidierte Si NP(JSSi) zeigen verglichen mit anderen Proben verhältnismäßig große verschmolzene Objekte. Si NP mit wenig oberflächlichem Oxid zeigen also auch im Zusammenhang mit FLA ein viel versprechendes Ergebnis.

Alle Versuche lassen den Schluss zu, dass Si NP mit höherem Anteil an Siliziumoxid schlechter auf die FLA-Behandlung reagieren und weniger stark verschmelzen. Der Durchmesser verschmolzener Objekte ist für die H-passivierten Si NP (HF, JSSi, Ø 8 nm) am größten. Jedoch führte dieses Resultat auch zu inhomogenen Oberflächen (s. Abbildung 49 rechts).

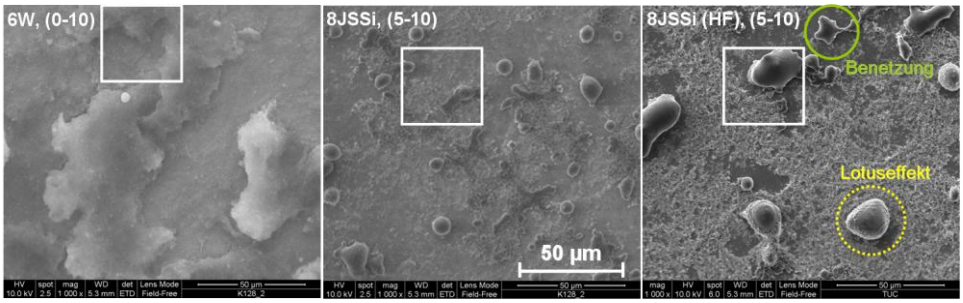


Abb. 49 SEM: Si NP (W, Ø 6 nm & JSSi, Ø 8 nm) auf Mo-Blech unter kleinerer Vergrößerung; Bereiche in weißen Rechtecken s. Abbildung 48.

Man erkennt in Abbildung 49 neben Benetzung auf dem Mo-Substrat auch einen Lotuseffekt auf einem Teppich bestehend aus kleineren Partikeln. Allgemein tendieren Si NP mit höherer H-Passivierung zur Substratbenetzung. Oxidierte Partikel bildeten in jedem Fall tropfenförmige Strukturen.

5.2.4 Simulationen zum Phonon-Confinement

Es wird sich in diesem Abschnitt auf die Modellierung der Raman-Spektren an Si NP nach dem RCF-Modell (Gl. 45) konzentriert, um Informationen zur Partikelgröße zu erhalten. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1.3 erwähnt, ist neben der Phononen-Dispersion die radialsymmetrische Formfunktion $w(r,D)$ eines Nanopartikels ein kritischer Faktor für Beschreibungen im RCF-Modells. Aus diesem Grund wurden drei grundlegenden Funktionen untersucht.

$$w_{gauss}(r,\sigma_D) = \frac{1}{\left(\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_D\right)^3}\cdot\exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_D^2}\right) \tag{71}$$

$$w_{rect}(r,D) = \mathrm{rect}\left(\frac{r}{D}\right) \tag{72}$$

$$w_{conv}(r,D)=\frac{1}{\left(\sqrt{2\pi}\cdot\sigma\right)^3}\cdot\int_{-\infty}^{\infty}d^3r'\,w_{rect}(r',D)\cdot\exp\left(-\frac{(\underline{r}-\underline{r}')^2}{2\sigma^2}\right)\qquad\text{(diese Arbeit)}\qquad(73)$$

Hier ist $r=|\underline{r}|$ der radiale Abstand als unabhängige Variable und D der Durchmesser des Nanopartikels. Im Fall von Gl. (71) ist die Standardabweichung ein äußerst kritischer Parameter und in verschiedenen Quellen unterschiedlich angenommen:

Richter et al.: [M19]: $\sigma_D=\frac{D}{2}$, *Campbell*, *Fauchet* [M20]: $\sigma_D=\frac{D}{4\pi}$

Roodenko et al.: [M21]: $\sigma_D=\frac{D}{\sqrt{12}}$

Diese Inkonsistenz führt zu folgenden Überlegungen: Während *Richter et al., Campbell* und *Fauchet* empirische Ansätze zur Bestimmung der Standardabweichung σ_D angeben, wurde von *Roodenke et al.* die Varianz einer Box-Funktion („Kugel mit Dichte 1“) berechnet und in eine Gauß-Kurve eingesetzt:

$$\sigma_D^2=Var(X)=E(X^2)-[E(X)]^2=\int_{\Re_3}dr'\cdot r'^2\cdot w(r',D)-\left[\int_{\Re_3}dr'\cdot r'\cdot w(r',D)\right]^2$$

Der Erwartungswert einer um den Koordinatenursprung symmetrischen Verteilung ist immer Null. Daher muss nur der erste Summand gelöst werden. Dieses Integral kann weiter durch Betrachtung des eigentlich wichtigen Intervalls – in welchem $w_{rect}(r,D)=1$ gilt – weiter vereinfacht werden.

$$Var(X=r)=\frac{1}{D}\cdot\int_{-D/2}^{D/2}dr'\cdot r'^2\cdot 1=\frac{1}{12}\cdot D^2\qquad(74)$$

Letztendlich wird also die Standardabweichung einer „Kugel mit Dichte 1“ $\sigma_D=\sqrt{Var(X=r)}=D/\sqrt{12}$ in Gl. (71) eingesetzt.

Ein zweiter wichtiger Faktor für die Simulation ist die Phononen-Dispersionsrelation. Sie ist eine Materialeigenschaft. Der Verlauf dieser Dispersion wird für Silizium anhand experimentell bestimmter Literaturdaten [M13] mit einer geraden Fourier-Reihe – abgebrochen nach dem fünften Glied – gefittet (s. Gl. 75). Das Ergebnis ist in Abbildung 50 dargestellt.

$$\Delta\nu_{\{hkl\}}(q) \approx a_0 + \sum_{n=1}^{4} a_n \cdot \cos\left(\frac{2n\pi}{p_{\{hkl\}}}\right) \tag{75}$$

mit $p_{\{100\}} = 2\cdot\left(\frac{2\pi}{a}\right)$; $p_{\{110\}} = 2\cdot\sqrt{2}\cdot\left(\frac{2\pi}{a}\right)$; $p_{\{111\}} = 2\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\left(\frac{2\pi}{a}\right)$

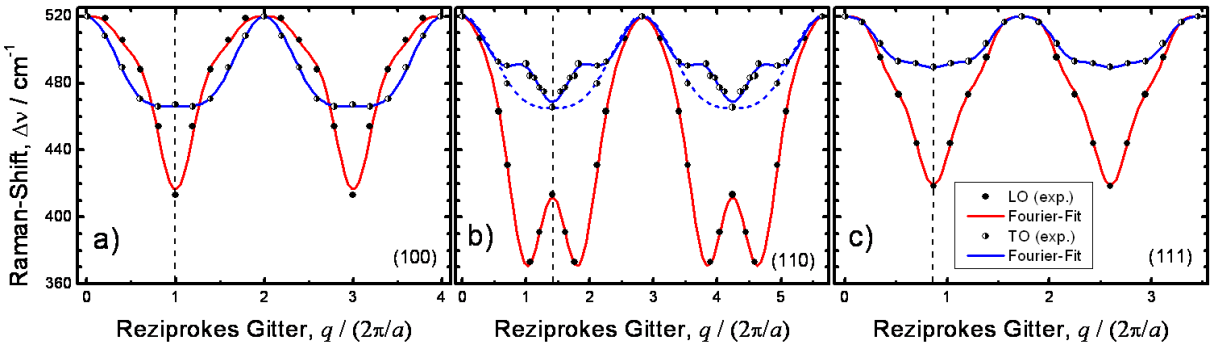


Abb. 50 RCF-Modellierung: Dispersionsrelation von Phononen im Siliziumkristall gefittet mit einer geraden Fourier-Reihen. Die senkrecht gestrichelte Linie zeigt die Grenze der Brillouin-Zone. Die experimentellen Daten stammen aus Ref. [M13].

Die gefitteten Fourier-Koeffizienten sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 24 RCF-Modellierung: Fourier-Koeffizienten nach dem Fit der Dispersionsrelation von optischen Silizium-Phononen mithilfe von Gl. (75). Die letzte Zeile enthält die Fehler der Fits.

Koeff. in cm^{-1}	{100}		{110}			{111}	
	TO	LO	TO_1	TO_2	LO	TO	LO
a_0	486,05	486,05	494,38	486,72	441,58	502,00	480,54
a_2	26,66	44,06	19,06	27,68	71,34	15,22	45,72
a_4	7,29	-14,79	2,00	5,60	17,93	3,92	-7,01
a_6	0	7,68	6,45	0	-17,53	0	4,55
a_8	0	-3,00	-1,88	0	6,68	-1,13	-3,80
Δa_n	0,25	0,91	0,66	0,55	0,48	0,13	0,20

Das sind insgesamt 8 optische Äste der Phononen-Dispersion in Silizium. Da die Si NP nicht alle gleich orientiert sind und zufällig verteilt angenommen werden können, genügt es zwei gewichtete Mittel für die TO- und LO-Phononen zu betrachten. Die Wichtung wird anhand der Häufigkeit (Anzahl der Permutationen) der Achsen X {100}, Σ {110} und L {111} in der Brillouin-Zone abgeschätzt. Die mittleren Dispersionsrelationen ($\langle TO\rangle$ und $\langle LO\rangle$) werden daher wie folgt bestimmt:

$$\Delta\nu_{\langle TO\rangle}(q) = \frac{6\cdot\Delta\nu^{TO}_{\{100\}}(q) + 12\cdot\left[\Delta\nu^{TO_1}_{\{110\}}(q) + \Delta\nu^{TO_2}_{\{110\}}(q)\right]/2 + 8\cdot\Delta\nu^{TO}_{\{111\}}(q)}{26} \tag{76}$$

$$\Delta\nu_{\langle LO\rangle}(q) = \frac{6\cdot\Delta\nu^{LO}_{\{100\}}(q) + 12\cdot\Delta\nu^{LO}_{\{110\}}(q) + 8\cdot\Delta\nu^{LO}_{\{111\}}(q)}{26} \tag{77}$$

Anhand dieser Abschätzung bekommt man das Ergebnis aus Abbildung 51.

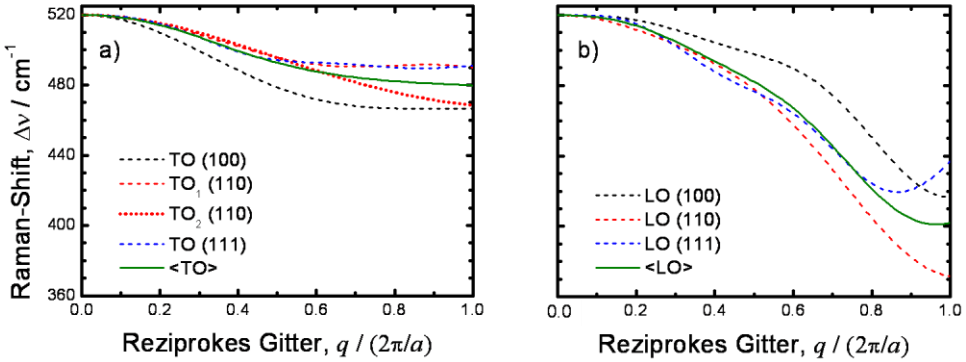


Abb. 51 RCF-Modellierung: Gemittelte Dispersionskurven von TO-Phononen a) und LO-Phonoen b) in Silizium.

Die Fourier-Transformation der Formfunktionen aus Gl. (71), (72) und (73) führt letztendlich zu den Quadraten der Fourier-Koeffizienten $[C(q)]^2$ nach Gl. (44).

Gauß-Approximation:
$$\left|C_{gauss}(q)\right|^2 = \left(\frac{D}{2\pi}\right)^6 \cdot \exp\left(-\sigma_D^2\, q^2\right) \tag{78}$$

Scharfer Partikel:
$$\left|C_{rect}(q)\right|^2 = \left(\frac{D}{2\pi}\right)^6 \cdot \mathrm{sinc}^2\left(\frac{D}{2\pi}q\right) \tag{79}$$

Rauer Partikel:
$$\left|C_{conv}(q)\right|^2 = \left(\frac{D}{2\pi}\right)^6 \cdot \mathrm{sinc}^2\left(\frac{D}{2\pi}q\right) \cdot \exp\left(-\sigma^2\, q^2\right) \tag{80}$$

In Gl. (80) kommt ein weiterer Parameter σ ins Spiel, dieser bestimmt die Rauheit des Partikels und er wurde auf $\sigma = 3/10 \cdot D$ gesetzt (Eine Variation von σ ist im Anhang 7 zu finden). Mit all diesen Vorbereitungen wird anhand der Gl. (45) die Simulation durchgeführt und die in Abbildung 52 gezeigten Resultate erzielt. (Das Skript wurde in Zusammenarbeit mit *Philipp Schäfer* in Python 2.6.4 („*OSI Certified Open Source*“) [16] erstellt und befindet sich in Anhang 6) Angesichts der Verwendung mittlerer Dispersionskurven wurde über das Intervall $q \in (0;\, 2\pi/a)$ integriert. Außerdem wird für die Breite der Lorentz-Kurve aus Gl. (45) der experimentell bestimmte Wert von $w_L = (2{,}71 \pm 0{,}15)\,\mathrm{cm}^{-1}$ (c-Si) eingesetzt.

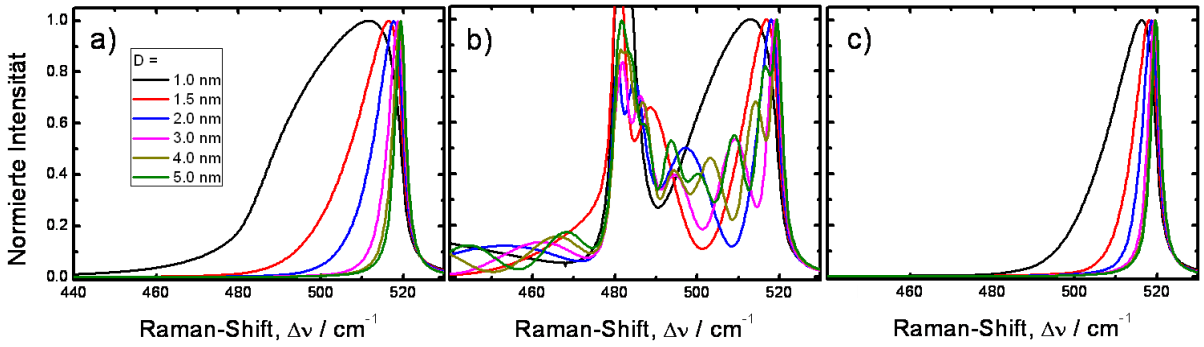


Abb. 52 RCF-Modellierung: Ergebnisse basierend auf drei verschiedenen Formfunktionen: Gauß a), scharfer Partikel b), rauer Partikel c).

Anhand dieser Ergebnisse ist es insbesondere interessant charakteristische Parameter aus den Graphen in Abbildung 52 zu bestimmen und gegenüber der Partikelgröße in Abbildung 53 aufzutragen.

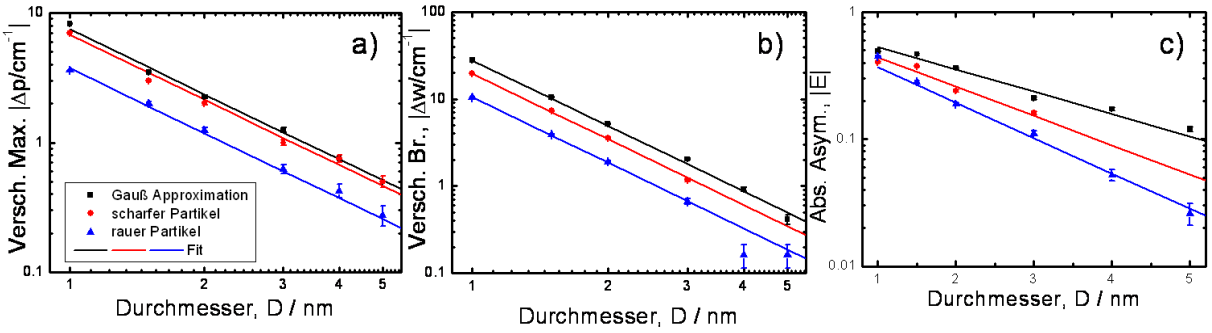


Abb. 53 RCF-Modellierung: Charakteristische Parameter der Position des Maximum p a), der Breite w b) und der Asymmetrie E c) im Kontext simulierter Raman-Spektren an sphärischen Si NP verschiedener Größe. Die Breite stammt immer von der Struktur um $520\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der dargestellte Fit ist ein empirischer Formalismus aus Gl. (81).

In Abbildung 52 und 53 ist im Fall der rauen Partikel sofort eine relativ große Diskrepanz gegenüber den anderen beiden Partikel-Modellen zu erkennen. Der Grund hierfür ist das Verschmieren der scharfen Partikeloberfläche aufgrund der mathematischen Faltung in Gl. (73) und der damit erhöhten Varianz. Dieses Modell schätzt also den Durchmesser etwas zu kein ab. Es gibt für jeden hier verwendeten Fourier-Koeffizienten $[C(q)]^2$ sechs Parameter b_i und β_i ($i=1;2;3$, Gl. 81 mit Tabelle 25) mit denen sich eine empirische Näherung erfassen lässt (s. Fits in Abbildung 53).

$$\Delta p = p - p_{c-Si} = \frac{b_1 \cdot \mathrm{cm}^{-1}}{(D/\mathrm{nm})^{\beta_1}}, \quad \Delta w = w - w_{c-Si} = \frac{b_2 \cdot \mathrm{cm}^{-1}}{(D/\mathrm{nm})^{\beta_2}} \quad \text{und} \quad E = \frac{b_3}{\beta_3^{(D/\mathrm{nm})}} \tag{81}$$

Tabelle 25 RCF-Modellierung: Parameter zur empirischen Analyse.

Größe Gl. (81)	Gauß-Approx. Gl. (78)		scharfer Partikel Gl. (79)		rauer Partikel Gl (80)	
	b_i	β_i	b_i	β_i	b_i	β_i
Δp	-7,50	1,66	-6,80	1,66	-3,80	1,66
Δw	27,80	2,50	19,50	2,50	10,50	2,50
E	0,80	1,50	0,75	1,70	0,70	1,90

Diese empirische Darstellung kann bei der Auswertung von Raman-Spektren von Si NP in Zukunft sehr hilfreich sein, da das RCF-Modell einen relativ umfangreichen Formalismus nach sich zieht und daher deutlich mehr Zeit für eine Modellierung benötigt. Insbesondere bei zusätzlicher Annahme einer Größenverteilung steigen die Rechenzeiten bei Nutzung von gewöhnlichen PCs (Prozessor: 2,53 GHz, RAM: 3 GByte) von etwa 10 bis 60 Sekunden auf 3 bis 30 Minuten an. Damit ist das RCF-Modell für einen Fit von experimentellen Raman-Spektren nur bedingt sinnvoll, wenn mehrere Iterationen durchlaufen werden. Dennoch wurden die Raman-Spektren an zwei Chargen Si NP (JSSi, Ø 8 nm & W, Ø 6 nm) mit diesem Modell verglichen (s. Abbildung 54). Das Siliziumoxidspektrum kann im betrachteten Bereich ($510...530\ \mathrm{cm}^{-1}$) als linearer Untergrund abgezogen werden.

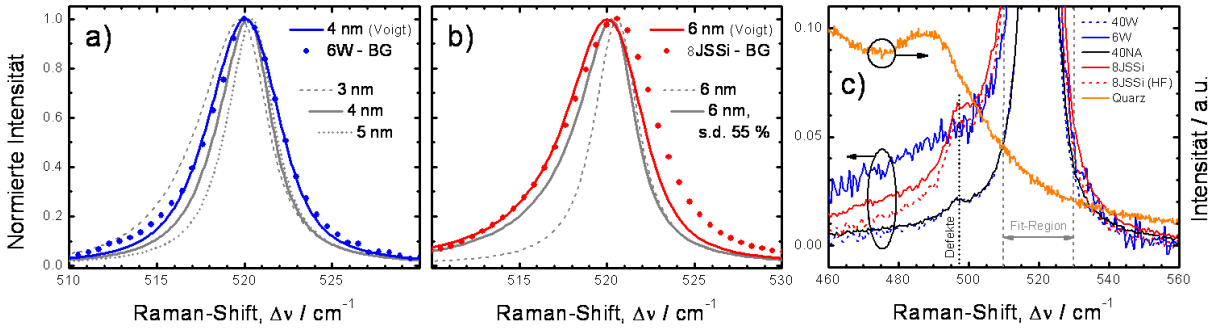


Abb. 54 RCF-Modellierung: Vergleich von Simulation und Raman-Messung für Si NP 6W a) und 8JSSi b). In der Fit-Region c) wurde ein linearer Untergrund (BG-„Backgrund“) angenommen und abgezogen. Angewandt wurde die Gauß-Approximation.

Man erkennt in Abbildung 54 eine zweite Bande bei etwa $497\ \mathrm{cm}^{-1}$. Diese kann mit einiger Sicherheit Kristalldefekten zugeschrieben werden. [D21, D22] Die Modellierung der Si NP (W, Ø 6 nm & JSSi, Ø 8 nm) führte zu etwas kleineren Partikelgrößen als erwartet. Das kann durch eine poröse Oberfläche begründet sein. Die Oxidschicht und außerhalb der Fit-Region liegende Raman-Banden fließen in den als linear angenommenen Untergrund ein. Außerdem konnten mithilfe des RCF-Modells die Spektren von den 8 nm großen Si NP von JSSi in ihrer Linienform nur durch Annahme einer Größenverteilung (Log-Normal, Gl. 68, $\mathrm{s.d.}[X]$ 55 %) beschrieben werden. Im Fall der 8 nm Si NP von JSSi reichte das RCF-Modell nicht aus, da hier bezüglich des Modells Verschiebungen hin zu höheren Energien beobachtet werden. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme komprimiert verspannter Partikeloberflächen.

5.3 Organosilizium als Silizium-Precursoren

In dieser Arbeit versteht man unter dem Begriff Silizium-Precursor verschiedene Derivate des Silans, welche nach (photo-)thermischer Behandlung in elementares Silizium umgewandelt werden können. Sie unterscheiden sich durch ihre Kettenlänge und organischen Substituenten:

- Die Kettenlänge – proportional zur Anzahl der Si-Atome – beeinflusst den Schmelz- bzw. Siedepunkt und erhöht das atomare Silizium-zu-Kohlenstoff-Verhältnis.
- Die organischen Substituenten werden eingesetzt, um die Silane gegenüber Sauerstoff zu passivieren und somit vor Oxidation zu schützen und gegenüber Luft zu stabilisieren.

Die organischen Substituenten können zu ungewollter Verunreinigung im Silizium führen, falls sie während einer (photo-)thermischen Behandlung nicht vollständig ausdampfen. Die Wahl der Liganden ist daher ein kritischer Punkt und hat auch Einfluss auf die Bindungsenergie zwischen Silizium und Kohlenstoff. Deshalb wurden verschiedene organische Reste (s. Tabelle 11) untersucht.

5.3.1 Vorversuche: Zersetzung von Phenylsilanen im Rohrofen

Cyclo- und Polysilane sind aus der Literatur bekannt und wurden daher ebenfalls untersucht. In diesem Abschnitt werden „c-5-2-Ph“ und „Ph-n“ in ihren Raman-Spektren in Abbildung 55 verglichen. Es wurde Raman-Spektroskopie angewandt, da hier schon aufgrund der Si-Si-Bindungen charakteristische Spektren zu erwarten sind.

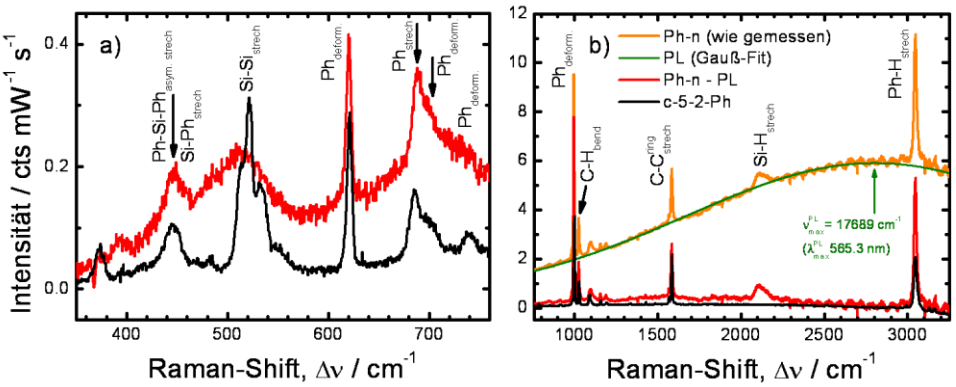


Abb. 55 Raman-Spektroskopie: Phenylsilane auf Wolframsubstraten. Die Zuordnung kann in Tabelle 31 nachvollzogen werden.

Nach der thermischen Behandlung im Rohrofen konnten nur Raman-Banden im Bereich der Kohlenstoffschwingung gefunden werden. Die Spektren aus Abbildung 56 weisen daher eindeutig auf hohe Graphitanteile in den Schichten hin.

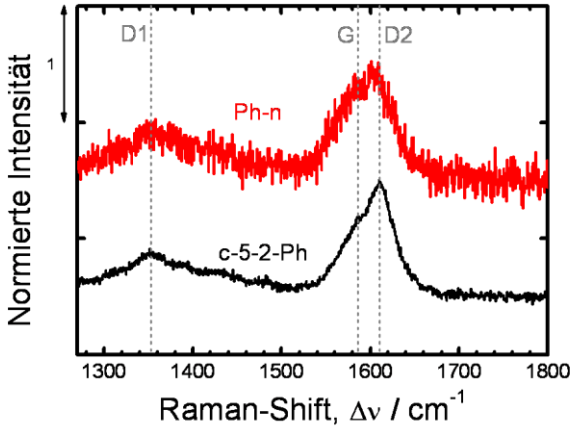


Abb. 56 SEM/EDX: Ph-n auf Aluminiumfolie nach dem Rohrofenprozess (ca. $750\,°C$, Argonatmosphäre). Die PL wurde mit einer Gauß-Funktion gefittet und zuvor abgezogen.

Es konnten immer drei typische Raman-Banden beobachtet werden: D1 ($1352\,cm^{-1}$) und D2 ($1611\,cm^{-1}$) treten bei ungeordneten Kohlenstoffsystemen auf (D-„*Disordered*“). Die Abkürzung G ($1583\,cm^{-1}$) steht für Graphit, also im Wesentlichen stark geordneten Kohlenstoff in sp^2-Hybridisierung. [D23]

Anhand der EDX-Messungen kann eine weitere Eigenschaft aufgelöst werden, nämlich die örtliche Elementverteilung (s. Abbildung 57 und 58).

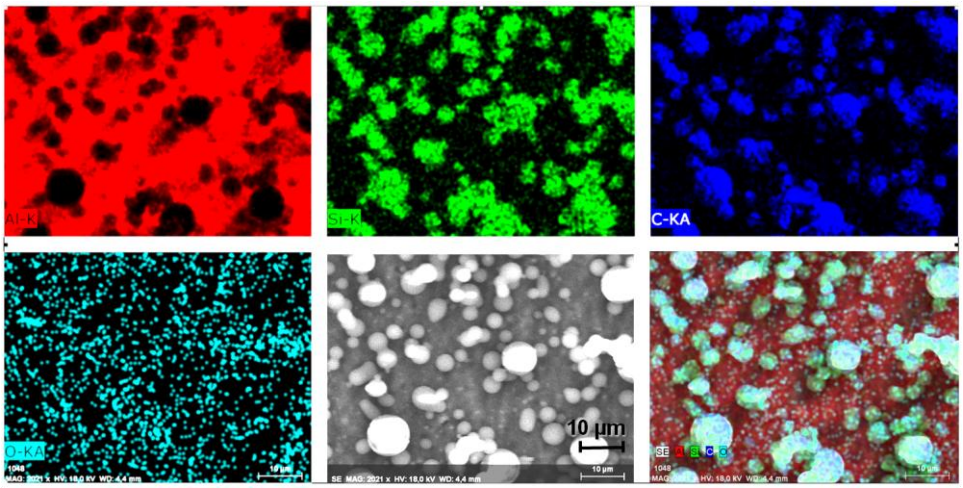


Abb. 57 SEM/EDX: „c-5-2-Ph“ auf Aluminiumfolie nach dem Rohrofenprozess (ca. $750\,°C$, Argonatmösphäre).

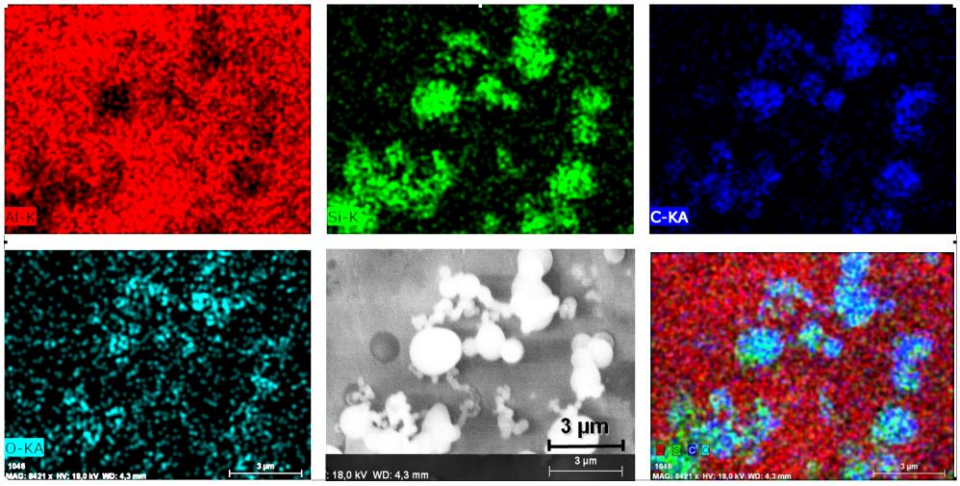


Abb. 58 SEM/EDX: „Ph-n“ auf Aluminium nach dem Rohrofenprozess (ca. 750 °C , Argonatmosphäre).

In obigen beiden Abbildungen ist ein Unterschied erkennbar. Die Verbindung „c-5-2-Ph“ zeigt nach der thermischen Umwandlung nur eine homogene Verteilung aller detektierten Bestandteile (Si, C und O), wobei der Precursor „Ph-n“ bereits Anzeichen einer Trennung von Si und C vermuten lässt. In beiden Fällen ist davon auszugehen, dass ein beträchtlicher Anteil des detektierten Sauerstoffs als Oxid an das Aluminiumsubstrat gebunden ist und daher nur bedingt aussagekräftig ist. Nichtsdestotrotz sind insbesondere in Abbildung 58 Erhöhungen des Sauerstoffgehalts nahe den partikulären Strukturen erkennbar. Das ist vermutlich ein Anzeichen auf gebildetes Siliziumoxid. Die EDX-Messung in Atom-% wurde schließlich möglichst zentrisch stark beschichteter Bereiche anhand einer Punktmessung ausgewertet, da dort ausreichend Material vorhanden ist, um den Einfluss des Substrats vernachlässigen zu können. Somit wurden folgende Kohlenstoff- und Siliziumanteile ermittelt.

Tabelle 26 EDX: Im Rohrofen thermisch behandelte Phenylsilane.

Precursor	C in %	Si in %
c-5-2-Ph	96,45	3,55
Ph-n	95,54	4,46

Der Sauerstoff-%-Anteil für eine Punktmessung lag unter der Nachweisgrenze.

Der hier verwendete thermische Prozess ist daher im Sinne der Siliziumgewinnung aus Phenylprecursoren nicht erfolgreich. Eine Ursache kann der Bindungscharakter zwischen Ligand und Siliziumatomen sein. Möglicherweise ist es hilfreich langkettige Silane mit anderen organischen Resten zu synthetisieren. Cyclische Silane scheinen anhand dieser Ergebnisse weniger geeignet als langkettige Si-Precursoren.

5.3.2 Photothermische Zersetzung von Monosilanen durch FLA

Als Grundlage für die Synthese der Organosilizium-Verbindungen dienten DFT-Rechnungen von Si-C-Bindungslänge und -energie (DFT-„*Density Functional Theory*“) an H_3Si-R (R = organischer Rest) [D24]. Obwohl man sich nur auf diese einfach substituierten Monosilane konzentrierte, sollte der Trend mit Oligo-, Cyclo- und Polysilanen mit mehrfacher

Substitution vergleichbar bleiben. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abbildung 59 gezeigt.

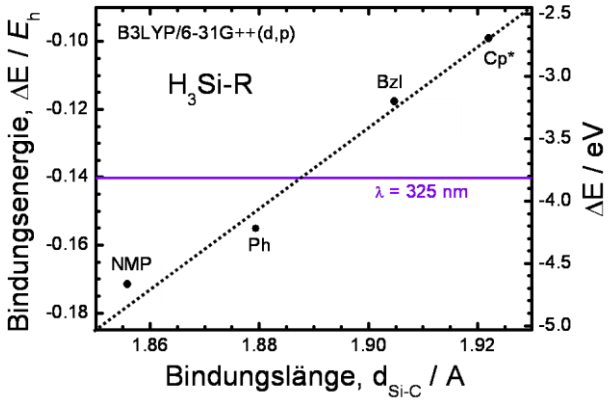


Abb. 59 DFT: Si-C-Bindungsenergien und -längen verschiedener einfach substituierter Monosilane. „BiPh“ hat pro Si-C-Bindung vergleichbare Werte wie „Ph“. Die Rechnungen wurden von *Dr. Daniel Lehmann* durchgeführt.

Die Rechnungen zeigen für alle betrachteten Si-Precursoren Si-C-Bindungsenergien im ultravioletten Spektralbereich. Dabei scheinen zunächst die beiden Verbindungen „Bzl“ und „Cp*“ für eine rückstandslose (photo-)thermische Zersetzung zu elementarem Silizium am interessantesten. Aber neben der Bindungsenergie existieren noch weitere entscheidende Parameter (Reinheit, Stabilität unter Luft, Aggregatzustand bei Raumtemperatur, etc.), welche insbesondere die Handhabung betreffen. Daher wurden zunächst generelle Eigenschaften beim Umgang mit diesen Substanzen notiert:

Tabelle 27 Generelle Eigenschaften einiger Monosilane.

2-Cp*	2-Bzl	BiPh	2-Ph	2-NMP
fest	flüssig	fest	flüssig	fest
weißes Pulver	transparent	kleine weiße Nadeln	transparent	große weiße Kristalle
nicht luftstabil (wird gelb nach ca. 1 Tag und riecht aromatisch)	luftstabil (sehr flüchtig)	luftstabil	nicht luftstabil (kocht sofort mit festen weißem Rückstand)	luftstabil

Die ebenfalls betrachteten „c-5-2-Ph“ und „Ph-n“ sind beide farblose und luftstabile Feststoffe.

Für die reproduzierbare Verarbeitung in weiteren Schritten ist es vor allem wichtig reine Substanzen zu nutzen, um einen definierten Ausgangszustand voraussetzen zu können. Die Infrarotspektren der synthetisierten Verbindungen geben Aufschluss über Reinheit und chemischer Stabilität in Luft (s. Abbildung 60).

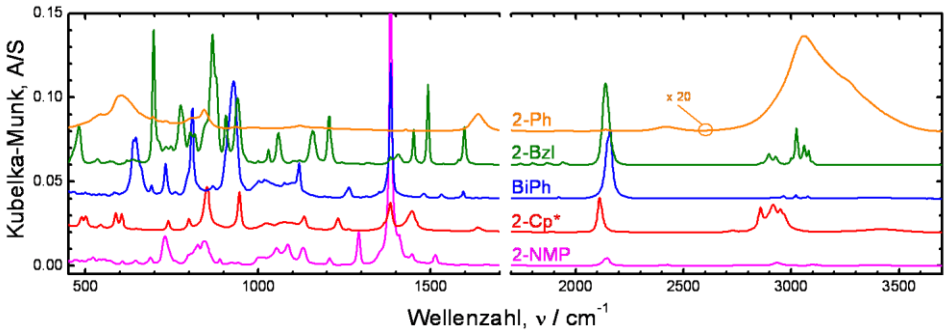


Abb. 60 DRIFTS: Monosilane. Die Zuordnung der IR-Absorptionsbanden kann in Tabelle 31 nachvollzogen werden.

Charakteristische Absorptionsbanden aus Abbildung 60 können in Kombination mit der deutlich sichtbaren Si-H-Bande zwischen $2100\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $2200\,\mathrm{cm}^{-1}$ künftig bei der Identifizierung von „BiPh“, „2-Bzl“ und „2-NMP“ hilfreich sein. Leider konnte das Spektrum von „2-Ph“ nicht zuverlässig bestimmt werden, da dieser – wie in Tabelle 27 bereits bemerkt – sehr reaktiv gegenüber Bestandteilen der Luft ist. Das Auftreten starker Si-OH-Banden zwischen $3200\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $3500\,\mathrm{cm}^{-1}$ deutet auf eine Reaktion mit Wasser und/oder Sauerstoff hin. Auch im Fall des „2-Cp*“ werden schwache Si-OH-Banden detektiert. Es kann bemerkt werden, dass bis auf „2-Ph“ und „2-Bzl“ die Verbindungen einen sehr ausgeprägte Bande bei $1385\,\mathrm{cm}^{-1}$ in infraroter Absorption aufweisen, welche einer C-H-Bindung zugeordnet wird. Für die drei Feststoffe „2-NMP“, „BiPh“ und „2-Cp*“ ist diese Bande deutlicher zu erkennen. Die Flüssigkeiten „2-Bzl“ bzw. „2-Ph“ zeigen diese Eigenschaft kaum bzw. gar nicht. Ein weiteres Merkmal der vorliegenden Spektren ist die Bande, welche Si-Cl zugeordnet wurde. Die chemische Struktur aller Precursoren ließ diese Bande nicht vermuten. Es kann jedoch eventuell von Synthese-Resten ausgegangen werden – insbesondere für „2-Ph“ und „2-Cp* wurden Chlorsilane eingesetzt.

Die fünf betrachteten Si-Precursoren zeigen unterschiedliches Verhalten unter atmosphärischen Bedingungen. Für die Handhabbarkeit ist es nützlich luftstabile Verbindungen zu verwenden. Aus diesem Grund wurden die folgenden drei Vertreter ausgewählt: „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“.

Diese drei Vertreter wurden auch mittels Raman-Spektroskopie betrachtet. Es stellte sich heraus, dass die beiden nicht luftstabilen Verbindungen „2-Ph“ und „2-Cp*“ mit Raman-Spektroskopie nicht untersucht werden konnten. Bei Nutzung des Ar-Lasers ($\lambda_L = 514{,}5\,\mathrm{nm}$) trat starke Photolumineszenz (PL) auf, welche das Signal überlagerte und die Messung verhinderte. Auch der Wechsel hin zu ultravioletter Anregung (HeCd-Laser: $\lambda_L = 325\,\mathrm{nm}$), um der PL auszuweichen, brachte keinen Erfolg. In diesem Fall wurde zwischen den empfindlichen Precursoren und Bestandteilen der Luft eine irreversible chemische Reaktion ausgelöst. Es muss bedacht werden, dass die ultraviolette Strahlung im Bereich der Si-C-Bindungsenergien liegt und somit chemische Reaktionen begünstigen kann (s. Abbildung 59). Letztendlich können die Raman-Spektren, wie in Abbildung 61 dargestellt, erfasst werden.

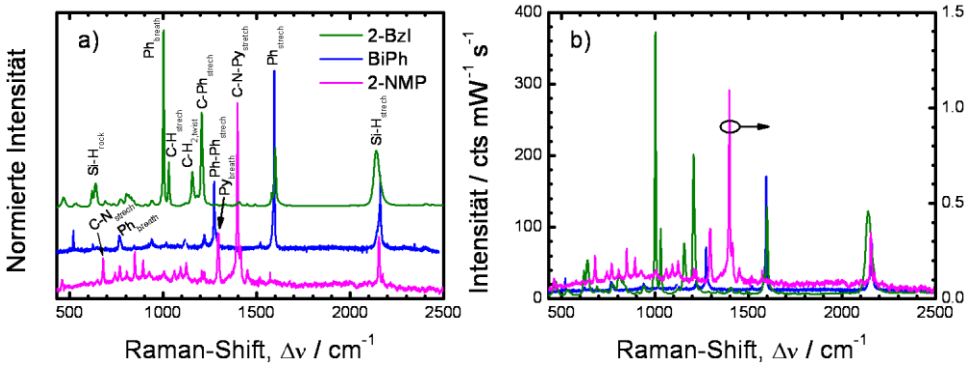


Abb. 61 Raman-Spektroskopie: drei wichtige Monosilane „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“ einmal normiert auf die höchste Bande a) und auf Leistung und Integrationszeit b). Die Zuordnung der Raman-Banden kann in Tabelle 29 nachvollzogen werden.

Eben diese drei Vertreter wurden in Hexan gelöst und auf Molybdänblech (100 µm) versprüht. Anschließend folgte eine FLA-Behandlung (s. Abschnitt 4.3.4.3, Tabelle 13). Hierbei wurden die in Abbildung 62 dargestellten Ergebnisse erzielt.

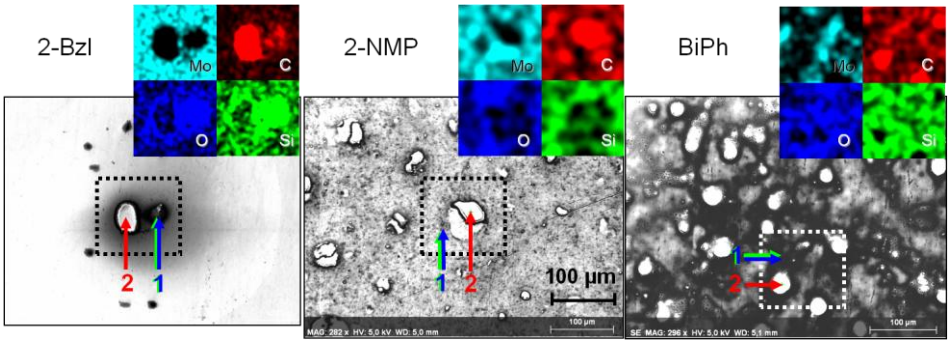


Abb. 62 SEM/EDX: Ergebnisse nach der FLA-Behandlung von „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“. Der Farbcode ist Zyan für Molybdän, Rot für Kohlenstoff, Blau für Sauerstoff und Grün für Silizium. Die Pfeile zeigen die Bereiche mit höchstem Anteil an Siliziumoxid (1) bzw. Kohlenstoff (2) an.

In Abbildung 62 scheinen helle Bereiche hauptsächlich Kohlenstoff und dunkle Bereiche hauptsächlich Siliziumoxid zu zeigen. An den Pfeilpositionen wurde die Elementverteilung wie in Tabelle 28 ermittelt.

Tabelle 28 EDX: Elementverteilung nach der FLA-Behandlung von „2-NMP“, „2-Bzl“ und „BiPh“. Alle Angaben sind in Atom-%.

	2-Bzl		2-NMP		BiPh	
	1 (5 kV)	2 (5 kV)	1 (5 kV)	2 (5 kV)	1 (5 kV)	2 (10 kV)
C	**54,94**	**91,35**	**39,20**	**72,26**	**63,36**	**95,56**
N	-	-	4,37	13,81	-	-
O	**26,05**	**5,65**	**18,12**	**9,02**	**19,40**	**2,52**
Si	**19,02**	**3,01**	**8,87**	**4,90**	**14,07**	**1,33**
Mo	-	-	29,44	-	3,16	0,59

Die Raman-Ergebnisse (s. Abbildung 63) an vergleichbaren Proben (Substrat: $55\,\mathrm{nm}$ Mo auf Glasträger $1\,\mathrm{mm}$) unterstützen dieses Ergebnis anhand eines deutlich auftretenden Siliziumphonons im Fall von „2-Bzl“.

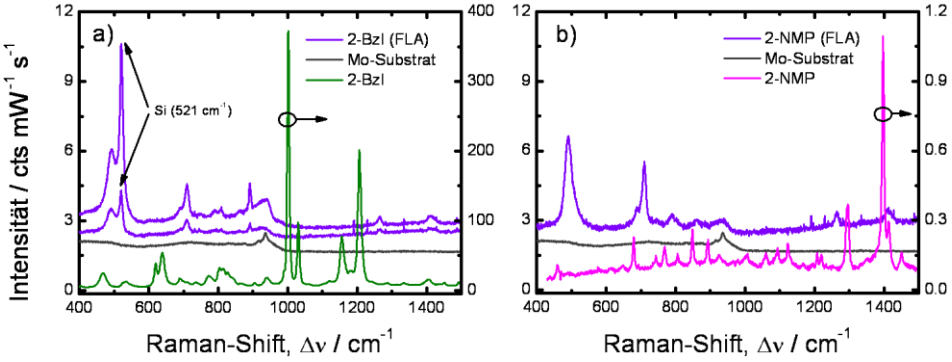


Abb. 63 Raman-Spektroskopie: Ergebnisse nach der FLA-Behandlung von „2-Bzl“ a) und „2-NMP“ b) auf Mo/Glas. Die Verbindung mit der Bezeichnung „BiPh“ zeigte in jedem Fall starke Photolumineszenz und wurde daher nicht weiter mit Raman-Spektroskopie untersucht.

In den Raman-Spektren nach der FLA aus Abbildung 63 erkennt man weitere Banden, welche neben Silizium auch auf organische Reste hindeuten. Das betrifft im Wesentlichen zwei schwache Banden bei $1264\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $1410\,\mathrm{cm^{-1}}$, welche CH_2 Schwingungsmoden zugeordnet werden und zwei schwache Banden bei $690\,\mathrm{cm^{-1}}(\mathrm{sh-shoulder})$ und $709\,\mathrm{cm^{-1}}$, welche möglicherweise Phenylreste indizieren. Zusätzlich kann eine starke breite Banden bei $\approx 490\,\mathrm{cm^{-1}}$ und eine mittelstarke breite Bande bei $\approx 940\,\mathrm{cm^{-1}}$ beobachtet werden. Diese werden in Abbildung 64 verschiedenen Molybdänoxiden zugeschrieben, da eine 1-minütige Einwirkung des HeCd-Lasers ($\lambda_L = 325\,\mathrm{nm}, P = 10\,\mathrm{mW}$) eine Oxidation von MoO_2 zu Mo_4O_{11} auslöst. Des Weiteren können schwache Banden im Bereich von $(790...810)\,\mathrm{cm^{-1}}$ Anzeichen für die Ausbildung von Siliziumcarbid sein. Zwei schwache Banden bei $863\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $891\,\mathrm{cm^{-1}}$ indizieren Spuren von SiH_2.

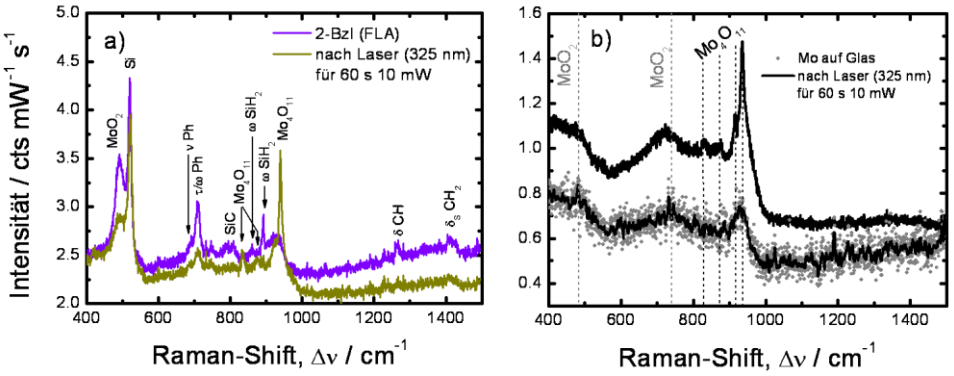


Abb. 64 Raman-Spektroskopie: Zuordnung der Banden a) und Laser-induzierte Oxidation des Mo-Substrates b). In Tabelle 32 sind die Zuordnungen aufgelistet.

Obwohl der Precursor „2-Bzl“ anhand der EDX- und Raman-Ergebnissen als sehr geeignet erscheint, ist die Wahl letztendlich auf die Verbindung „2-NMP“ gefallen. Betrachtet man das

Sprühbild des „2-Bzl“ mittels SEM, so wird eine unzureichende Benetzung des leicht flüchtigen aber flüssigen Benzylsilans sichtbar (s. Abbildung 65).

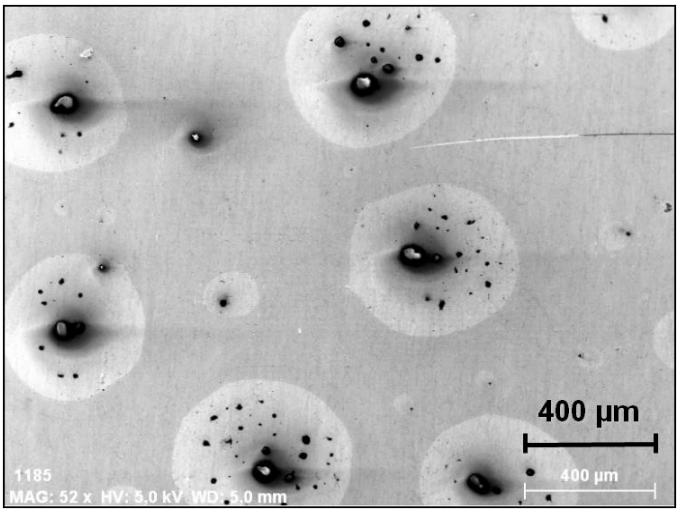


Abb. 65 SEM: Benetzungsverhalten des Precursors „2-Bzl“.

In Tabelle 29 und 30 werden alle Positionen der Infrarot- bzw. Raman-Banden in Wellenzahleinheiten (cm^{-1}) angegeben. Einige Positionen konnten in verschiedenen Quellen verifiziert werden und stehen daher in Klammern geschrieben. Es wurden Bezeichnungen im griechischen Alphabet wie folgt verwendet:

ν	*„symmetric stretching“*
ν_{AS}	*„asymmetric stretching”*
ν_{O}	*„stretching within a ring“*
ν_{Br}	*„breathing“ („in-plane“)*
δ	*„deformation“ („in-plane or out-of-plane bending“)*
δ_{S}	*„scissoring“ („in-plane symmetric bending“)*
ω	*„wagging“ („out-of-plane bending“)*
τ	*„twisting“ („out-of-plane bending“)*
ρ	*„rocking“ („in-plane bending“)*

Als Abkürzungen stehen Py für Pyrrol-, Ph für Phenyl- und Me für Methyl-Liganden. Des Weiteren wird die Intensität der Banden mit vs-„*very strong*“, s-„*strong*“, w-„*weak*“, vw-„*very weak*“, sh-„*shoulder*“ und br-„*broad*“ notiert. Abweichungen von Literaturwerten zu experimentellen Werten treten auf, weil immer strukturell ähnliche Moleküle für die Zuordnung betrachtet wurden.

Tabelle 29 Zuordnung der Infrarot- und Raman-Banden anhand von Literaturwerten.

Pos.	Mögliche Zuordnung nach	Ref.	2-Ph	Cp*	2-Bzl		BiPh		NMP		c-Ph	PhH-n
cm^{-1}			Infrarot	Infrarot	Infrarot	Raman	Infrarot	Raman	Infrarot	Raman	Raman	Raman
442	ν_{AS} PhSiPh, ν SiPh	[1]									446 w	446 br,w
465	δ_S SiCC	[1]			463 sh	468 s				461 w		
479	δ_S SiCC	[1]			480 s							
482	ν SiSi	[2]									482 vw	
				490 w								
				501 w				500 vw				
510	ν SiSi	[1]									511 sh	511 br,w
517	ν SiSi	[1]									521 s	
532	ν SiSi	[1]									531 w	
				523 vw				520 s	521 vw			
541	ν SiCl	[3]	542 sh	546 vw	536 w	535 w						
					571 vw						550 sh	
584	δ SiH_3	[4]		588 w	580 vw		584 vw			577 vw		
604	τ SiH_2, ν $SiCl_3$ (611), τ/ω Py (607)	[5, 6]	606 br,s	606 w					607 w	616 vw		
617	δ PhPh, δ Ph (619), Ph (618)	[7, 8, 1]			619 vw	620 s		623 w			610 s	620 w
640	τ/ω SiH_2	[5]	638 sh		638 vw	638 s	638 s					
648	ρ SiH_3	[8]		648 vw			646 s		646 w	647 vw		
662	δ Ph	[7]					662 sh					
696	ν MeN	[9]								679 s		
692	ν Ph, Ph (684), ν NMe (695)	[8, 1, 9]	696 vw		698 vs	690 w	690 w	691 vw	688 w		685 w	688 w
699	τ/ω Ph	[8]			713 sh	710 vw			724 sh		700 sh	720 br,sh
744	τ SiH_2, Ph (737)	[4, 1]	733 vw	741 w	735 w	737 vw	731 s		731 s			
752	τ/ω CH, τ/ω CH (747)	[8]			748 w				744 sh	743 w	742 br,w	
764	ν_{Br} Ring, ρ CH_2 (772), δ Py (767)	[7, 10, 9]			775 s	772 w	760 vw	767 s	762 vw	767 w		
					783 sh		793 sh				786 w	
811	τ/ω CH	[9]	808 sh	800 w	804 w	803 s	810 vs		800 sh	805 w		
					816 w							
827	δ CH	[7]				828 sh	825 sh		825 w			
838	δ CH	[7]	845 br,s			842 sh		846 vw	841 s			
845	ω SiH_2, τ/ω CH (847)	[5, 8]		852 s	848 sh				849 s	848 s	852 br,w	849 br,w
861	ω SiH_2	[5]			868 vs	866 vw	870 vw					
874	δ_S SiH_2	[5]			879 sh							
886	δ Py	[9]							889 w	893 s		
917	δ_S SiH_2	[4]			906 s	906 vw						
933	δ_S SiH_2, τ/ω CH (936), δ SiH_3 (930)	[4, 8, 8]	937 vw	947 s	941 s	940 w	930 br,vs	939 w	935 br,vw	926 w	917 br,w	914 w
985	τ/ω CH (985)	[8]					959 sh				986 sh	986 sh
998	ν_{Br} Ph, δ Ph (998)	[7, 8]	997 vw		1001 vw	1002 vs	1003 vw		1003 sh	1007 w	1002 vs	997 vs
1016	δ CH, δ_S/ρ CH (1027)	[7, 8]		1026 br,vw	1030 w	1030 s	1018 vw	1017 vw			1028 s	1026 s
1041	δ CH, δ_S/ρ CH (1064), δ_S CH (1054)	[7, 8, 9]		1076 br,vw	1059 s		1078 vw		1055 w	1061 w	1068 vw	
1096	δ CH	[7]			1105 vw		1099 sh		1086 s	1093 w	1092 s	1096 br,s
1117	ν SiC, ν SiC (1117), ρ Me (1121)	[7, 10, 9]	1122 w	1134 w	1120 vw	1124 sh	1119 s	1117 vw	1130 s	1123 w		1123 br,sh
1160	δ CH, τ CH_2 (1143), δ_S/ρ CH (1156)	[7, 10, 8]			1159 br,s	1156 s				1167 vw	1158 s	1156 w
1188	δ CH, δ_S/ρ CH (1187)	[7, 8]				1183 vw					1193 w	1189 w
1204	ν CPh, τ CH_2, δ Py (1211)	[10, 10, 9]			1205 s	1206 vs			1207 w	1207 w	1211 vw	
				1232 w	1244 vw	1243 sh		1220 w		1220 w		
1287	ν PhPh	[7]					1263 w	1272 s				
1298	δ_S/ρ CH	[8]			1288 vw	1287 vw					1261 vw	
1312	ν_{Br} Py	[9]							1292 s	1296 s		
1332	ω CH_2	[10]			1319 vw							
1332	ω CH_2, ν_O CC (1330)	[10, 8]				1336 vw					1336 w	1334 vw
1368	ν_{AS} MeNC	[9]							1352 sh	1351 sh		
				1365 sh			1354 vw					
1389	ρ CH	[9]		1383 s	1385 w		1385 vs		1385 vs			
1406	ρ CH, ν_O CNC	[9]			1406 w	1409 w				1397 vs		
1413	$\nu_{AS,O}$ CCC	[9]							1410 sh	1414 w		
1434	τ/ω CH_2, ν_O CC (1432)	[10, 8]	1429 vw						1431 vw		1429 w	1429 vw
1449	τ/ω CH_2, δ CH (1451)	[10, 7]		1447 br,s	1452 s	1451 vw			1447 w	1450 w		
1484	ν_O CC	[8]			1493 vs	1494 vw	1482 w				1484 w	1483 vw
1507	ν_O CC	[7]						1520 vw	1514 w	1517 w		
					1539 vw							
							1553 w					
1567	ν_O CC	[8]								1571 w	1568 s	1568 w
					1582 w	1581 s						
1591	ν_O CC	[8]									1586 vs	1585 s
1603	ν_O CC	[7]	1629 br,s	1638 w	1599 s	1599 vs	1595 w	1594 vs			1605 vw	
					1745 vw							
					1801 vw							
					1869 vw							
			1956 br,vw		1942 vw							
2120	ν SiH	[4]		2112 s					2137 w			2106 br,s
2143	ν SiH	[4]	2139 vw		2139 vs	2140 br,vs	2146 vs		2148 w	2156 s		
2157	ν SiH_3	[4]					2160 vs			2175 w		
			2419 br,w			2408 vw					2417 br,vw	
						2442 vw					2514 br,vw	
				2733 vw								
				2858 s								
2915	ν CH_2	[10]		2916 s	2897 w							
2942	ν CH_2	[10]	2920 sh		2928 w							
2952	ν CH_3	[9]		2951 w					2937 vw		2958 vw	
2970	ν CH_2	[6]		2970 sh			2964 vw				2975 vw	
3002	ν CH	[6]			3001 w						2993 w	
3023	ν PhH	[8]			3024 s		3022 vw				3047 vs	3048 vs
3067	ν PhH	[8]	3063 br,vs		3061 w						3081 sh	
3080	ν PhH, ν CH_2 (3081)	[8, 6]			3082 w		3078 vw				3130 w	3132 vw
3127	ν PyH	[9]			3101 vw				3099 vw			
											3158 w	
											3165 w	3166 w
3200	ν Si-OH	[11]	3269 br,s	3234 br,w			3186 br,vw					
3400	ν Si-OH	[11]	3412 br,s	3597 br,w			3562 br,vw					

Tabelle 30 Zuordnung der Raman-Moden am Beispiel „2-Bzl“ nach der FLA aus Abbildung 64 anhand von Literaturwerten.

Pos. in cm^{-1}	Mögliche Zuordnung nach	Ref.	Raman-Shift in cm^{-1}	
496	MoO_2	[12]	493	br,s
520	Si *LO*	[5]	521	s
692	ν Ph	[8]	690	sh
699	τ/ω Ph	[8]	709	w
789	SiC *TO*, SiC (ca. 800)	[13,11]	790..810	vw
845	ω SiH_2, τ/ω CH (847)	[5, 8]	860	vw
890	τ SiH_2	[5]	891	w
907	Mo_4O_{11}	[12]	924	sh
985	Mo_4O_{11}, SiC *LO* (969)	[12,13]	940	br,w
1268	τ CH_2, ω CH_2 (1270)	[14,14]	1264	vw
1434	δ_S CH_2	[14]	1410	vw

[1] E. Hengge und F. Lunzer, Monatshefte für Chemie **107**, 371-385 (1976).
[2] P. Vora, S. A. Solin, and P. John, Phys. Rev. B **29** (6), 3423-3429 (1984).
[3] M. Montejo, D. A. Wann, P. G. Rodríguez Ortega, H. E. Robertson, F. Márquez, D. W. H. Rankin, and J. J. L. González, J. Raman Spectrosc. **41**, 1323-1330 (2010).
[4] C. X. Cui and M. Kertesz, Macromolecules **25**, 1103-1108 (1992).
[5] W. B. Pollard and G. Lucovsky, Phys. Rev. B **26** (6), 3172-3180 (1982).
[6] E. R. Shull, R. A. Thursack, and C. M. Birdsall, J. Chem. Phys. **24**, 147-150 (1956).
[7] D. Pan, L. C.T. Shoute, D. L. Phillips, Chemical Physics Letters **316**, 395-403 (2000).
[8] J. R. Duriq, K. L. Hellams and J. H. Mulligan, Spectrchimica Acta **28A**, 1039-1057 (1972).
[9] X. Zong-Ping Z. Yan-Ying W. Hui-Gang Z. Xu-Ming, Acta Phys. -Chim. Sin., **28** (1), 65-72 (2012). (in Chinese)
[10] A. M. North, R. A. Pethrick and A. D. Wilson, Spectrochimica Acta **30A**, 1317-1327 (1974).
[11] P. J. Launer: „Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations“ (Laboratory for Materials, Inc., Burnt Hills, New York, 1987).
[12] M. Dieterle and G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 822-826 (2002).
[13] J. L. and Y. K. Vohra, Phys. Rev. Let. **72** (26), 4105-4108 (1994).
[14] J. Mazur and B. Fanconi, J. Chem. Phys. **71**, 5069-5080 (1979).

5.4 Monosilane als Haftmittel zwischen Silizium-Nanopartikeln

Aus den vorherigen Abschnitten 5.2 und 5.3 wird erkennbar, dass eine Verwendung von Lacken ausschließlich aus Si NP bzw. Si-Precursoren nicht zu den gewünschten geschlossenen homogenen Siliziumschichten führt. Insbesondere nach der FLA-Behandlung werden mit beiden Lacktypen nur sehr lokale Bereiche mit hohem kristallinem Siliziumanteil geschaffen. Die Schichten gesprüht von reinen Si-NP-Dispersionen haben aufgrund der Agglomeration offenbar zu viele Hohlräume. Dies kann verhindert werden, indem die Si NP in ihrer elektrostatischen Wechselwirkung untereinander gehindert werden.

5.4.1 Bestandteile des verwendeten Lacks

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit stellte sich eine Mischung aus Si NP mit Organosilizium als Erfolg versprechender Ansatz heraus, da die Si-C-Bindung der Si-Precursoren mithilfe der FLA-Behandlung erfolgreich aufgespaltet werden konnte. Außerdem können die Si NP im Gegenzug helfen den Siliziumanteil zu erhöhen. Letztendlich wurden die am schwächsten oxidierten Si NP (JSSi Ø 8 nm) ausgewählt und mit dem Di-N-Methylpyrrol-Monosilan („2-NMP“) und z.B. Tetramethoxysilan (TMOS) vermischt. Dabei wirkt TMOS als „Kleber“ zwischen den Partikeln, indem es an die Wasserstoffatome an der Oberfläche der Si NP anbindet. Das „2-NMP“ kann als „Passivator“ verstanden werden, welcher die übrigen Sauerstoffatome besetzt. Hinzu kommen zwei organische Lösungsmittel THF (polar) und Mesitylen (unpolar) als „Matrix“. Eine Skizze erläutert dieses Prinzip in Abbildung 66.

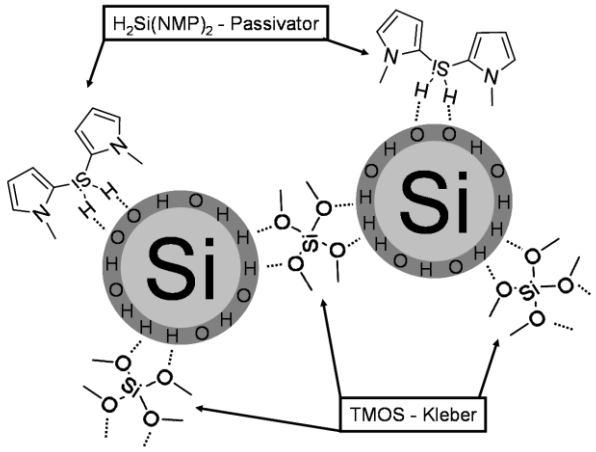


Abb. 66 Idealisierte Prinzipskizze der Mischung von Si NP mit Organosilizium am Beispiel des „*Benchmark*“-Lacks.

Es wurden zwei Derivate des Methoxysilans untersucht: Eine mit Benzyl substituierte Struktur, kurz $Bzl(OMe)_3$, und das kommerziell erhältliche TMOS. Um den Einfluss des TMOS und „2-NMP“ auf die Si NP in einer gemeinsamen Suspension zu analysieren, wurde die DRIFT-Spektroskopie herangezogen. Dabei wurde das Spektrum der Mischung mit dem Einzelverbindungen in Abbildung 67 verglichen.

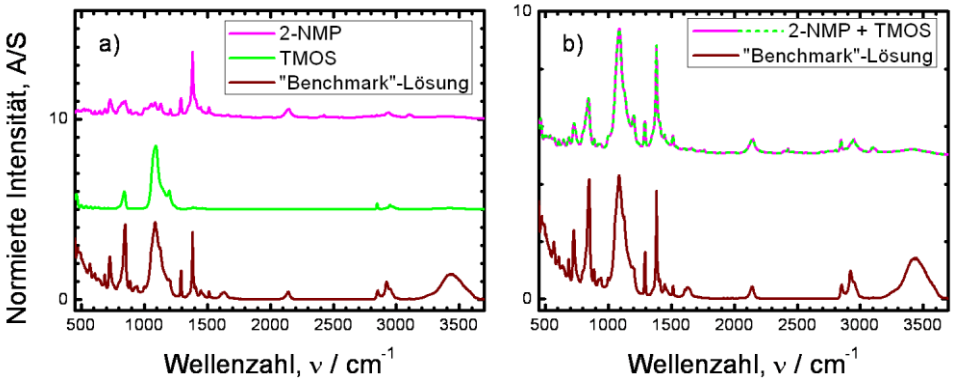


Abb. 67 DRIFTS: Mischung aus Si NP und Organosilizium normiert auf die CH-Bande ($\sim 2900\ \mathrm{cm}^{-1}$). Es sind dargestellt die die Einzelmessungen a) und das arithmetische Mittel der Spektren von „2-NMP“ und TMOS b).

In drei Wellenzahlbereichen wurde anhand von Tabelle 29 eine Zuordnung der Raman-Banden vorgenommen. Dabei konnten die in Abbildung 68 dargestellten Banden identifiziert werden. Zusätzlich tritt in Abbildung 67 eine breite Bande um $3400\ \mathrm{cm}^{-1}$ auf, diese ist OH-Schwingungen, ausgehend von adsorbiertem Wasser, zuzuschreiben [11]. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass THF ein polares Lösungsmittel darstellt und somit auch hydrophile Eigenschaften zeigt.

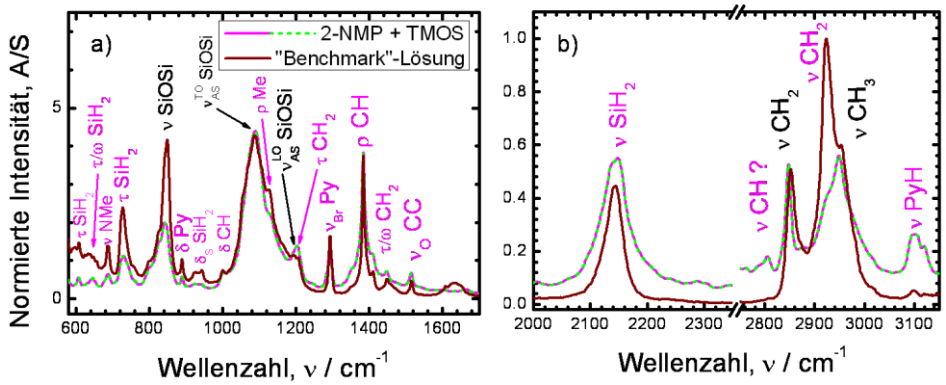


Abb. 68 DRIFTS: Zuordnung der Raman-Banden der „*Benchmark*“-Lösung. Die beiden Moden von OSiO sind in Ref. [D25] mit TO ($1085\ \mathrm{cm}^{-1}$), LO ($1212\ \mathrm{cm}^{-1}$) am Beispiel eines TMOS-SiO_2-Gelglas bei 120°C beschrieben.

Anhand dieses Vergleichs lassen sich die in Tabelle 31 aufgelisteten Verschiebungen der Moden ermitteln. Da diese Unterschiede hauptsächlich bei Si-H- und Si-O-Banden beobachtet werden, ist dies ein möglicher Hinweis auf Wechselwirkung zwischen Si NP und Organosilizium.

Tabelle 31 DRIFTS: Beobachtete Verschiebungen von Infrarotmoden beim Erzeugen eines „*Benchmark*“-Lacks.

Pos. in cm^{-1}		Mögliche Zuordnung nach	Ref.	Verschiebung in cm^{-1}
2-NMP+TMOS	„*Benchmark*“			
731	727	τ SiH_2	[4]	-4
843	849	ν SiOSi	[D25]	+6
1090	1088	ν_{AS} SiOSi *TO*	[D25]	-2
1194	1198	ν_{AS} SiOSi *LO*	[D25]	+4
2137,2149	2143	ν SiH	[4]	+6, -6

Das TMOS ist aus der Literatur [D25] als SiO_2-Precursor bekannt. Die Reaktion erfordert jedoch die Gegenwart von Wasser.

$$Si(OCH_3)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\ CH_3OH \quad (82)$$

Bei dieser Hydrolyse entsteht Orthokieselsäure und Methanol. Die Othokieselsäure kondensiert in saurer oder basischer Umgebung letztendlich zu Dikieselsäure.

$$(OH)_3Si\text{-}OH + HO\text{-}Si(OH)_3 \rightarrow (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \quad (83)$$

Dieser Prozess wiederholt sich unter Anwesenheit von Wasser bis zur Bildung von Polykieselsäure ($H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$).

Unter anderem deshalb finden Sprühvorgang und FLA-Behandlung unter inerten Bedingungen statt, um Wasser auszuschließen und die Bildung von SiO_x zu verhindern!

Wegen des bei dieser Reaktion frei werdenden giftigen Methanols (s. Gl. 82) wird die Verwendung von TEOS (Tetraethoxysilan) vorgeschlagen, da hier Ethanol als Reaktionsprodukt zu erwarten wäre.

5.4.2 Filme hergestellt von Si-Nanopartikeln gemischt mit Si-Precursoren

In Abbildung 48 (s. Abschnitt 5.2.3) ist erkennbar, dass nach der Methode „5-10“ keine ausreichende Benetzung der Oberfläche zu erwarten ist. Aufgrund dessen musste entweder die Anzahl der SZ oder die Beladung der Si NP-Dispersion erhöht werden. Im Fall der reinen Si NP sind die Dispersionen bereits gesättigt und daher nur eine Erhöhung der Sprühdurchgänge zielführend. In diesem Zusammenhang wurde ein Spezialisierungspraktikum mit dem Titel „Skalierung von mittels Spray Coating hergestellten Siliziumschichten.“ von *B. Sc. Daniel Bülz* bearbeitet, in welcher auch die Daten dargestellt in Abbildung 69 gemessen wurden.

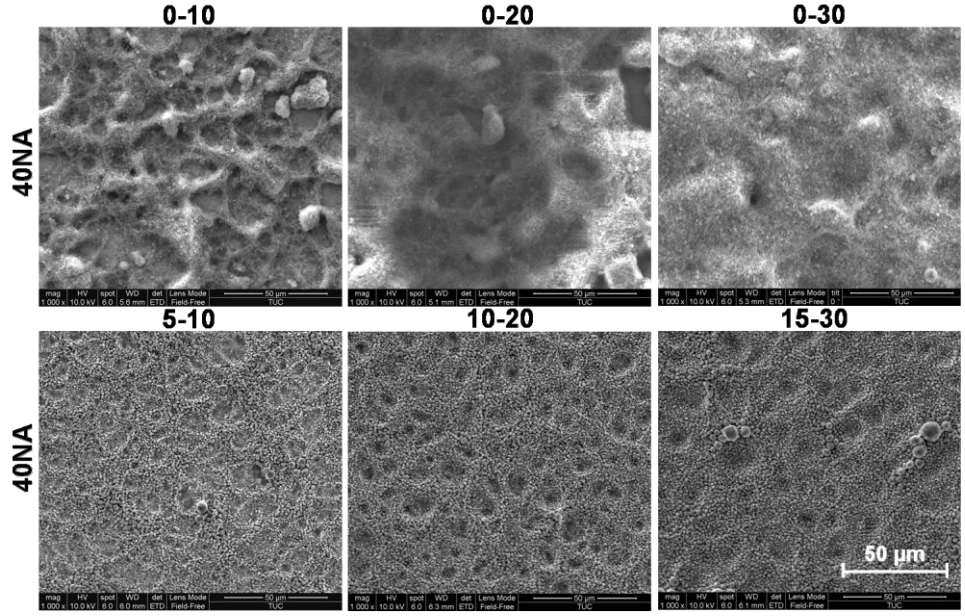


Abb. 69 SEM: Skalierung der Schichtdicke durch Erhöhen der Anzahl von SZ am Beispiel von Si NP 40NA.

Man bemerkt bei Betrachtung von Abbildung 69 schwammartige Strukturen auf den dünnen unbehandelten Schichten („0-10“). Diese Strukturierung entsteht vermutlich beim Trocknen der Oberfläche. Sobald mehr Zyklen gesprüht werden, füllen nachfolgende Si NP diese raue getrocknete Oberfläche auf und sie wird glatter („0-20“ und „0-30“). Offenbar kann zwischen den Sprühdurchgängen eine Trockenpause zur Erzeugung möglichst glatter Oberflächen hilfreich sein. Im Fall des alternierenden Verfahrens („5-10“, „10-20“ und „15-30“) erreicht man unabhängig von der Anzahl der Sprühdurchgänge eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass dickere glatte Schichten von reinen Si NP über ein alternierendes Verfahren erreicht werden können.

Für die Präparation der „*Benchmark*“-Schichten war die Erhöhung der Anzahl von SZ zunächst nicht notwendig, da die verwendete Suspension eine etwa viermal höhere Beladung mit Si NP ($19\,\mathrm{g/l}$) verglichen mit der reinen Si NP-Dispersion ($5\,\mathrm{g/l}$) zuließ. Offenbar helfen die Si-Precursoren („2-NMP“ und TMOS) beim Stabilisieren der Suspensionen indem sie die Si NP untereinander vernetzen (s. Abbildung 66). Aufgrund der ebenfalls festgestellten erhöhten Haftung der unbehandelten „*Benchmark*“-Schichten auf dem Mo-Blech wurde die Sprührate von $0{,}25\,\mathrm{ml/min}$ auf $1{,}00\,\mathrm{ml/min}$ erhöht (s. Abschnitt 4.3.4.2 in Tabelle 12). Mit diesen Parametern wurden nun Proben gesprüht und anschließend einer FLA-Behandlung ($w = 6{,}37\,\mathrm{J/cm^2}$) unterzogen. Im Zuge der FLA-Behandlung stellte sich heraus, dass eine längere Pulsdauer ebenfalls größere Objekte aus verschmolzenen Si NP zur Folge hat. Daher nutzte man in weiteren Versuchen für die „*Benchmark*“-Schichten doppelte Pulsdauern von $1800\,\mu\mathrm{s}$.

Die im letzten Abschnitt diskutierte Mischung aus Si NP und Si-Precursoren führten also zu einer deutlichen Verbesserung des Sprühbildes, da die Sprüh- und FLA-Parameter aufgrund der veränderten Zusammensetzung des Lacks optimiert werden konnten. In der SEM in Abbildung 70 zeigte sich eine homogenere Materialverteilung vor und nach der FLA-Behandlung. Die verschmolzenen Bereiche sind deutlich größer verglichen mit Proben gesprüht von reinen Si NP (JSSi Ø 8 nm).

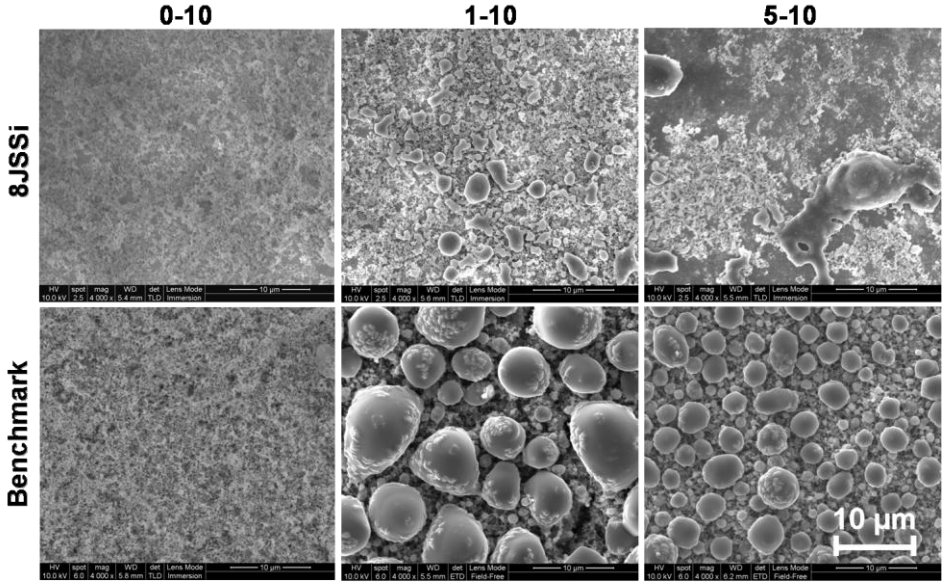


Abb. 70 SEM: Homogeneres Sprühbild und erhöhter Anteil verschmolzener Si NP nach Verwendung des „*Benchmark*"-Lacks verglichen mit Schichten gesprüht von reinen Si NP-Dispersionen. Gesprüht wurde auf Mo-Blech ($200\ \mu m$) und anschließend eine FLA-Behandlung durchgeführt.

Die Raman-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 71 gezeigt und weisen durch schärfere und energetisch höher positionierte Silizium-Banden ebenfalls auf ein erhöhtes Verschmelzen der Si NP nach der FLA-Behandlung hin.

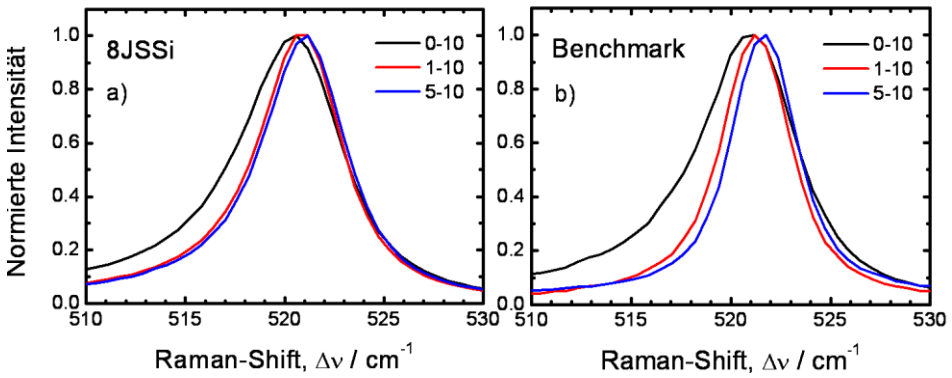


Abb. 71 Raman-Spektroskopie: Proben gesprüht von reinen Si NP-Dispersionen a) im Vergleich zu denen gesprüht von dem „*Benchmark*"-Lack b).

Natürlich ist nicht nur die Verschmelzung an der Oberfläche interessant, sondern auch das Tiefenprofil. Aus diesem Grund wurde die Probe „5-10" hergestellt. Das abwechselnde Sprühen und Blitzen zeigt zwar an der Oberfläche kleinere verschmolzene Objekte, führte aber zu einer homogeneren Verschmelzung innerhalb der Schicht. Dies konnte anhand der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien an 20mal gesprühten ähnlichen Schichten erfolgreich verifiziert werden. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 72 dargestellt. Die I-U-Messung durchläuft einen Zyklus mit Start und Ende bei $-5\ \mathrm{V}$. Außerdem wurde mit und ohne Beleuchtung ($AM = 1{,}5$) gemessen. Als Vorderkontakt wurde eine NiCr-Legierung

gewählt, da diese bereits in Verbindung mit a-Si und p-dotiertem c-Si einen ohmschen Kontakt ausbildet. (Die Verwendung des NiCr (Ni: 80 %, Cr: 20 %) wurde von *Dipl. Phys. Frank Nobis* [D26] in Zusammenarbeit mit *Dipl. Phys. Philipp Schäfer* [D27] als vorteilhaft zur ohmschen Kontaktierung auf amorphem Silizium eingeschätzt.)

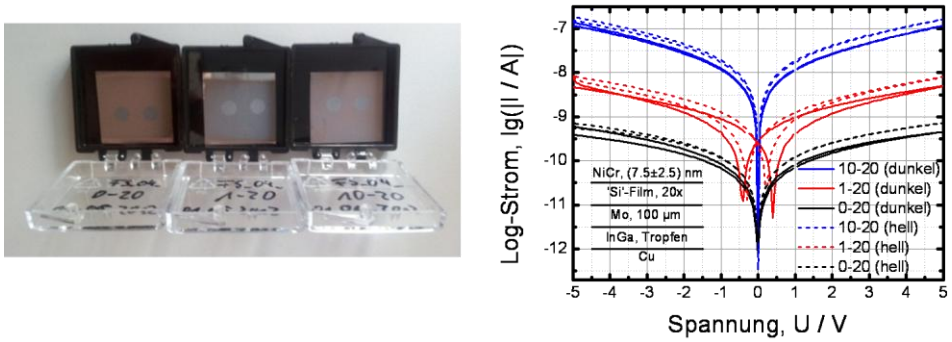


Abb. 72 I-U-Kennlinie: 20-mal gesprühte Schichten vor und nach der FLA-Behandlung.

Die gemessenen Kennlinien haben einen ohmschen Charakter. Der maximale Strom bei $|U_{\max}| = 5\ \mathrm{V}$ ist zwischen den drei Präparationsmethoden („0-20“, „1-20“ und „10-20“) jeweils um etwa eine Dekade größer. Mit anderen Worten, es werden offenbar die Si NP untereinander verschmolzen und somit bieten sie elektrisch leitfähigere Kontakte zwischen Substrat und NiCr-Kontakt. Des Weiteren wird in der I-U-Charakteristik aus Abbildung 72 eine Hysterese zwischen Vorwärts- und Rückwärtsmessung für die Probe „1-20“ beobachtet. Diese kann durch eine Kapazität C neben einem Reihenwiderstand R in einem Ersatzschaltbild (s. Abbildung 73) formell als RC-Zweipol mit der Dämpfung R_d beschrieben werden.

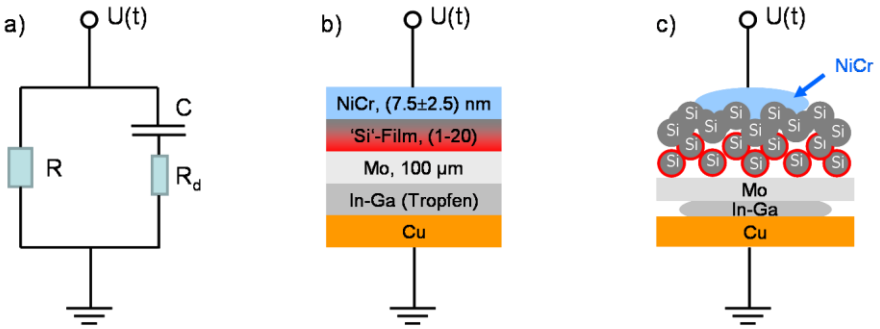


Abb. 73 Ersatzschaltbild a) für die Probenstruktur b). Unverschmolzene Partikel sind rot umrandet dargestellt c).

Für die Modellierung werden die Kirchhoffschen Gesetzte verwendet, welche zu folgenden drei Gleichungen führen:

$$\begin{aligned} &1)\quad U(t) = U_R \\ &2)\quad U(t) = U_C + U_d \\ &3)\quad I = I_R + I_d \end{aligned} \tag{84}$$

Der zweite Formalismus aus Gl. (84) ist dabei entscheidend, um das Spannungsgesetz in Gl. (85) niederzuschreiben.

$$U(t) = \frac{1}{C} \cdot Q_{el}(t) + R_d \cdot \frac{dQ_{el}(t)}{dt} \tag{85}$$

Hier ist Q_{el} die elektrische Ladung und t die Zeit. Da die Spannung vom „Keithley 2601A“ in bestimmten Zeitintervallen auf einen nachfolgenden Wert gestellt wird, kann ein zeitlicher Anstieg a angenommen werden und die externe Spannung der Neukurve $U_n(t)$ wird linear zeitabhängig. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind die Ladungen als Null vorausgesetzt. Für die Hysterese wurden drei Lösungen berechnet, welche sich ausschließlich in ihren Anfangsbedingungen unterscheiden, die Neukurve, die Rückwärtskurve und die Vorwärtskurve.

$$\begin{aligned} U_n(t) &= a \cdot t \\ Q_{el}(t=0) &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(Anfangsbedingung der Neukurve)} \tag{86}$$

Hier war Maple 17 (Campuslizenz der TU Chemnitz) [D28] zum Lösen dieser Differentialgleichung aus Gl (85) unter Berücksichtigung von Gl. (86) hilfreich. Letztendlich lassen sich die Ströme wie folgt aufschreiben:

$$I(t) = \begin{cases} \dfrac{a \cdot t}{R} + a \cdot C \cdot \left(1 - \exp\left(-\dfrac{t}{C \cdot R_d}\right)\right) & \textit{für} \quad t \in [0; t_0) \\ \dfrac{a \cdot (2 \cdot t_0 - t)}{R} - a \cdot C + a \cdot C \cdot \left(2 - \exp\left(-\dfrac{t_0}{C \cdot R_d}\right)\right) \exp\left(-\dfrac{t - t_0}{C \cdot R_d}\right) & \textit{für} \quad t \in [t_0; 3 \cdot t_0) \\ \dfrac{a \cdot (t - 4 \cdot t_0)}{R} + a \cdot C - a \cdot C \cdot \left(2 - \exp\left(-\dfrac{t_0}{C \cdot R_d}\right)\right) \exp\left(-\dfrac{t - 3 \cdot t_0}{C \cdot R_d}\right) & \textit{für} \quad t \in [3 \cdot t_0; 5 \cdot t] \end{cases} \tag{87}$$

$$I(U) = \begin{cases} \dfrac{U(t)}{R} + a \cdot C \cdot \left(1 - \exp\left(-\dfrac{U(t)}{a \cdot C \cdot R_d}\right)\right) & \textit{für} \quad t \in [0; t_0) \\ \dfrac{U(t)}{R} - a \cdot C + a \cdot C \cdot \left(2 - \exp\left(-\dfrac{t_0}{C \cdot R_d}\right)\right) \exp\left(\dfrac{U(t)/a - t_0}{C \cdot R_d}\right) & \textit{für} \quad t \in [t_0; 3 \cdot t_0) \\ \dfrac{U(t)}{R} + a \cdot C - a \cdot C \cdot \left(2 - \exp\left(-\dfrac{t_0}{C \cdot R_d}\right)\right) \exp\left(-\dfrac{U(t)/a + t_0}{C \cdot R_d}\right) & \textit{für} \quad t \in [3 \cdot t_0; 5 \cdot t] \end{cases} \tag{88}$$

Die eingeführte Konstante t_0 ist jene Zeit nach welcher die Neukurve in die Rückwärtskurve wechselt. Anhand der Hysterese aus Gl. (88) kann bei bekanntem Anstieg $a = \Delta U / \Delta t \geq 0$ die Kapazität am Schnittpunkt I_{SC} (SC-„*short cut*“ bei $U = 0$) mit der Stromachse abgelesen

werden. Es wird vorausgesetzt, dass die Kapazität an dieser Stelle nahezu vollständig geladen ist, d.h. für lange Umkehrzeit t_0 oder kleine Kapazität C bzw. Dämpfung R_d.

$$C \approx |I_{SC}| \cdot \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)^{-1} \quad \text{für} \quad \frac{t_0}{C \cdot R_d} >> 1 \tag{89}$$

Hier ist $\Delta U = 0{,}05\,\mathrm{V}$ die an der Spannungsquelle eingestellte Schrittweite, welche im Zeitintervall $\Delta t = 2\,\mathrm{s}$ gestellt wird. Die Kurzschlussströme werden aus Abbildung 74 abgelesen und sind in Tabelle 32 neben der daraus ermittelten Kapazität aufgelistet.

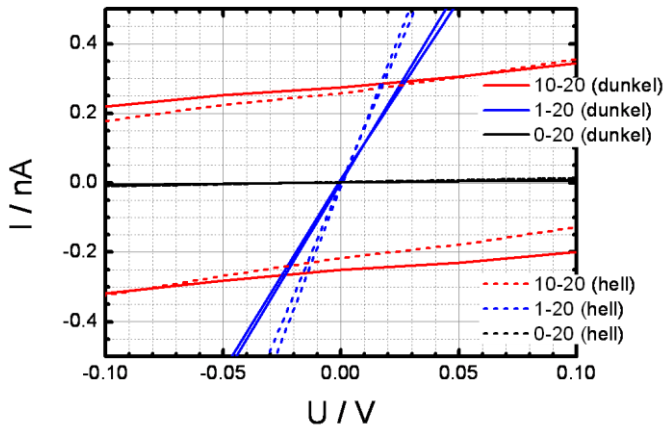


Abb. 74 I-U-Kennlinie: Kurzschlussströme der gemessenen Hysterese treten nur bei der Probe „1-20“ auf.

Tabelle 32 Kapazitäten der Schicht „1-20“ mit und ohne Beleuchtung ($AM = 1{,}5$).

Messung	Kurzschlussstrom, $\lvert I_{SC} \rvert / \mathrm{nA}$	Kapazität, C / nF
dunkel	0,26 ± 0,01	10,4 ± 0,4
hell	0,24 ± 0,02	9,6 ± 0,8

Für die Simulation in Abbildung 75 wurden folgende Werte eingesetzt:

Simulation #1	Simulation #2	Simulation #3
$C = 75\,\mathrm{nF}$	$C = 75\,\mathrm{nF}$	$C = 10\,\mathrm{nF}$
$R = 1\,\mathrm{G\Omega}$	$R = 1\,\mathrm{G\Omega}$	$R = 1\,\mathrm{G\Omega}$
$R_d = 0{,}2\,\mathrm{G\Omega}$	$R_d = 1\,\mathrm{G\Omega}$	$R_d = 1\,\mathrm{G\Omega}$
$a = 25\,\mathrm{mV/s}$	$a = 25\,\mathrm{mV/s}$	$a = 25\,\mathrm{mV/s}$
$t_0 = 200\,\mathrm{s}$	$t_0 = 200\,\mathrm{s}$	$t_0 = 200\,\mathrm{s}$

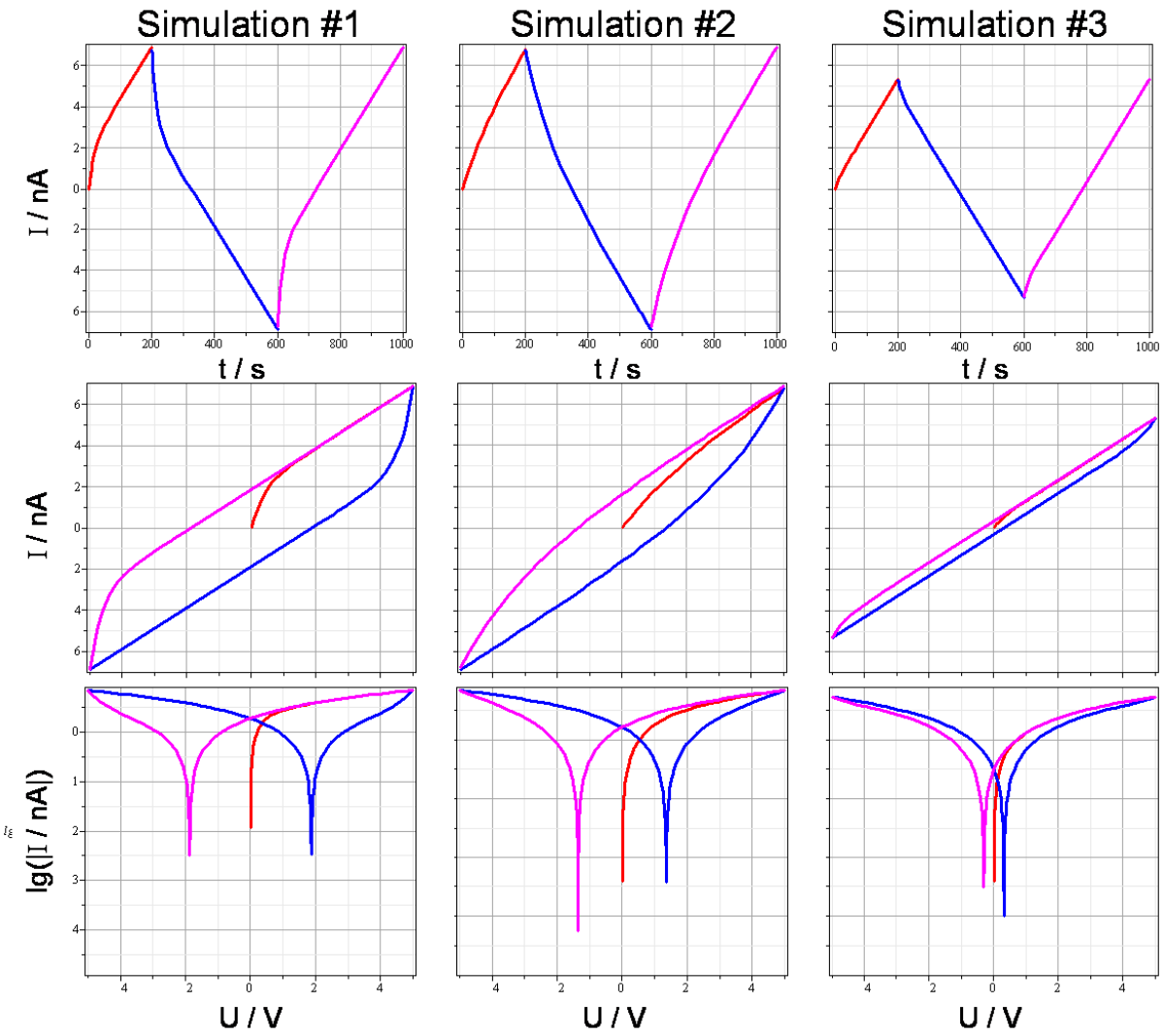


Abb. 75 Simulation der I-U-Kennlinie: Simulation #3 liegt am nächsten an den experimentellen Ergebnissen von Probe „1-20“.

Es ist also gezeigt, dass zur Erklärung ein Ladungsspeicher ausreicht. Da dieser Effekt nur bei Probe „1-20“ beobachtet wurde, müssen die Herstellungsverfahren dafür verantwortlich sein. Anhand von optischer Mikroskopie (s. Abbildung 76) der zuvor betrachteten ähnlichen Proben „0-10“, „1-10“ und „5-10“ konnte ein Hinweis zur Erklärung abgeleitet werden.

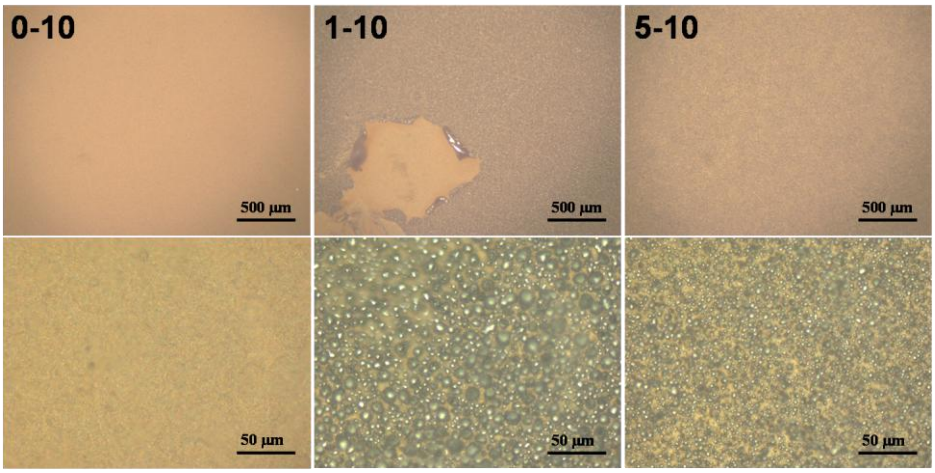


Abb. 76 Optische Mikroskopie: *Benchmark*-Proben „0-10“ (links), „1-10“ (Mitte) und „5-10“ (rechts).

Offenbar bildet sich eine stärker verschmolzene Schicht an der Oberfläche. Die zwischen dieser Schicht und dem Substrat liegenden unverschmolzenen Si NP wirken auf eine angelegte Spannung als Dielektrikum und resultieren daher in einem Kondensator.

Es gibt drei wesentliche Parameter, welche für die FLA variiert werden können: Energiedichte, Pulsdauer und Substrattemperatur. Die folgende Abbildung 77 vergleicht den Einfluss der Energiedichte.

$w/\mathrm{J\,cm^{-2}}$	**6,37**	**4,00**
τ/ms	1,8	1,8
$\vartheta_{sub}/^{\circ}\mathrm{C}$	140	250
$\frac{w}{\tau}/\mathrm{kW\,cm^{-2}}$	3,54	2,22

	6,37	**4,00**
	1,8	1,8
	140	250
	3,54	2,22

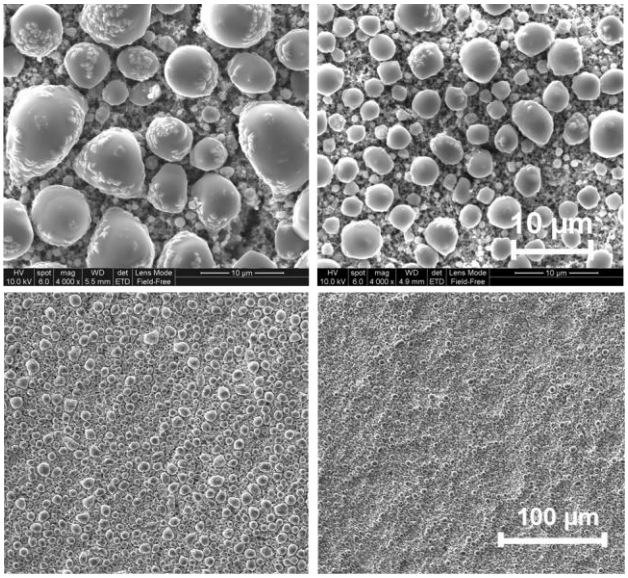


Abb. 77 SEM: Einfluss der Energiedichte auf die Probenoberfläche. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Bei Verringerung der Energiedichte (s. Abbildung 77 rechts nach links) bemerkt man sofort eine schwächere Verschmelzung der Si NP. Für gleiche Verschmelzung benötigt man eine kürzere Pulsdauer, weil die eingetragene Leistung die eigentliche physikalisch wichtige Größe darstellt. Daher ist es sinnvoll, Schichten mit vergleichbaren Verhältnissen w/τ (proportional zur Flächenleistungsdichte P_{FLA}) bei konstanter Substrattemperatur in Abbildung 78 zu vergleichen.

$w/\mathrm{J\,cm^{-2}}$	4,11	5,98
τ/ms	2,5	3,6
$\vartheta_{sub}/°\mathrm{C}$	550	550
$\frac{w}{\tau}/\mathrm{kW\,cm^{-2}}$	**1,64**	**1,66**
	8,22	11,30
	2,5	3,6
	550	550
	3,29	**3,14**

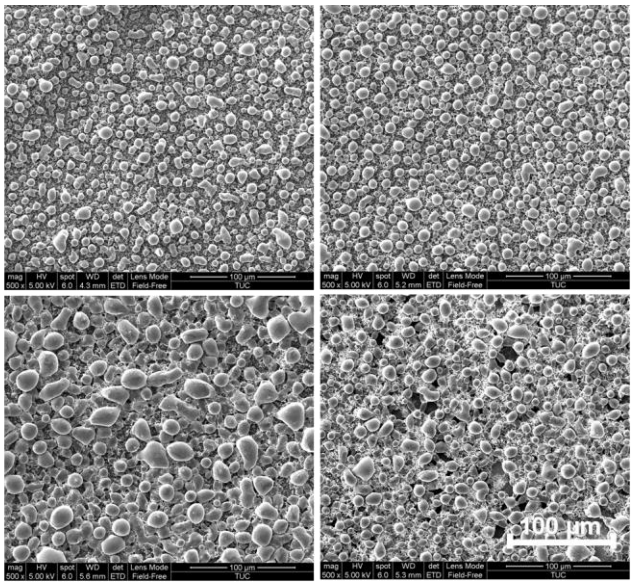


Abb. 78 SEM: Einfluss der Leistungsdichte auf die Probenoberfläche. Dargestellt sind ausgewählte Ergebnisse mit geringster Abweichung des Verhältnisses w/τ. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

In Abbildung 78 wird die Korrelation zwischen dem Verhältnis w/τ und der mittleren Korngröße sichtbar. In den beiden unteren Darstellungen ist diese Korrelation nicht mehr gegeben. Ein Grund könnte die größere Eindringtiefe bei Verwendung längerer Pulszeiten sein. Diese Proben wurden in einer Glovebox im Labor der anorganischen Chemie einer FLA-Behandlung unterzogen. Zu diesem Zeitpunkt bestand nur dort die Möglichkeit das Substrat bis auf $\vartheta_{sub} = 550\,°\mathrm{C}$ während dieses Fertigungsschrittes zu heizen. Es stellte sich heraus, dass die Substrattemperatur einen wesentlichen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt hat. Alle Proben, welche bei $\vartheta_{sub} = 30...250\,°\mathrm{C}$ einem FLA unterzogen wurden, haben einen Kohlenstoffgehalt von $\propto 20\,\%$. Allgemein konnte festgestellt werden, dass in diesem Temperaturbereich kein erkennbarer Einfluss der Temperatur auf die Schichten vorliegt. Wird die Probe jedoch über etwa $\vartheta_{sub} \approx 450\,°\mathrm{C}$ geheizt, sinkt der Kohlenstoffgehalt reproduzierbar auf $\propto 5\,\%$ ab (schon beim Auflegen der Probe auf die Heizplatte wird ein Ausgasen in Form von Rauchentwicklung deutlich). Darauffolgende Proben wurden daher während des FLA stets auf $\vartheta_{sub} = 550\,°\mathrm{C}$ geheizt.

Die EDX-Analyse der Proben aus Abbildung 70 zeigte ein unerwartetes Ergebnis, denn die unbehandelte Schicht („0-10“) enthält tatsächlich den geringsten Kohlenstoffanteil. In der Tabelle 33 sind diese Ergebnisse gezeigt. Dieses Ergebnis konnte ebenfalls ein zweites Mal reproduziert werden.

Tabelle 33 EDX der Proben „0-10“, „1-10“, „5-10“.

Element	0-10	1-10	5-10
Si	85 %	74 %	76 %
C	12 %	25 %	22 %
O	3 %	1 %	2 %

Direkt nach dem Sprühen sind in der unbehandelten Schicht „0-10“ die Si-Precursoren (TMOS und „2-NMP“) in ihrer ursprünglichen molekularen Struktur vorhanden. Der Ansatz

ist, diese halborganischen Verbindungen durch die FLA-Behandlung in Silizium umzuwandeln. Jedoch wurde bereits in Abschnitt 5.3.2 (s. Abbildung 62) eine verbleibende Präsenz von Kohlenstoff nach diesem Prozess nachgewiesen. In den geblitzten Proben „1-10“ und „5-10“ ist daher ebenfalls Kohlenstoff zu finden. Nun stellt sich die Frage: Wieso zeigen aber die unbehandelten Schichten weniger Kohlenstoffanteil als die mit FLA behandelten? - Die Antwort auf diese Frage können zwei Eigenschaften des Messprozesses selbst liefern:

1) Die SEM/EDX-Messung wird unter Vakuum ($p \approx 10^{-5}...10^{-6}\,\mathrm{mbar}$) durchgeführt. Es kann daher sein, dass organische Reste während der Analyse aus der Schicht ausgasen und daher weniger Kohlenstoffanteil im EDX detektiert wird. Können diese organischen Moleküle zuvor nicht ausgasen, so werden sie durch den FLA-Schritt zu elementarem Kohlenstoff zersetzt. Elementarer Kohlenstoff bleibt inert. Die mit FLA behandelten Schichten enthalten daher mehr kohleartige Reste.

2) Der Elektronenstrahl hat nur eine begrenzte Eindringtiefe in die Schichten. Aufgrund der FLA-Behandlung wandert der Kohlenstoff an die Probenoberfläche und wird daher mit höherer Wahrscheinlichkeit detektiert.

Die Auswirkungen eines verminderten Umgebungsdrucks auf die elementare Zusammensetzung der Probe wurden zuerst untersucht. Es wurden 12 Proben im (Notation „1-10“) hergestellt. Die Hälfte dieser Proben wurde direkt nach dem Sprühen eines FLA (Substrat bei Raumtemperatur, Variation von Energiedichte und Pulsdauer) unterzogen und die übrigen Proben wurden nach dem Sprühen für einen Tag bei $p = 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ im Vakuum gelagert und danach folgte ein FLA mit gleichen Parametern. Es wurde zunächst beobachtet, dass direkt nach Entnahme aus dem Vakuum die Schichten brüchig werden und sich vom Substrat leicht ablösen. Es zeigte sich in diesem Versuch unter dem EDX bzw. SEM allerdings keine merkliche Änderung des Kohlegehaltes von $C \approx 25\,\%$ bzw. der Oberflächenbeschaffenheit. Es wird daher von der beschriebenen Möglichkeit 2) ausgegangen.

Wird eine Schicht einer FLA-Behandlung auf geheiztem Substrat im Vakuum durchgeführt, so hat dies einen deutlichen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit. Das Ergebnis im Vergleich zu Prozessabläufen unter Normaldruck ist in Abbildung 79 gezeigt.

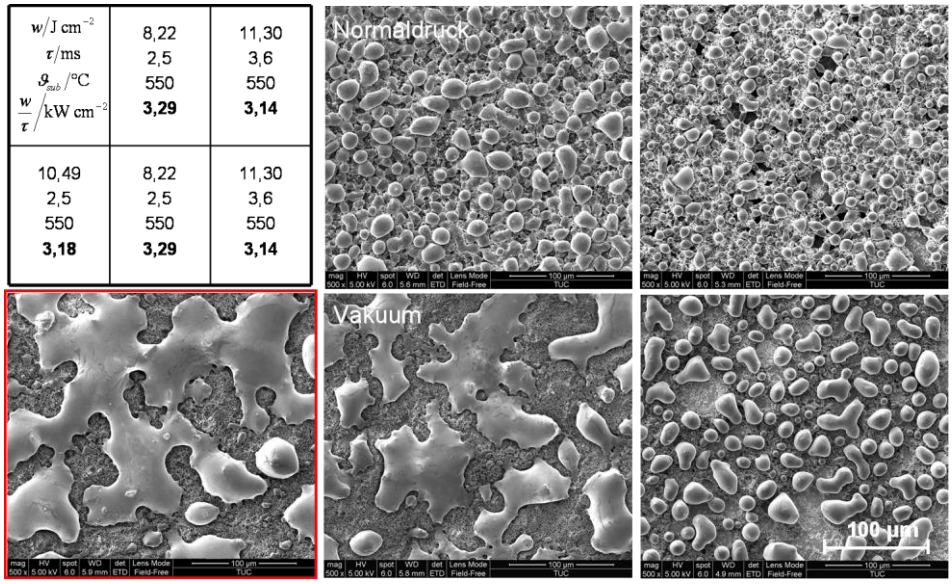


Abb. 79 SEM: Einfluss des Vakuums ($p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$) während der FLA-Behandlung auf die Probenoberfläche. Vergleichen werden FLA-Behandlungen unter Normaldruck (oben) und Vakuum (unten). Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Das Optimum (möglichst große zusammenhängende Objekte) befindet sich jedoch nicht bei den höchsten Energien, sondern zwischen $8{,}22\ \mathrm{J/cm^2}$ und $11{,}30\ \mathrm{J/cm^2}$ (hier $10{,}46\ \mathrm{J/cm^2}$). Schaut man auf das Verhältnis w/τ, so wird deutlich wieso, denn es ist für die gewählte Parameterkonfiguration $10{,}46\ \mathrm{J/cm^2}$ und $2{,}5\ \mathrm{ms}$ die eingetragene Leistung mit $4{,}18\ \mathrm{kW/cm^2}$ am größten. Ein weiterer positiver Effekt ist eine wesentlich Verringerung der Kohlenstoffgehaltes bis auf $C \approx 5\,\%$. Es lassen sich also bereits an dieser Stelle drei generelle Aussagen treffen:

FLA bei niedriger Substrattemperatur:	$30\ °\mathrm{C} \le \vartheta_{sub} \le 250\ °\mathrm{C}$	$\Rightarrow C \approx 25\,\%$
FLA bei erhöhter Substrattemperatur:	$\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$	$\Rightarrow C \approx 5\,\%$
Proben im Vakuum vor der FLA:	$p = 5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mbar}$	$\Rightarrow$ "trocken & brüchig"

Natürlich ist eine weitere Vergrößerung der zusammenhängenden verschmolzenen Objekte denkbar, indem die Leistungsdichte der FLA weiter erhöht wird. Dies wurde bei konstanter Substrattemperatur ($\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$) unter Vakuumbedingungen ($p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$) durchgeführt. Die Auswertung der SEM-Bilder geschieht anhand einer geometrisch definierten Größe genannt „Mittlerer Objektdurchmesser“ $\langle D_{ob} \rangle$ aus Gl. (90). Sie wird folgendermaßen bestimmt: In einem SEM-Bild auftretende Strukturen heben sich vom Hintergrund durch ihren Kontrast ab, daher kann durch geschickte Bildbearbeitung die Summe der Projektionsflächen einzelner Objekte bestimmt werden. Dazu wird ein Schwarzweißbild erzeugt und das Histogramm ausgewertet. Zusätzlich werden in dem Bild zusammenhängende Bereiche gezählt. Zuletzt wird die erhaltene Fläche durch die Anzahl dieser Bereiche dividiert. Das Ergebnis lässt Rückschlüsse auf den Mittleren Objektdurchmesser zu. Die Abbildung 80 soll diese Auswertung anhand eines Beispiels schematisch erklären.

$$\langle D_{ob} \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{a_{\%} \cdot A_{scan}}{N}} \tag{90}$$

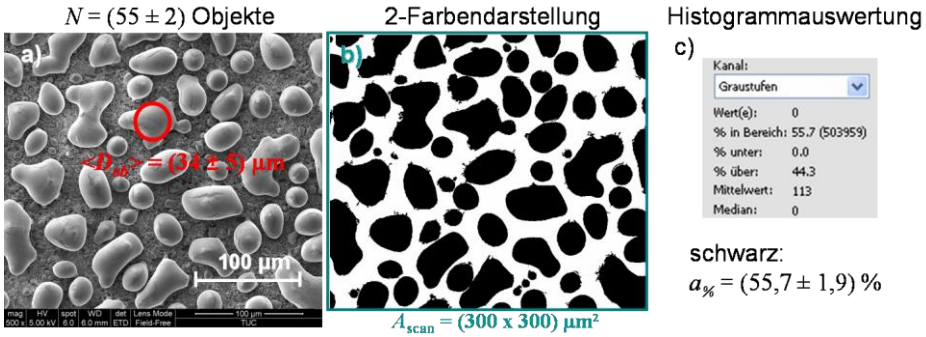


Abb. 80 SEM: Exemplarische Beschreibung der Auswertung eines Bildes. Vorgehensweise von a) über b) nach c): Händisches Zählen der Objekte a), Bildbearbeitung und Reduzierung auf zwei Farben b), Auswertung des Histogramms c).

Die aus der 2-Farbendarstellung ermittelten Werte für $a_{\%}$ zeigte keinen außerordentlichen Trend gegenüber der FLA-Parameter und variiert zwischen $43{,}3\,\%$ und $63{,}6\,\%$. Damit ist die Oberfläche immer etwa um die Hälfte mit verschmolzenen Körnern bedeckt. Nun lassen sich die mittleren Durchmesser der Körner graphisch über der durch den FLA eingetragenen Flächenleistungsdichte in Abbildung 81 abtragen.

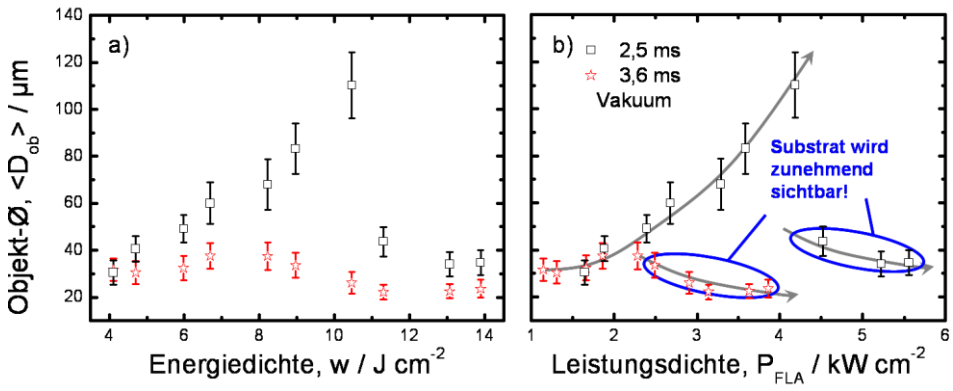


Abb. 81 SEM: Mittler Durchmesser verschmolzener Körner nach der FLA-Behandlung. Dargestellt über der Energiedichte a) und der Flächenleistungsdichte b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\,°\mathrm{C}$. Die Proben wurden alle im Vakuum bei $p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$ geblitzt und mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Beide Messreihen aus Abbildung 81 zeigen jeweils einen maximalen Durchmesser $\langle D_{ob} \rangle$. Insbesondere im Fall der kürzeren Blitzdauer von $2{,}5\,\mathrm{ms}$ werden die größten Flächen verschmolzener Si NP beobachtet (s. Abbildung 79 untere Mitte). Obwohl man bei vergrößerten Leistungen davon ausging hinreichend weit verschmolzene Schichten zu erreichen, bricht der Parameter $\langle D_{ob} \rangle$ nach erreichen seines Maximums plötzlich ein (deutlich zu erkennen für $\tau = 2{,}5\,\mathrm{ms}$: $\approx 110\,\mu\mathrm{m}$ → $\approx 40\,\mu\mathrm{m}$) und sinkt weiter ab. Es wird davon ausgegangen, dass die Ursache für dieses Verhalten in der unzureichenden Menge

an Si NP liegt: Ab einem bestimmten Punkt verschmelzen fast alle Partikel, sodass für einige Proben sogar das Mo-Substrat in den SEM-Aufnahmen sichtbar wurde (s. Abbildung 82).

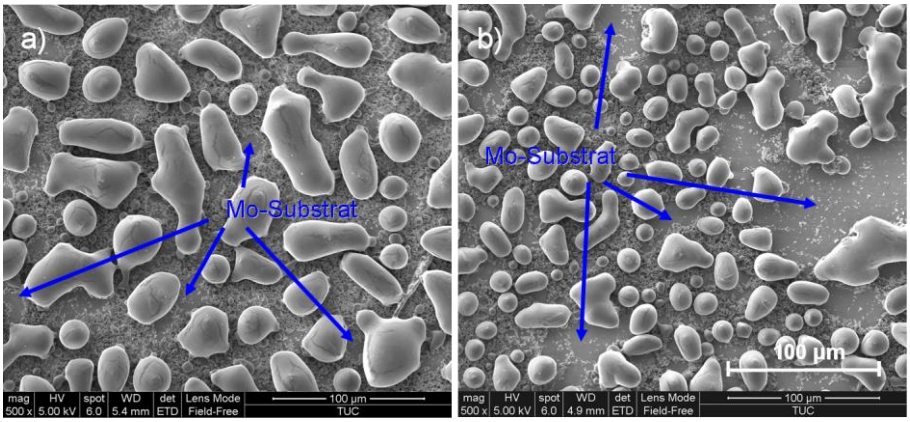


Abb. 82 SEM: Fast vollständiges Verschmelzen von Si NP lässt das Mo-Substrat sichtbar werden. Gezeigt für derzeit maximale Energiedichte $13{,}89\ \mathrm{J/cm^2}$ mit $\tau = 2{,}5\ \mathrm{ms}$ a) und $\tau = 3{,}6\ \mathrm{ms}$ b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °\mathrm{C}$. Beide Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert und im Vakuum ($p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$) geblitzt.

Dies führt zu einer Änderung der Benetzungseigenschaften und es kommt zu einer Perlbildung an der Mo-Oberfläche. Außerdem kann erkannt werden, dass dieser Einbruch des Mittleren Objektdurchmessers abhängig von der Blitzdauer ist. Eine längere Blitzdauer (bei gleicher Leistungsdichte) lässt den Blitz tiefer in die Schicht eindringen, daher tritt der Einbruch für $\tau = 3{,}6\ \mathrm{ms}$ schon bei geringeren Leistungsdichten ein. An dieser Stelle können also weitere zwei Beobachtungen notiert werden:

FLA mit Probe im Vakuum:	$p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$	$\Rightarrow \langle D_{ob} \rangle \uparrow$
FLA mit längeren Pulsen:	$\tau \uparrow$	$\Rightarrow$ "tieferes Eindringen"

An der Probenserie aus Abbildung 81 wurde neben der SEM auch eine EDX-Analyse durchgeführt und mit ähnlichen Proben, geblitzt unter Normaldruck, verglichen. Dabei wurde Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff neben dem Mo-Substrat ($100\ \mu\mathrm{m}$ Blech) nachgewiesen. Es offenbarte sich nur ein schwacher Trend in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck (Normaldruck oder Vakuum) und den FLA-Energien; mehr dazu in Abbildung 83.

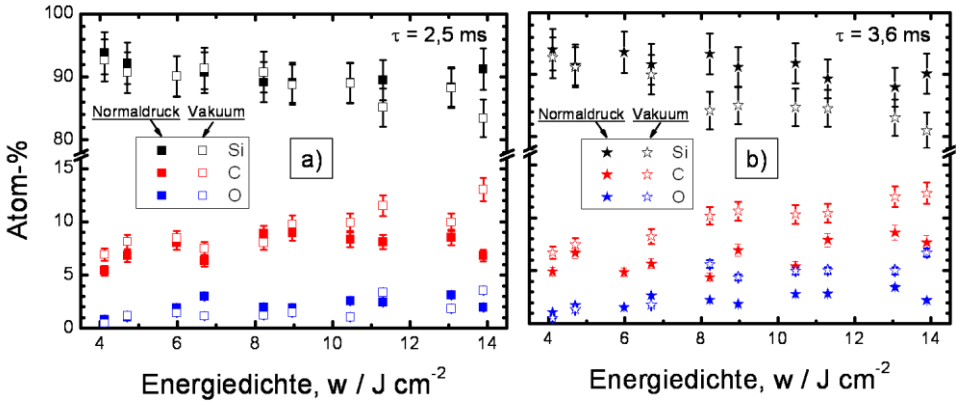


Abb. 83 EDX: Einfluss von Blitzdauer und Energiedichte. Die elementaren Anteile sind für $\tau = 2{,}5\ \mathrm{ms}$ a) und $\tau = 3{,}6\ \mathrm{ms}$ b) für verschiedene Energiedichten dargestellt. Alle Proben wurden mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Die Verwendung höherer Energiedichten führt generell zu einem leichten Absinken des Siliziumgehalts und Ansteigen des Kohlenstoffgehalts. Die Aussage über den Sauerstoffgehalt ist jedoch nicht zuverlässig, da dieser auch an das Substrat gebunden sein kann, insbesondere wenn das Molybdän bereits im SEM sichtbar ist. Das Molybdän ist bei den Proben, welche Teile des Substrates zeigten, auch im EDX mit maximal 4 % nachweisbar. Die in Abbildung 83 dargestellten Werte sind bereits auf diesen Anteil korrigiert. Im Folgenden ist es interessant das prozentuale Si-zu-C-Verhältnis zu betrachten. Der anschließende Graph in Abbildung 84 stellt die Beobachtung dar.

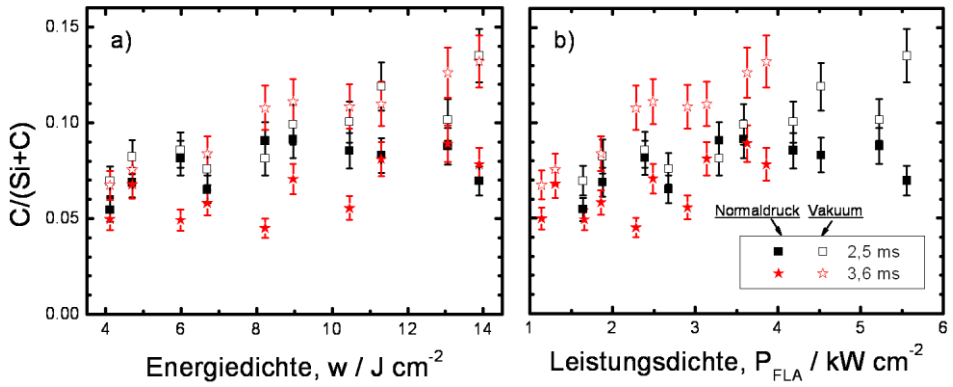


Abb. 84 EDX: Massenanteil von Kohlenstoff nach Normierung auf die Summe der Elemente Si und C einmal dargestellt über der Energiedichte a) und der Leistungsdichte b).

Der Umgebungsdruck und die Blitzdauer haben innerhalb der Fehlerbalken keinen entscheidenden Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt der geblitzten Schichten. Es lässt sich jedoch eine Korrelation zwischen SEM- und EDX-Ergebnissen auftragen. Die geschieht anhand der Mittleren Objektdurchmesser und dem Kohlenstoffgehalt. In der Abbildung 81 sind Proben mit sichtbarem Mo-Substrat gekennzeichnet. Diese Proben wurden nicht in die Korrelation eingetragen, da geänderte Substrateigenschaften (Oberflächenspannung →

Benetzung) andere Korngrößen verursachen können. Die folgende Abbildung 85 lässt tatsächlich einen Trend vermuten – größere Körner enthalten mehr Kohlenstoff.

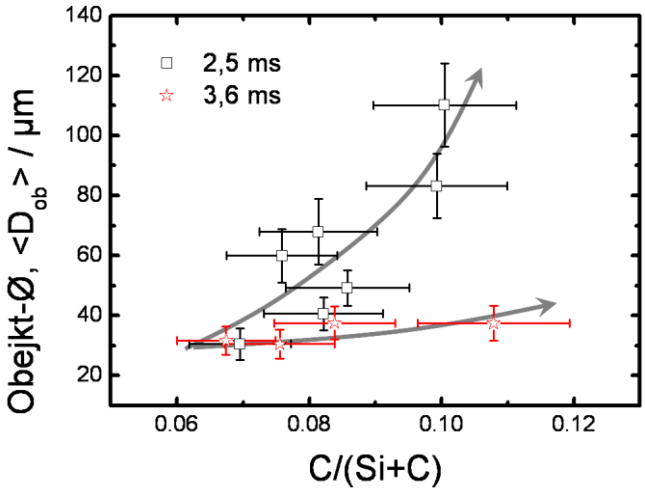


Abb. 85 SEM/EDX: Mögliche Korrelation zwischen Objektdurchmesser und Kohlenstoffgehalt.

5.4.3 Folien hergestellt von Si-Nanopartikeln gemischt mit Si-Precursoren

Vom „*Benchmark*“-Lack lassen sich neben den im letzten Abschnitt untersuchten Schichten auch Folien erzeugen. Das vollständige Ablösen der Schichten vom Substrat wurde ausschließlich bei FLA-Behandlungen im Vakuum beobachtet.

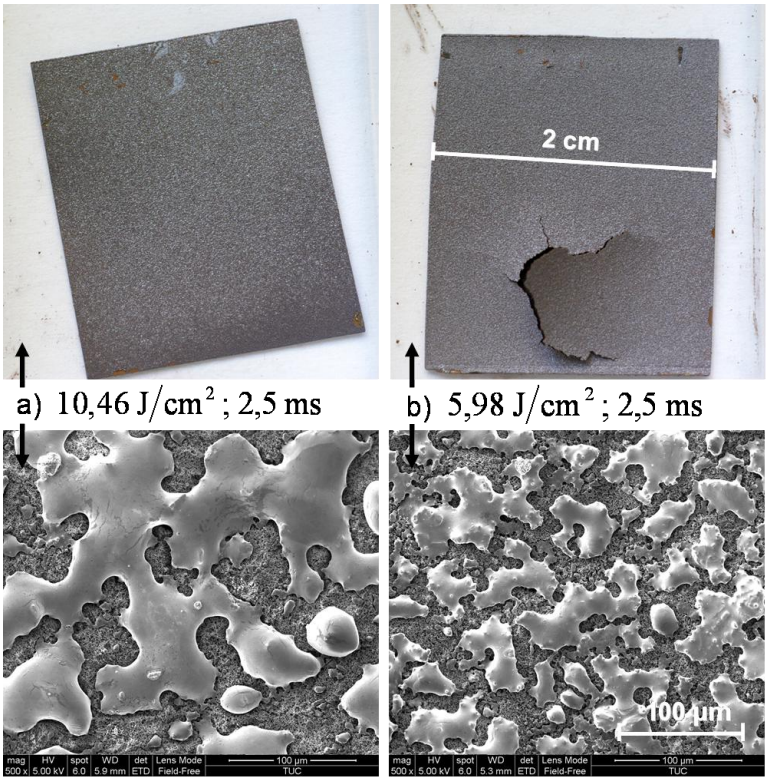


Abb. 86 Fotos/SEM: Tendenz zum Ablösen der Schicht vom Mo-Substrat. Kein Ablösen aber größere Objekte a) bzw. Ablösen der Schichten und kleine Objekte b). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °C$. Beide Proben wurden im Vakuum geblitzt und mit dem Verfahren „1-10“ präpariert.

Der in Abbildung 86 erkennbare Effekt ist noch nicht zufrieden stellend, da die Schichten bei zu geringer Leistungsdichte ($5{,}98\ \mathrm{J/cm^2}$; $2{,}5\ \mathrm{ms}$) viele Lücken zwischen den Objekten aufweisen. Diese Lücken sind kleiner als bei Verwendung höherer Leistungsdichten ($10{,}46\ \mathrm{J/cm^2}$; $2{,}5\ \mathrm{ms}$) und daher kann es zu verschmolzenen Brücken zwischen mehreren Objekten kommen, was zu einer mechanischen Verspannung und schließlich auch zum Ablösen der Schicht vom Substrat führt.

Da der Lichtpuls nur begrenzt in die Schicht eindringt, spielt die Anzahl der SZ ebenfalls eine entscheidende Rolle. Auch aus Abbildung 81 wird deutlich, dass im Fall der 10fach gesprühten Schichten unzureichend viel Material für eine komplette Oberflächenbedeckung zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurden in weiteren Versuchen dickere Schichten mit 20 bzw. 30 Wiederholungen gesprüht. Es werden also zwei hauptsächliche Bedingungen für das Erzeugen einer Folie benötigt:

1) Die Anzahl der Sprühdurchgänge muss ≥ 20 SZ sein
2) FLA mit Probe im Vakuum

Die größten Objektdurchmesser und damit auch verbundene Folien konnten bisher nur unter Verwendung einer Pulsdauer von $\tau = 1{,}8\ \mathrm{ms}$ bei der FLA-Behandlung im Vakuum beobachtet werden. Außerdem scheint die Wahl von $BzlSi(OMe)_3$ anstelle des gewöhnlichen TMOS dünne zusammenhängende und geschlossene Siliziumfolien zu begünstigen. Die Schicht löst sich nahezu ohne Rückstand vom Substrat ab. Das Mo-Substrat erscheint nach dem Ablösen der Schicht bei Betrachtung mit bloßem Auge metallisch glänzend und sauber.

Außerdem sind die Folien blickdicht. Die Folien werden ein zweites Mal unter Vakuum von der Rückseite geblitzt, um unverschmolzene Si NP zwischen Folie und Substrat derselben Behandlung zu unterziehen. In Abbildung 87 sind zwei Beispiele unterschiedlicher Foliendicke dargestellt.

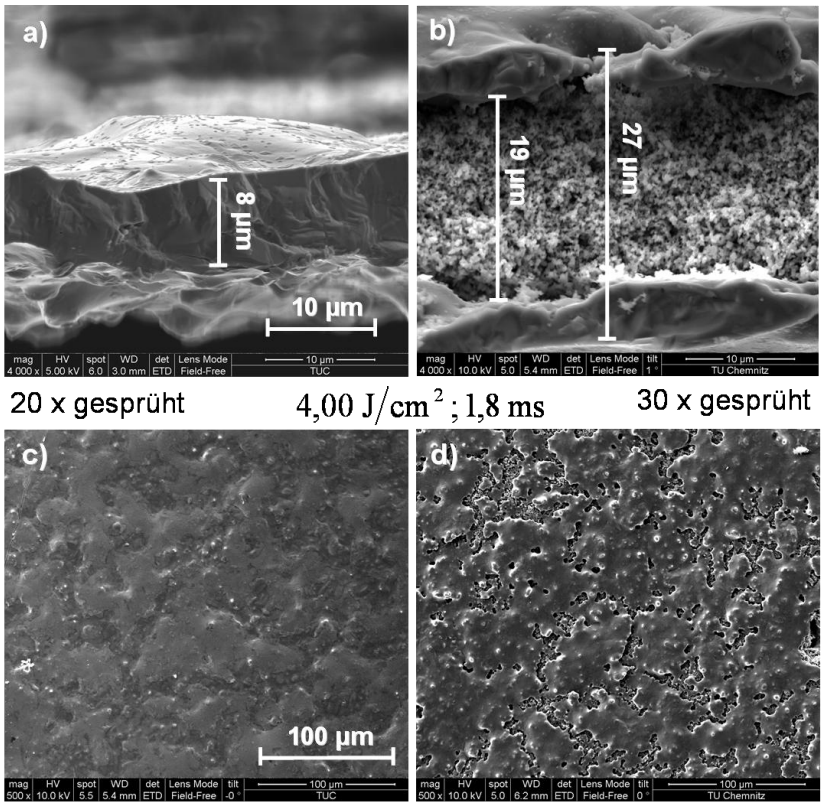


Abb. 87 SEM: Für die „20x-Folie“ beobachteter Querschnitt a) und Oberfläche c). Für die „30x-Folie“ beobachteter Querschnitt b) und Oberfläche d). Die Substrat hatte ein Temperatur von $\vartheta_{sub} = 550\ °C$. Beide Proben wurden im Vakuum von der Vorder- und Rückseite geblitzt.

Die Folien aus Abbildung 87 zeigen im dargestellten Bereich eine Gesamtdicke von $\xi_{20x} = (8 \pm 2)\,\mu m$ bzw. $\xi_{30x} = (27 \pm 2)\,\mu m$. Die „20x-Folie“ ist an der Oberfläche komplett verschmolzen und geschlossen wohingegen die „30x-Folie“ immer noch Lücken an ihrer Oberfläche aufweist. Außerdem sieht man im Fall der „30x-Folie“ einen unverschmolzenen Zwischenbereich von $\xi_{30x}^{SiNP} = (19 \pm 2)\,\mu m$. Auch nach dem Zerbrechen der Folie wird mit dem bloßen Auge diese braune Schicht inmitten der grau glänzenden Außenschichten wahrgenommen. Pro Seite der „30x-Folie“ sind durch den hier angewandten Lichtpuls ($4{,}00\ J/cm^2$; $1{,}8\ ms$) etwa $\xi_{30x}^{FLA} = (4 \pm 1)\,\mu m$ verschmolzen. Auch für die „20x-Folie“ werden an einigen Stellen auf halber Dicke Hohlräume beobachtet (s. Abbildung 88).

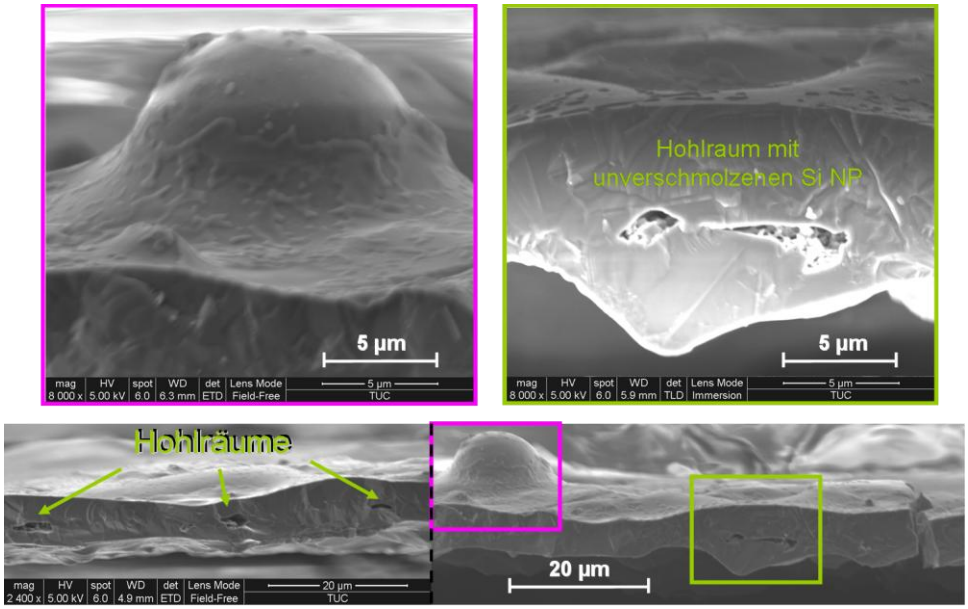


Abb. 88 SEM: Hohlräume und Oberflächenstrukturen der „20x-Folie“.

Diese Hohlräume sind teilweise mit unverschmolzenen Si NP gefüllt. Hier werden also etwa $\xi_{20x}/2=(4\pm1)\,\mu m$ pro Seite verschmolzen. In beiden Proben wird demnach dieselbe Dicke verschmolzener Si NP erzielt. Daraus resultieren folgende Korrelationen:

Vor dem FLA: $1\,SZ \;\widehat{=}\; (1{,}9\pm0{,}2)\,\mu m$ (91)

Nach dem FLA: $(1{,}9\pm0{,}2)\,\mu m \xrightarrow{FLA} (0{,}4\pm0{,}1)\,\mu m$ (92)

Verdichtung nach der FLA: $\rho_{FLA} = (4{,}8\pm1{,}7)\cdot\rho_{as\,sprayed}$ (93)

Die eigentliche Eindringtiefe des Lichtblitzes sollte jedoch anhand der unbehandelten Schicht definiert werden. Der $\xi_{30x}^{Si\,NP}=(19\pm2)\,\mu m$ dicke Bereich aus Abbildung 87 b) entspricht etwa10 SZ. Diese Schicht wurde mit insgesamt 30 SZ präpariert und daher bleibt pro geblitzte Seite eine Anzahl von 10 SZ. Nach Gl. (91) ist damit die Eindringtiefe der FLA in die gesprühte Schicht etwa $D_{FLA}^{Si\,NP}=(19\pm2)\,\mu m$.

Die EDX-Analyse der Proben wurde von der Oberfläche als auch des Querschnitts vorgenommen. Die Oberflächenanalyse für die „30x-Folie“ mit $C/(C+Si)=(15{,}3\pm0{,}1)\,\%$ weißt auf einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt gegenüber der „20x-Folie“ hin, in welcher $C/(C+Si)=(14{,}3\pm0{,}4)\,\%$ detektiert werden. Der Sauerstoffgehalt ist in beiden Proben gleich und beträgt $O/(C+Si+O)=(1{,}0\pm0{,}5)\,\%$. Die Analyse des Querschnitts zeigt für die „20x-Folie“ eine hohe Sauerstoffkonzentration entlang der Oberfläche (s. Abbildung 89).

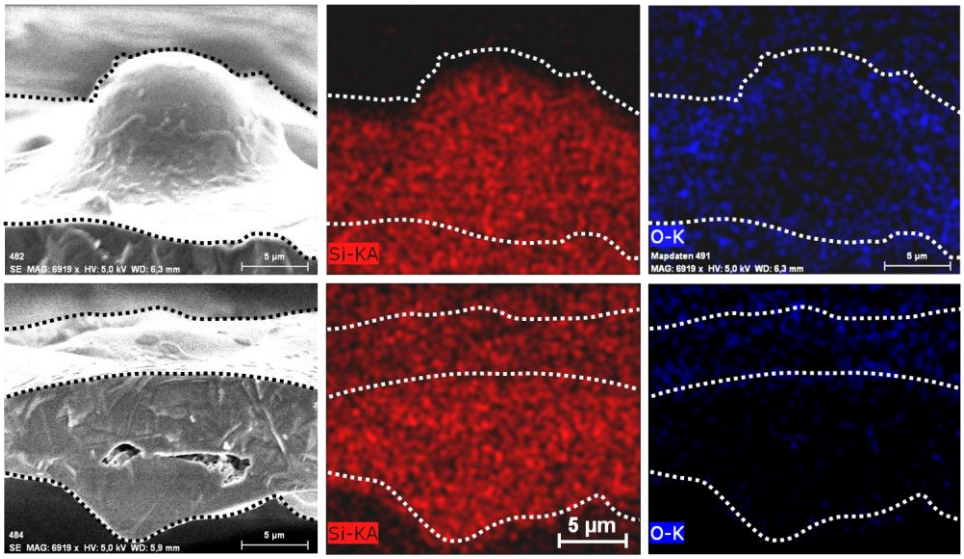


Abb. 89 EDX: Sauerstoff wird hauptsächlich an der Oberfläche detektiert. Das Beispiel ist gezeigt an der „20x-Folie“.

Die Auswertung der Schichtdicke betrifft nur einen kleinen Bereich (einige Mikrometer). Aus diesem Grund und zur Abschätzung möglicher elektrisch aktiver Dotierung wurde FIR-Spektroskopie an beiden Folien durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 90 gezeigt.

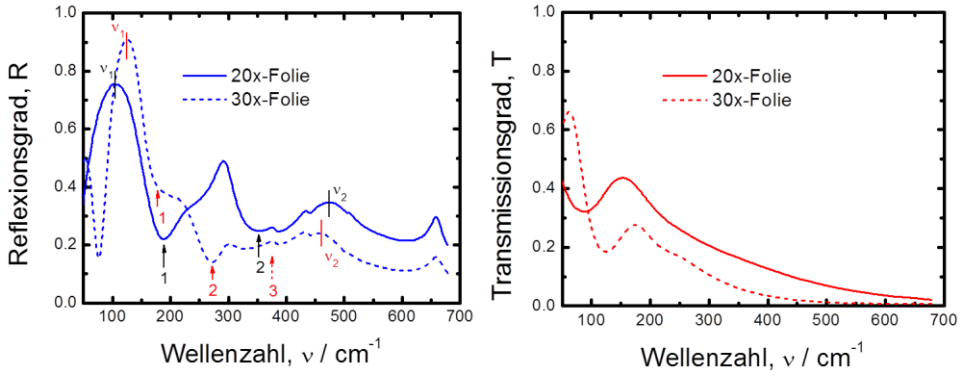


Abb. 90 FIR-Spektroskopie: Aktive Ladungsträger konnten nicht nachgewiesen werden. Interferenzen haben ihren Ursprung in der Foliendicke.

Unter Annahme des Brechungsindex von Silizium $n_1 = n_2 = A = (3{,}42 \pm 0{,}01)$ (Cauchy-Fit nach Gl. 54 an Literaturwerten aus Ref. [D29]) für die beiden Folien lässt sich nach Gl. (94) die Schichtdicke durch Zählen der Interferenzen zwischen den Grenzen ν_1 und ν_2 abschätzen. [D30]

$$d \approx \frac{m}{2} \cdot \frac{1}{n_2 \cdot \nu_2 - n_1 \cdot \nu_1} \tag{94}$$

Hierbei ist m die Anzahl der Interferenzmaxima oder -minima, je nach der Wahl von ν_1 und ν_2 (s. Abbildung 91).

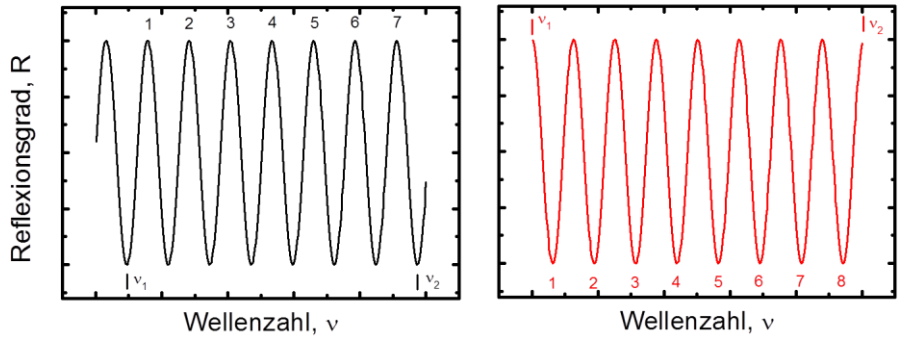


Abb. 91 Schema zur Anwendung des Modells aus Gl. (94) auf Reflektionsspektren. Je nach Wahl der Grenzen werden die Maxima a) oder Minima b) zur Bestimmung von m gezählt.

Für die beiden Folien werden auf diese Weise die folgenden Dicken in Tabelle 34 bestimmt.

Tabelle 34 FIR-Spektroskopie: Nach Gl. (94) ermittelte Foliendicken.

Folie	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	m	$d/\mu\mathrm{m}$
30x	124 ± 3	462 ± 3	3	$13{,}0 \pm 0{,}3$
20x	104 ± 3	474 ± 3	2	$8{,}0 \pm 0{,}2$

Die Ergebnisse aus Tabelle 34 liegen in derselben Größenordnung, wie die in Abbildung 87 ermittelten Foliendicken. Insbesondere für die „20x-Folie“ sind die Werte sogar gleich. Das ist angesichts der verwendeten Blende von $3{,}5\,\mathrm{mm}$ (s. Tabelle 15, Abschnitt 4.4) ein Anzeichen für eine relativ homogene Schichtdicke im Quadratmillimeterbereich. Außerdem hat die erzeugte „20x-Folie“ offenbar einen mit kristallinem Silizium vergleichbaren Brechungsindex.

Da die „30x-Folie“ eine „*Sandwich*“-Struktur aufweist, kommt es wahrscheinlich hauptsächlich zwischen den beiden gegenüberliegenden verschmolzenen Seiten zur Interferenz. Diese Schicht ist ein effektives optisches Medium bestehend aus Si NP und Vakanzen ($n_{Vakanzen} \cong 1$). Daraus resultiert ein kleinerer effektiver Brechungsindex, welcher auch mit der Dichteänderung aus Gl. (93) korreliert. Das führt aufgrund eines zu groß angenommenen Brechungsindex in Gl. (94) zu einer kleineren Dicke für die „30x-Folie“.
Die FIR-Spektren der beiden Folien wurden anhand eines Schichtmodells versucht zu modellieren. Das Skript hierzu wurde mit Unterstützung von *Philipp Schäfer* in Python 2.6.4 („*OSI Certified Open Source*“) [D16] verfasst und ist im Anhang 8 zu finden. Auch wenn in den hier gemessenen Reflexionsspektren keine freien Ladungsträger anhand einer Drude-Absorption festgestellt werden konnten, so kann dieses Skript für fortlaufende Arbeiten in diesem Gebiet zur Analyse der Daten hilfreich sein. Des Weiteren wird anhand dieser Modellierung die Grenze der zur Detektion möglichen Konzentration freier Ladungsträger abgeschätzt. Dieses Limit ist vom Strahlteiler („6µ My (BC32), Mylar Multilayer”) und dem Detektor („RT-DTGS FIR“) im verwendeten Spektrometer (Vertex 80v) aufgrund des eingeschränkten Spektralbereich im Ferninfraroten [$\nu \in (30\,\mathrm{cm}^{-1}; 680\,\mathrm{cm}^{-1})$] vorbestimmt. Die so genannte Plasmakante wird in der Reflexion in der Nähe der Plasmafrequenz beobachtet. Sie ist abhängig von Ladungsträgerkonzentration

n_e und -Lebensdauer τ . Die Richtigkeit des Skripts wurde bestätigt, da seine Ergebnisse mit einer Simulation in der Literatur [D31] unter Verwendung gleicher Parameter übereinstimmt (s. Abbildung 92).

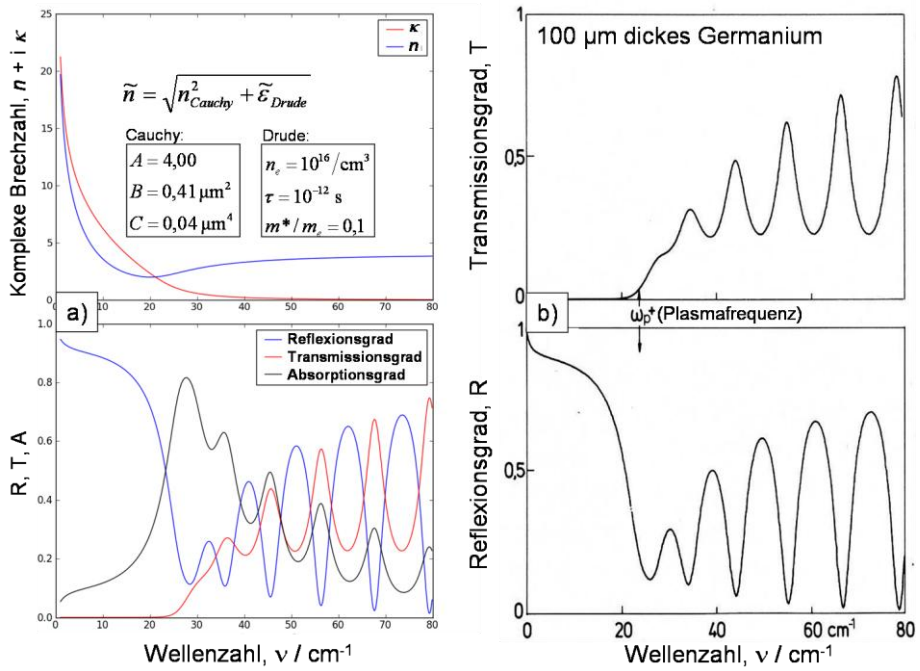


Abb. 92 FIR-Spektroskopie: Verifizierung des Python-Skripts a) mit Literaturwerten b) für Germanium aus Ref. [D31]. Der Einfallswinkel ist bei $\phi = 0\,°$. Die Cauchy-Parameter stammen aus einem Fit an tabelliere Literaturwerte [D32] nach Gl. (54).

Die Plasmakante ist umso schärfer je länger die Lebensdauer der freien Ladungsträger ist (nicht gezeigt hier, aber ersichtlich in Ref. [D31] auf derselben Seite). Aus diesem Grund benötigt man einen der beiden Parameter, um den anderen eindeutig bestimmen zu können. In den Folien ist von nicht ideal kristallinem Silizium auszugehen, sondern es liegt wahrscheinlich eine amorphe Matrix vor (Die Abkühlzeiten während des FLA-Prozesses reichen nicht aus, um große Einkristalle entstehen zu lassen). Diese amorphe Matrix wird den größten Beitrag am Leitungsmechanismus haben. Anhand vorliegender Literatur [D33] wurde daher eine Lebensdauer in der Größenordnung von $\tau_{amorph} = 0{,}6\,\mathrm{ps}$ für amorphes Silizium angenommen. Auch eine zweite Quelle deutet auf eine Lebenddauer nahe $1\,\mathrm{ps}$ für polykristallines Silizium hin (vgl. $10\,\mu\mathrm{s}$ für einkristallines Silizium) [D34]. Der Einfallswinkel wird gemäß des experimentell minimal Möglichen auf $\phi = 20°$ gesetzt. Mit Annahme dieser Parameter ist die Nachweisgrenze im Intervall $\lg\left(n_e \cdot \mathrm{cm}^3\right) \in [16;18]$. Die genaue Grenze hängt von der Oberflächenrauheit und Interferenzen in der Folie ab (s. Abbildung 93).

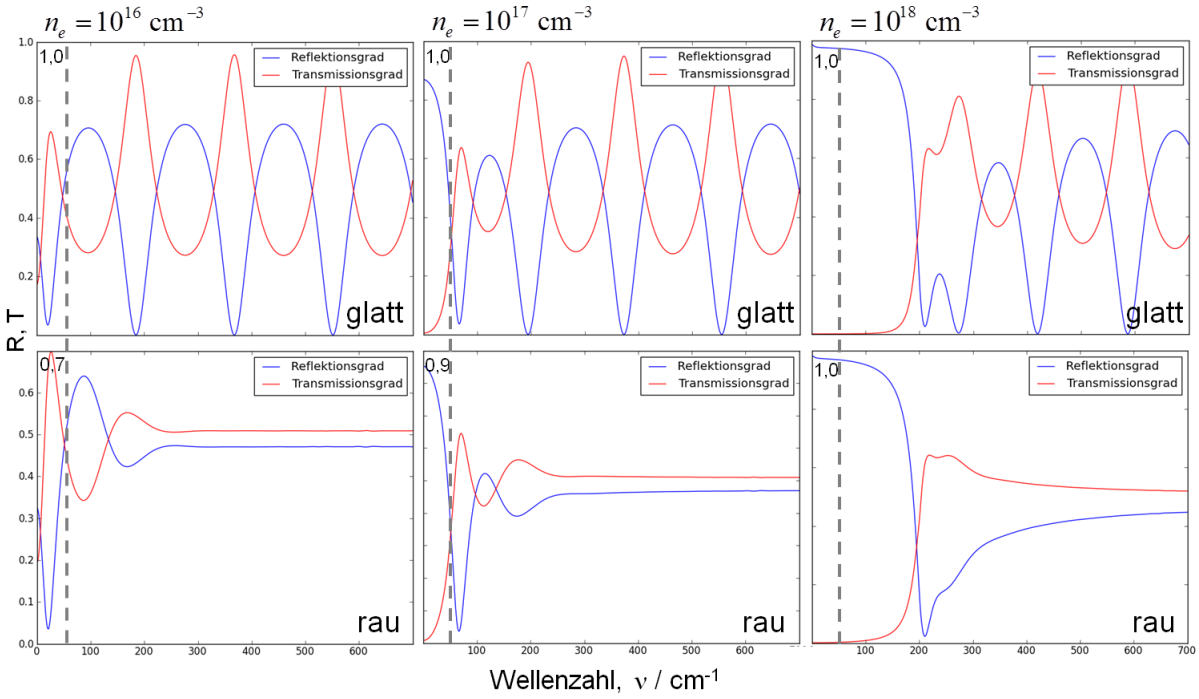


Abb. 93 FIR-Spektroskopie: Abschätzen der Nachweisgrenze anhand drei verschiedener Ladungsträgerkonzentrationen, einmal an $8\ \mu m$ dickem Silizium mit glatter (oben) und $8\ \mu m$ rauer (unter) Oberfläche. Der Einfallswinkel ist bei $\phi = 20\ °$. Die untere spektrale Grenze ($50\ \mu m$) ist mit einer grau gestrichelten Linie hervorgehoben.

Ausgehend von dieser Betrachtung kann die „20x-Folie“ maximal eine Ladungsträgerkonzentration von $n_{el} \leq 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ haben. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 94 zu sehen.

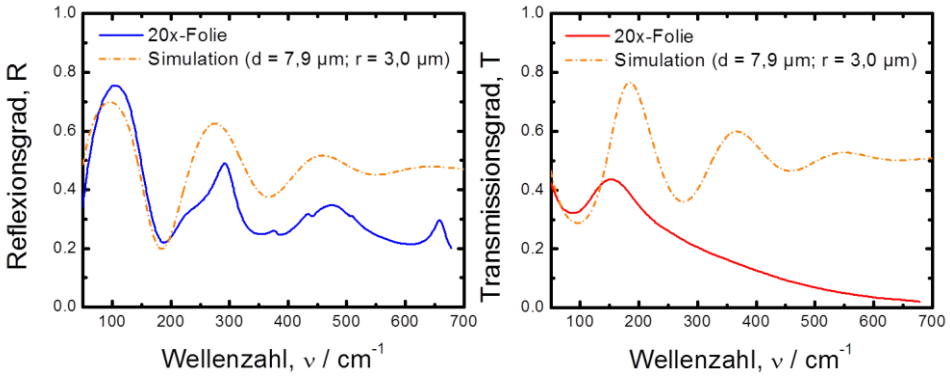


Abb. 94 FIR-Spektroskopie: Simulation der in Reflexion a) und Transmission b) gemessenen Spektren unter Berücksichtigung der Drude-Parameter: $n_{el} = 10^{16}\ \text{cm}^{-3}; \tau = 0{,}6\ \text{ps}$ und der in der Abbildung geschriebenen Dicke d und Rauheit r.

In beiden Graphen aus Abbildung 94 werden die gemessenen FIR-Spektren für höhere Wellenzahlen zu groß modelliert. Die Ursache könnte eine nicht statistische Oberflächenrauheit sein. Das Modell beschreibt in seiner jetzigen Form ausschließlich statistische Rauheit.

Wie bereits erwähnt, wird in der „20x-Folie“ amorphes bis polykristallines Silizium vermutet. Diese Vermutung wird durch TEM- und XRD-Ergebnisse unterstützt. Die folgende Abbildung 95 zeigt die TEM-Ergebnisse in Transmission und Beugung.

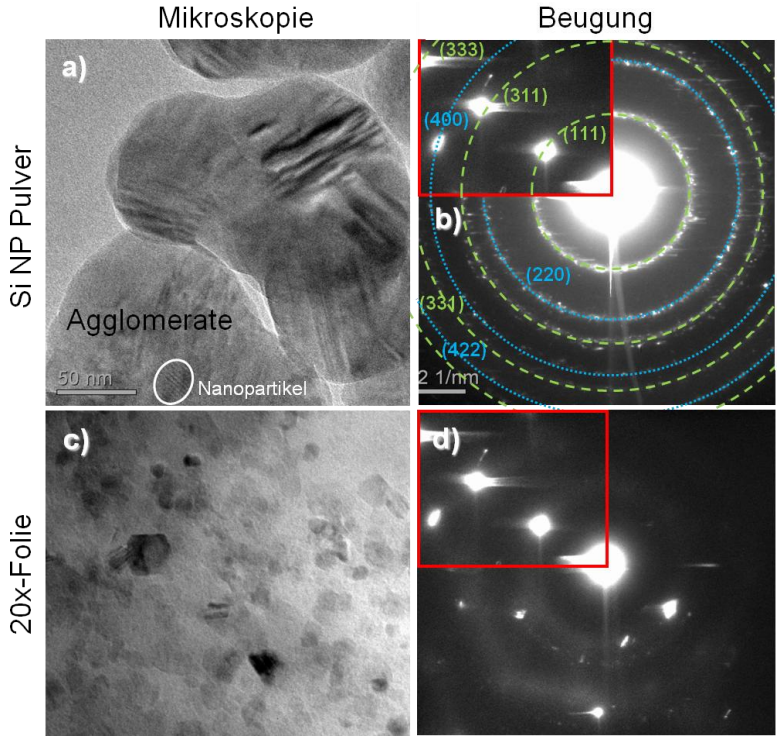


Abb. 95 TEM: Es wurde die Transmission der puren Si NP 8JSSi a) und „20x-Folie“ c) untersucht und die Beugung analysiert b) bzw. d). Der Ausschnitt im roten Rahmen d) wurde zum Vergleich in die obere Darstellung gelegt.

Es werden für die unbehandelten Si NP deutliche Beugungsringe beobachtet. Diese haben ihren Ursprung in den Bragg-Ebenen des Silziums. Die Si NP liegen in Pulverform vor und haben daher keine bevorzugte Orientierung, das führt zum Auftreten vieler Reflexe, welche letztendlich die Beugungsringe bilden. Anhand der Gl. (95) [D35] lassen sich alle diese Ringe den Miller-Indizes ($h\,k\,l$) zuordnen.

$$g_{hkl} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \tag{95}$$

mit $a = 0{,}543\ \mathrm{nm}$ [D36] als Gitterkonstante von Silizium. In Tabelle 35 sind die zugeordneten Beugungsebenen aufgezählt.

Tabelle 35 TEM-Beugung: Zuordnung der Beugungsringe anhand der Bragg-Bedingung.

Radius g_{hkl} der Beugungsringe in nm^{-1}		Gitterebenen, Miller-Indizes (hkl)
exp. (Fehler: ± 0,3)	nach Bragg über Gl. (95)	
3,1	3,19	**(111)**
5,2	5,21	(220)
6,0	6,11	**(311)**
7,4	7,37	**(400)**
7,9	8,02	(331)
9,0	9,02	(422)
9,6	9,57	**(333)** und **(511)**

Die TEM an der „20x-Folie“ zeigt deutlich mehr kristalline Bereiche als das reine Si NP Pulver, auch die Elektronenbeugung zeigt an ausgewählten Stellen scharfe Reflexe, welche eindeutig den Ebenen (111) und (400) (s. Abbildung 95) zugeordnet werden können. Um einen besseren Einblick in die polykristalline Beschaffenheit der „20x-Folie“ zu gewinnen, wird ein vergrößerter Bereich in Abbildung 96 dargestellt.

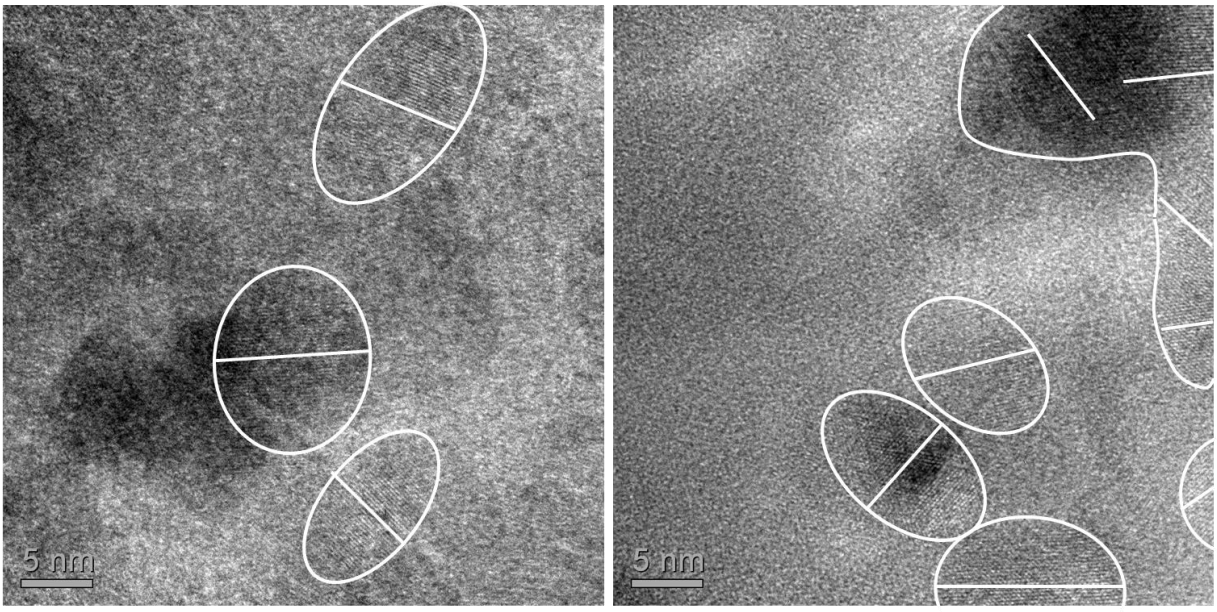


Abb. 96 TEM: Auch ein vergrößerter Bereich der „20x-Folie“ zeigt Si NP eingebettet in eine amorphe Matrix. Weiße Balken in abgegrenzten kristallinen Gebieten zeigen die Orientierung von Kristallebenen.

Infolge dessen wurde an beiden Folien Röntgenbeugung durchgeführt [s. Abbildung 97 a)]. Die Intensität der Reflexe an verschiedenen Gitterebenen hängt von der Kristallorientierung ab. Si-Pulver zeigt gegenüber der Aufbaugeometrie zufällig orientierte Kristallebenen und die relativen Intensitäten $\langle I_{XRD} \rangle$ sind aus Ref. [D37] für die $K_{\alpha 1}$-Reflexe wie in Tabelle 36 bekannt.

Tabelle 36 XRD: Daten von Si-Pulver verglichen mit experimentellen Werten.

Normierte Intensität der Beugungsreflexe				$K_{\alpha 1}$-Position*		Ebene
I_{XRD} / %			$\langle I_{XRD} \rangle$ / %	2θ / °		(hkl)
gesprüht	30x-Folie	20x-Folie	Ref. [D37]	exp.	Ref. [D37]	
100 ± 4	100,0 ± 1,0	100,0 ± 0,7	100	28,47	28,4422	(111)
45 ± 3	30,7 ± 0,7	18,7 ± 0,5	55	47,32	47,3023	(220)
29 ± 2	13,6 ± 0,6	20,8 ± 0,4	30	56,15	56,1205	(311)
5 ± 2	2,9 ± 0,4	3,9 ± 0,3	6	69,15	69,1301	(400)
8 ± 2	3,5 ± 0,4	5,2 ± 0,3	11	76,39	76,3772	(331)
6 ± 2	4,5 ± 0,4	4,0 ± 0,3	12	88,05	88,0261	(422)
5 ± 2	3,5 ± 0,4	2,7 ± 0,3	6	95,95	94,9477	(333) und (511)

*Der zufällige Fehler der $K_{\alpha 1}$-Position beträgt ± 0,02 °.

Die relative Differenz zwischen experimentellen und Literaturwerten ist in Abbildung 97 b) ebenfalls dargestellt.

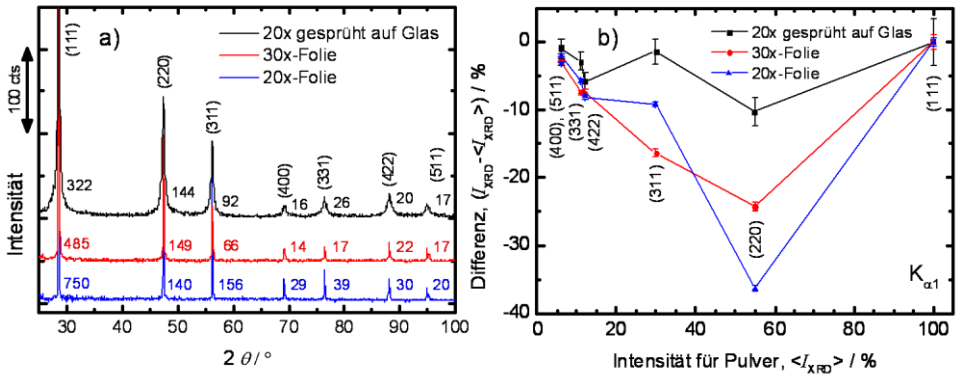


Abb. 97 XRD: Beugungsreflexe über $2\theta \in (0°;100°)$ einer gesprühten Schicht und zweier Folien a) und relative Intensitätsänderung nach der FLA-Behandlung b).

Es wird aus Abbildung 97 deutlich, dass das Aufschmelzen und das Rekristallisieren aufgrund der FLA-Behandlung die Tendenz hin zu einer (111)-orientierten Oberfläche der Folien hat. Die (111)-Oberfläche gilt als die mit geringster Oberflächenenergie und wird daher auch bevorzugt ausgebildet. Selbiger Trend ist auch in Abbildung 95 zu erkennen.

Es zeigen sich also auch in den XRD-Messungen kristalline Eigenschaften. Die Reflexbreite wird gefittet (s. Abbildung 98) und nach *Scherrer* mithilfe von Gl. (57) bezüglich der Kristallgröße ausgewertet. Als Grundlage dient ein Voigt-Fit der Beugungsreflexe, sodass die spektrale Linienbreite der $K_{\alpha 1}$-Quelle (Cu) aus Abbildung 99 berücksichtigt wurde.

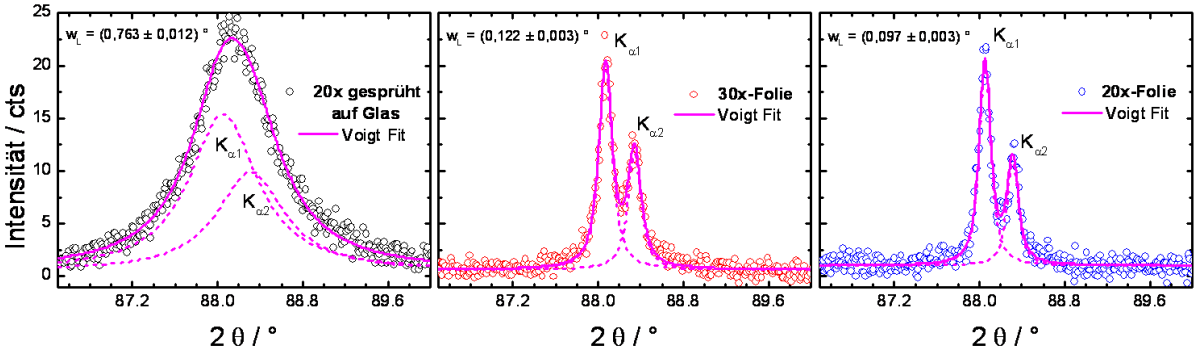


Abb. 98 XRD: Gefittete Lorentz-Breite w_L der Beugungsreflexe unter Berücksichtigung der Auflösungsgrenze von $w_G = (0{,}0651 \pm 0{,}0007)°$.

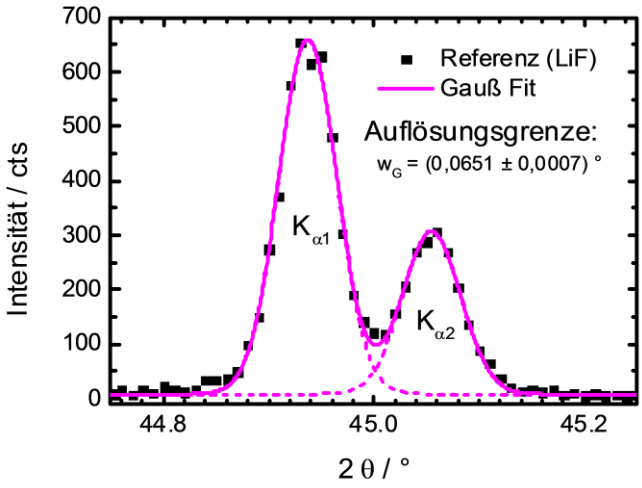


Abb. 99 XRD: Auflösungsgrenze gemessen an einem LiF-Einkristall.

Die Scherrer-Gleichung ist aufgrund der Auflösungsgrenze von oben mit $L < 120{,}7\ \mathrm{nm}$ beschränkt. Diese Abschätzung nimmt $K = 0{,}89$ und $\cos(\theta) = 1$ als Grenzen an, sodass unter Verwendung von $w_L = w_G$ die Größe L minimal wird.

Die Auswertung der Fits aus Abbildung 98 liefert für die 20x gesprühte Schicht eine mittlere Kristallgröße von $L_{20x}^{sprayed} = (14{,}5 \pm 0{,}3)\mathrm{nm}$. Das entspricht der Größenordnung des Durchmessers der Si NP als Ausgangssubstanz, welcher vom Hersteller (JSSi) mit $8\ \mathrm{nm}$ angegeben wird. In der „20x-Folie“ wurden hingegen $L_{20x}^{FLA} = (114{,}2 \pm 3{,}4)\mathrm{nm}$ große Kristallite nachgewiesen. Das bedeutet, die FLA-Behandlung ermöglicht das Verschmelzen der Si NP hin zu deutlich größeren Kristallen. Eine amorphe Phase kann jedoch auch hier nicht ausgeschlossen werden, da diese in einer XRD-Messung nur einen vernachlässigbaren Anteil an der Intensität der Beugungsreflexe hat. Anhand der „30x-Folie“ wird ersichtlich, wieso die kombinatorische Interpretation von SEM- mit XRD-Ergebnissen von entscheidender Bedeutung ist, denn die hier errechnete Partikelgröße von $L_{20x}^{sprayed} = (90{,}5 \pm 2{,}5)\mathrm{nm}$ bestimmt sich durch eine Mischung aus kleinen ($L_{20x}^{sprayed}$) und großen L_{20x}^{FLA} Kristallen. Die Scherrer-Gleichung ist für die XRD-Ergebnisse der „30x-Folie“ demnach nur bedingt anwendbar, wenn eine Größenverteilung bekannt ist.

Beiden Siliziumfolien wurden elektrisch charakterisiert, um in erster Linie den spezifischen elektrischen Widerstand zu ermitteln. Dabei wurde zunächst eine Kontaktierung mit Stromfluss senkrecht zur Probenoberfläche versucht. Dies gelang nur für die „30x-Folie“, da die „20x-Folie“ leicht zerbricht und somit äußerst schwierig zu handhaben ist – es kam zu einer Durchkontaktierung beim Aufbringen der Silberkontaktes. Die folgende Abbildung 100 zeigt das Ergebnis einer I-U-Kennlinie neben der skizzierten Messstruktur bzw. des Messaufbaus.

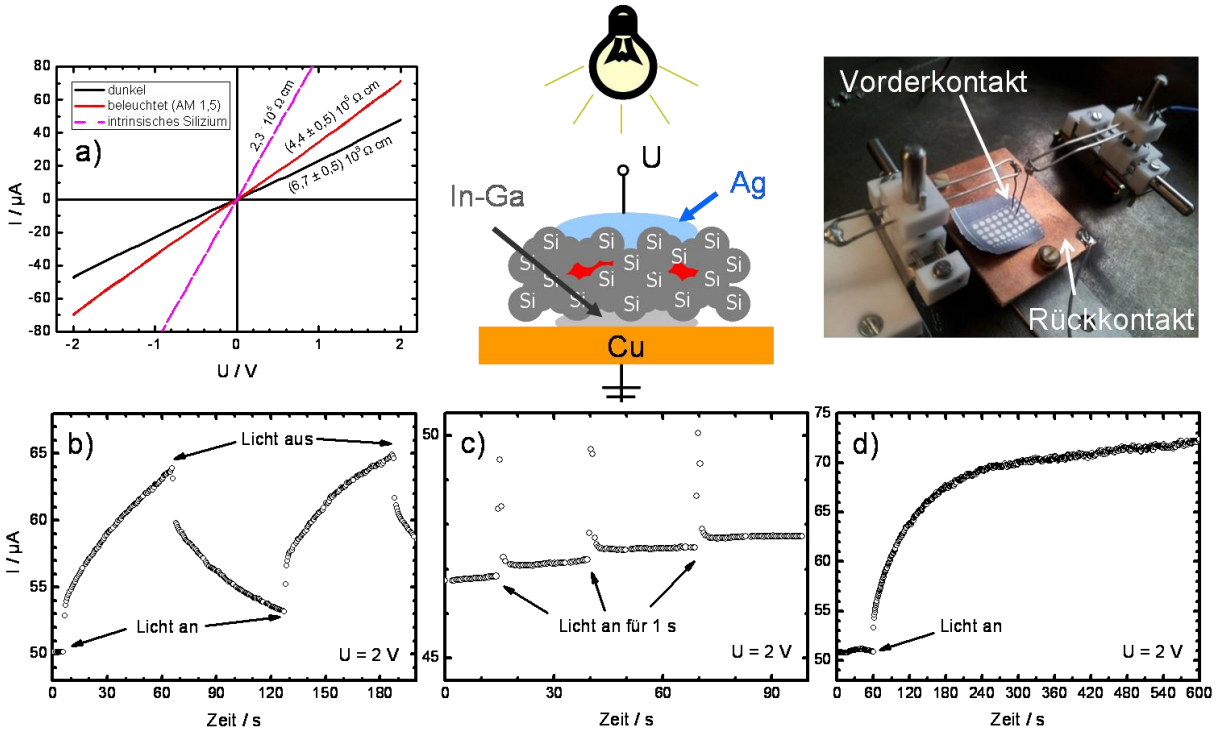


Abb. 100 I-U-Kennlinie: Ohmsche Charakteristik der „30x-Folie“ a) und rechts daneben die Messstruktur. Es wurde bei Beleuchtung mit $AM = 1{,}5$ eindeutig ein Photoeffekt nachgewiesen c). Auf einer längeren Zeitskale zeichnen sich kapazitive Eigenschaften ab b), d).

In Abbildung 100 b) sind zwei Prozesse zu erkennen, welche auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Diese beiden Prozesse können durch Variation der Beleuchtungsdauer von einander eindeutig unterschieden werden [s. Abbildung 100 c) und d)]. Der schnelle Prozess ist der eigentliche Photoeffekt und der langsame deutet auf Kapazitäten hin, welche vermutlich, wie in Abschnitt 5.4.2 ebenfalls ermittelt, auf unverschmolzene Si NP zurückzuführen sind. Die Ladungen werden dabei an den Grenzflächen zwischen benachbarten Si NP gefangen. Der hier angegebene spezifische Widerstand von $\rho_{el,\perp}^{30x} = (6{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^5\ \Omega\mathrm{cm}$ ist senkrecht zur Probenoberfläche gemessen und damit noch relativ hoch. Der zur Probenoberfläche parallele spezifische Widerstand sollte deutlich geringer sein.

Zur Messung des parallelen spezifischen Widerstandes wurden 4-Punkt-Messungen wie in Abbildung 101 gezeigt durchgeführt.

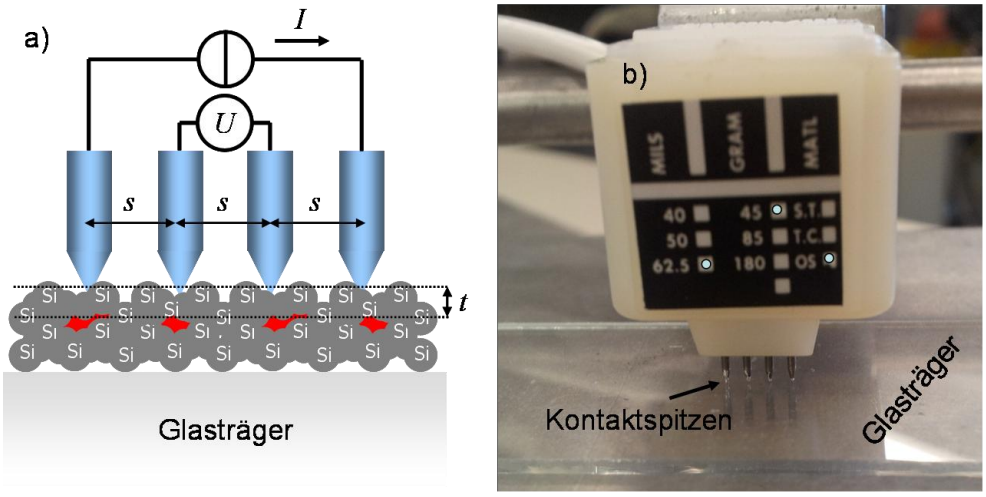


Abb. 101 4-Punkt-Messung: Verwendete Messgeometrie a) und Messkopf b). Die Geometrie ist durch $s = 62{,}5\ \text{mil} \cong 1{,}59\ \text{mm}$ und $t_{20x} = (8 \pm 2)\ \mu\text{m}$ bzw. $t_{30x} = (4 \pm 1)\ \mu\text{m}$ gegeben.

Für die Größe t wurde jeweils die aus Abbildung 87 erkennbare Dicke der verschmolzenen Schicht angenommen, da dieser Bereich den größten Beitrag zum Stromfluss haben sollte. Parallele Ströme durch die unverschmolzenen Si NP im Fall der „30x-Folie“ sind wahrscheinlich zu vernachlässigen, da diese um ein bis zwei Dekaden kleiner sind (s. Abbildung 72). Es wurden dabei die Widerstände in Tabelle 37 bei vorgegebener Geometrie ermittelt.

Tabelle 37 4-Punkt-Messung. Bestimmte elektrische Widerstände beider Folien.

Probe	$R = U/I$ (Fehler: $\pm 1{,}5\ \text{k}\Omega$)	$\rho_{el,\parallel}$
20x-Folie	$6{,}5\ \text{k}\Omega$	$(18 \pm 4)\ \Omega\text{cm}$
30x-Folie (Vorderseite)	$32{,}0\ \text{k}\Omega$	$(38 \pm 2)\ \Omega\text{cm}$
30x-Folie (Rückseite)	$14{,}5\ \text{k}\Omega$	$(17 \pm 2)\ \Omega\text{cm}$

Aufgrund sehr dünner Proben mit begrenztem Durchmesser ($\varnothing \approx 10\ \text{mm}$ bzw. $15\ \text{mm}$) wurde für die Korrekturfaktoren $f_1 = 1$ und $f_2^{20x} = 0{,}75$ bzw. $f_2^{30x} = 0{,}65$ in Gl. (96) gesetzt.

$$\rho_{el,\parallel} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot t \cdot R \cdot f_1 \cdot f_2 \qquad \text{nach Ref. [D38, D39]} \tag{96}$$

Die Folien zeigen also einen spezifischen Widerstand von $\rho_{el,\parallel} \approx 25\ \Omega\text{cm}$. Das ist deutlich kleiner als bekannte Werte von kristallinem intrinsischen Silizium ($\rho_{el}^{c-Si} = (0{,}64...2{,}30) \cdot 10^5\ \Omega\text{cm}$, Ref. [D40, D41]). Wegen vieler Korngrenzen sollte polykristallines Silizium bei gleicher Ladungsträgerkonzentration einen größeren ohmschen Widerstand als kristallines Silizium aufweisen. Dieser ist zudem abhängig von der Größe der Kristallite. Man kann also vermuten, dass bereits eine aktive Dotierung vorhanden ist, welche jedoch unterhalb der Nachweisgrenze im Ferninfraroten liegt. Die Literatur zeigt den Zusammenhang zwischen Dotierkonzentration N_{dope} und spezifischem Widerstand ρ_{el}. Anhand des beobachteten Widerstandes ($\rho_{el,\parallel}$) wird für $\rho_{el} \approx 10^1\ \Omega\text{cm}$ Folgendes abgelesen:

$$\left.\begin{array}{ll} 20\ \text{nm} & \rightarrow N_{dope} \approx 5 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3} \\ 122\ \text{nm} & \rightarrow N_{dope} \approx 5 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3} \end{array}\right\}$$ aus Ref. [D42]

und

$$\left.\begin{array}{ll} 20\ \text{nm} & \rightarrow N_{dope} \approx 10^{18}\ \text{cm}^{-3} \\ 120\ \text{nm} & \rightarrow N_{dope} \approx 10^{17}\ \text{cm}^{-3} \end{array}\right\}$$ aus Ref. [D43]

Die Konzentration aktiver Ladungsträger wird in der Realität mit $n_{el} = \left(10^{13}...10^{14}\right)\text{cm}^{-3}$ geringer als die Dotierkonzentration $N_{dope} = \left(10^{17}...10^{18}\right)\text{cm}^{-3}$ sein, da nicht alle Fremdatome in einer koordinierten Bindung vorliegen [D44]. Es lässt sich für die Folien ein möglicher Bereich für Ladungsträgerkonzentration mit $n_{el} = \left(10^{13}...10^{16}\right)\text{cm}^{-3}$ abschätzen, wobei die untere Grenze durch Ergebnisse der 4-Punkt-Messung und die obere Grenze durch Resultate die FIR-Spektroskopie abgeschätzt wird. Im Vergleich hat intrinsisches Silizium bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration von $n_{i-Si}\left(300\ \text{K}\right) = 9.65 \cdot 10^{9}\ \text{cm}^{-3}$ [D45]. Die experimentell etwas höher ermittelte Wert kann auf mögliche Verunreinigungen während des Herstellungsprozesses oder eine bereits vorhandene Dotierung der verwendeten Si NP (JSSi Ø 8 nm) zurückgeführt werden.

5.5 Realisierung von Diodenstrukturen

Da der Photoeffekt bereits beobachtet wurde (s. Abbildung 100), bedarf es nun einer sinnvollen Struktur, um diesen Strom in einer Photodiode nutzbar zu machen. Für diesen Zweck wurde beispielsweise eine Schicht des „*Benchmark*"-Lacks auf mit HF passivierte Siliziumsubstrate der Orientierung (100) unterschiedlichen Typs gesprüht und anschließend einmal einer FLA unterzogen (d.h. in der üblichen Notation: „1-1"). Als Vorderkontakt diente Silber. Die Idee ist eine Schottky-Diode mit dem Silizium auszubilden. Der Si-Film soll dabei als Absorberschicht an der Grenzfläche fungieren, sodass eine modifizierte Schottky-Diode entsteht. Die Abbildung 102 zeigt die auf diese Weise hergestellten Proben.

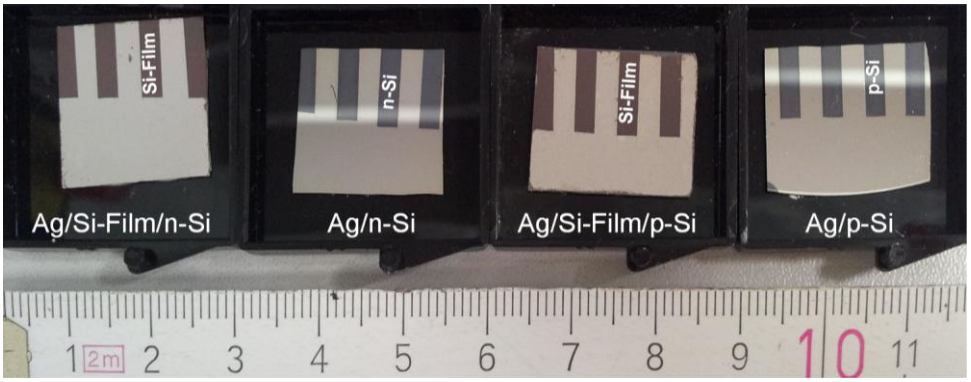


Abb. 102 Durch Spraycoating hergestellte Photodioden. Das Si(100) ist in beiden Fällen mit etwa $10\ \Omega\text{cm}$ und einer Waferdicke von $525\ \mu\text{m}$ angeben. Die Skala ist in Zentimetereinteilung.

Der Rückkontakt der Proben wurde über eine flüssige InGa-Legierung bereitgestellt. Die elektrischen Kennlinien in Abbildung 103 wurden im Dunkeln und unter Beleuchtung mit dem Solarsimulator ($AM = 1{,}5$) aufgenommen.

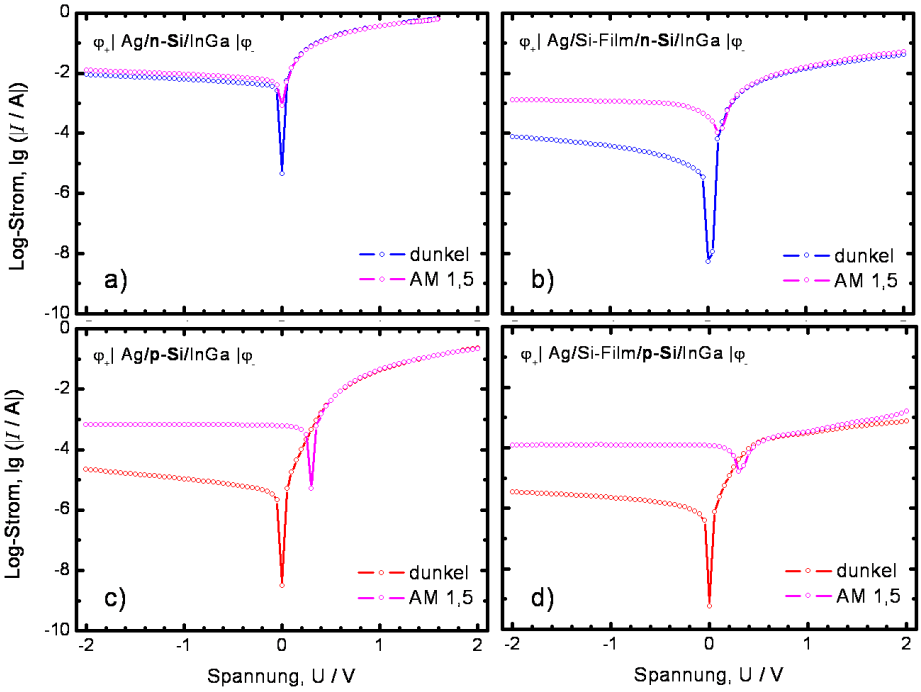


Abb. 103 I-U-Kennlinien: Dargestellt ist der komplette aufgenommene Messbereich gesprühter Photodioden in b) und d) verglichen mit den Referenzstrukturen in a) und c).

In der obigen Abbildung 103 zeigen sich für alle Proben Schottky-Charakteristika. Bei Beleuchtung der Proben (magentafarbene Kurven) zeigt sich eine Verschiebung des Minimums in der logarithmischen Darstellung; das ist die Lehrlaufspannung U_{OC} einer Photodiode. Außerdem ändert sich der Strom in Sperrrichtung (für $U < 0$) hin zu größeren Beträgen; das entspricht dem Kurzschlussstrom I_{SC} einer Photodiode.

Um einen tieferen Einblick für eine quantitative Auswertung zu bekommen, wurden der Bereich kleiner Spannungen und Ströme in Abbildung 104 vergrößert auf einer linearen Achsenskalierung abgetragen.

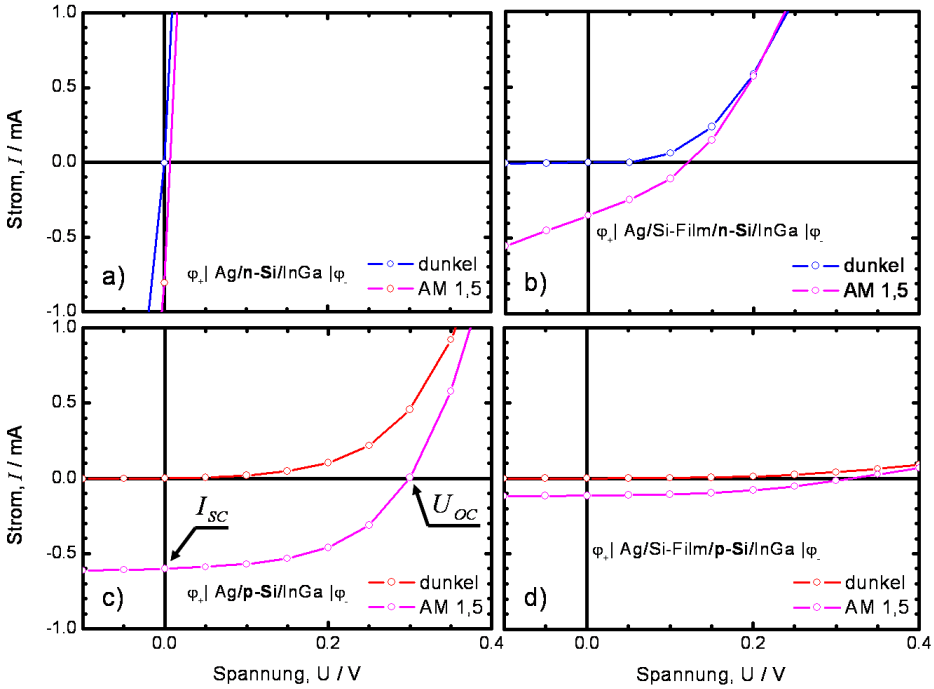


Abb. 104 I-U-Kennlinie: Dargestellt ist der vergrößerte Bereich um den Koordinatenursprung gesprühter Photodioden in b) und d) verglichen mit den Referenzstrukturen in a) und c).

Referenzproben (Ag/x-Si/InGa):

Wird das n-leitende Substrat für die Referenzprobe [s. Abbildung 104 a)] eingesetzt, so zeigt sich der geringste Einfluss durch Beleuchtung. Die Kennlinie im Fall des p-leitende Substrat [Abbildung 104 c)] zeigt hingegen einen deutlichen Effekt:

Tabelle 38 U-I-Kennlinie: Charakteristische Werte der Referenzproben.

x-Si	I_{SC}/mA	U_{OC}/mV	$P_{max}/\mu\mathrm{W}$	$FF/\%$	A_{Ph}/mm^2	$\eta_{Ph}/\%$
p	0,6 ± 0,1	300 ± 10	96 ± 4	53 ± 13	68 ± 3	0,15 ± 0,02
n	0,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	1,1 ± 0,3	25 ± 13	65 ± 3	0,002 ± 0,001

Auswertung nach Gl. (16) bis (18).

Teststrukturen (Ag/Si-Film/x-Si/inGa):

Die beiden Teststrukturen zeigen unabhängig vom Substrat ähnliche Reaktion auf die Beleuchtung [s. Abbildung 104 b), d)]. Die für Photodioden charakteristischen Werte U_{OC} und I_{SC} liegen für beide Proben in vergleichbarer Größenordnung:

Tabelle 39 U-I-Kennlinie: Charakteristische Werte der Teststrukturen.

x-Si	I_{SC}/mA	U_{OC}/mV	$P_{max}/\mu\mathrm{W}$	$FF/\%$	A_{Ph}/mm^2	$\eta_{Ph}/\%$
p	0,10 ± 0,02	320 ± 11	17 ± 1	53 ± 15	76 ± 3	0,024 ± 0,003
n	0,35 ± 0,05	125 ± 4	13 ± 2	30 ± 10	72 ± 3	0,019 ± 0,004

Auswertung nach Gl. (16) bis (18).

Der Füllfaktor FF sowie der Wirkungsgrad η_{Ph} sind als dimensionslose Größen ausschlaggebend für den Vergleich mit den beiden Referenzproben. Es ist deutlich zu sehen, dass beide Teststrukturen Wirkungsgrade in derselben Größenordnung zeigen. Außerdem ist im Fall des n-leitenden Substrates sogar eine Erhöhung von FF und η_{Ph} zu verzeichnen. Dieser Fall soll nun näher betrachtet werden:

Obwohl für die Referenzprobe in Abbildung 103 a) eine deutliche Diodencharakteristik gemessen wird, tritt bei Beleuchtung nur ein fast unmerklicher Photostrom auf. Die Ursache dafür wird wie folgt begründet. Das Substrat wurde vor der Kontaktierung mit InGa an der Rückseite nicht noch einmal mit HF geätzt. Es ist demnach eine dünne Oxidschicht als Barriere vorhanden. Das führt zu einer rückseitigen Diode, welche während der Messung im Schatten der Probe liegt und nicht beleuchtet wird. Um diese These abzusichern, wurde eine Referenzmessung mit InGa auf den jeweiligen Si-Substraten wie in Abbildung 105 durchgeführt.

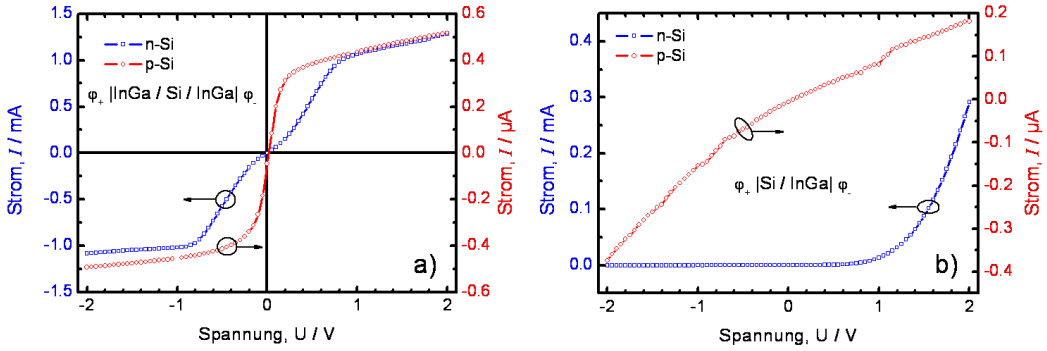


Abb. 105 I-U-Kennlinie: InGa bildet eine Schottky-Barriere auf natürlich oxidiertem Silizium aus. Messungen zwischen zwei InGa-Kontakten an der Oberfläche a) und von Vorder- zu Rückseite b).

Der Strom in Abbildung 105 b) wird um ein vielfaches kleiner gemessen, da die Messspitze (Ag) eine wesentlich kleinere Kontaktfläche als ein InGa-Kontakt bietet.

Auch wenn Silber auf n-Si keine deutliche Photodiode an der Oberfläche ausbildet [s. Abbildung 103 a)], so entsteht eine merkliche Photodiode nach Aufbringen des Si-Films [s. Abbildung 103 b)]. Möglicherweise bestehen die Si NP (JSSi) also aus p-leitendem Silizium und führen daher zur Ausbildung einer pn-Diode an der beleuchteten Vorderseite. Im Fall des p-Si-Substrates scheint der Si-Film lediglich die Beleuchtung der zwischen Silber und p-Si entstandenen Schottky-Barriere abzuschatten. Das führt zu einer Erniedrigung des Wirkungsgrades bei fast gleich bleibendem Füllfaktor.

Es besteht immer noch die Aufgabe möglichst dünne und geschlossene Schichten zu erzeugen, um bei geringer Absorption einen Kurzschluss zwischen Vorderkontakt und Substrat auszuschließen. Bisweilen haben die gesprühten Strukturen noch relativ raue Oberflächen was die Erfüllung eben dieser Aufgabe behindert. Erzeugte Silizium-Folien (s. Abschnitt 5.4.3) weisen jedoch bereits auf die Möglichkeit der Erzeugung von geschlossenen Schichten mit Dicken von einigen Mikrometern hin.

6 Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit der Erzeugung von dünnen Siliziumschichten auf Basis einer Ultraschallsprühtechnik und einer darauf folgenden Blitzlampenbehandlung (engl. FLA für „*Flash Lamp Annealing*“) untersucht. Die Kombination von Informationen, gewonnen aus spektroskopischen und Bild gebenden Methoden, ermöglichte die Ermittlung wesentlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften der hergestellten Strukturen.

Erste Untersuchungen zeigen zunächst unterschiedliches Verhalten der Si NP in einem Dispersionsmedium. Dieses Verhalten wird bestimmt durch drei wesentliche Kriterien: 1) polare Wechselwirkung des eingesetzten Medium mit den jeweiligen Si NP, 2) elektrostatische Wechselwirkung der Partikel untereinander und 3) der Oberflächenstruktur (z.B. Rauheit bzw. Porosität) der Si NP.

Anhand der Infrarotspektroskopie konnte festgestellt werden, dass die Si NP deutlich unterschiedliche Oberflächenoxidation aufweisen. Einige zeigen fast ausschließlich Oberflächenoxid und andere sind nahezu vollständig mit Wasserstoff passiviert. Das oberflächliche Oxid kann erfolgreich durch Ätzen mit Flusssäure vermindert werden und es stellt sich eine mit Wasserstoff besetzte und damit passivierte Oberfläche ein. Diese ist unter normalen atmosphärischen Bedingungen nach etwa 60 Minuten wieder mit Sauerstoff terminiert. Es wird jedoch geraten anschließende Verarbeitungsschritte innerhalb von 30 Minuten durchzuführen. Insbesondere kleinere Si NP (Ø < 10 nm) zeigten in der Dispersion eine Agglomeration zu größeren Objekten, was auf eine elektrostatische Wechselwirkung der Partikel untereinander schließen lässt.

Die spektroskopische Ellipsometrie kann prinzipiell als Methode zur in-line-Überwachung einer homogenen Sprühbeschichtung von Si NP eingesetzt werden. Es zeigte sich jedoch aufgrund einer hohen Oberflächenrauheit der Schichten ein Verminderung der gemessenen Intensität (d.h. Streuung). Die AFM-Bilder zeigen eine RMS-Rauheit zwischen 50 und 100 nm und deuten auf einen Beschichtungsprozess nach *Stranski* und *Krastanov* hin.

Das FLA wurde als Methode zur thermischen Behandlung eingesetzt. Die Methode ermöglicht das Verschmelzen gesprühter Si NP zu größeren tropenartigen Strukturen (siehe Ergebnisse aus der SEM). Die Auswertung der Raman-Spektren zeigt in diesem Zusammenhang einen Trend von nanokristallinem Silizium zu Silizium größerer Kristallite. Je schwächer die Si NP oxidiert sind, desto erfolgreicher ist das FLA.

Aus einer Vielzahl in dieser Arbeit charakterisierter Silane wurde ein interessanter Kandidat („2-NMP“: Di-Methylpyrrolsilan) ausgewählt. Es stellte sich jedoch kein Erfolg versprechendes Ergebnis bei alleiniger Verwendung dieses Organosiliziums als Silizium-Precursor heraus. Dasselbe gilt für die Verwendung von Dispersionen reiner Si NP. Daher steht eine Mischung von Si NP mit Organosilizium im Vordergrund des Interesses. Letztendlich führte der Einsatz einer Mischung aus Si NP mit „2-NMP“ und Derivaten des Methoxysilans zu viel versprechenden Ergebnissen.

Anhand dieser Mischung konnte der Einfluss zahlreicher Parameter (Energiedichte, Pulsdauer, Druck, Temperatur etc.) des gesamten Fertigungsprozesses analysiert und physikalisch erklärt werden. Größere Energiedichten (bei gleicher Pulsdauer) lassen die Si NP zu größeren Objekten verschmelzen. Eine längere Pulsdauer (bei gleicher

Energiedichte) der FLA lässt den Blitz tiefer in die Schicht eindringen und das Substrat wird schließlich im SEM sichtbar, da nahezu alle Si NP miteinander verschmelzen und die Oberfläche entnetzen. Eine erhöhte Substrattemperatur ($\vartheta_{sub} = 550\,°\mathrm{C}$) während der FLA führt zu einem Ausgasen der organischen Reste und daher einer Verminderung des Kohlenstoffgehalts der Schichten (RT: $C \approx 25\,\%$ und $550\,°\mathrm{C}$: $C \approx 5\,\%$). Findet die FLA-Behandlung mit der Probe im Vakuum ($p = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mbar}$) statt, so werden tendenziell größere verschmolzene Objekte beobachtet. Dies kann zum Ablösen der Schicht vom Substrat führen.

Einige Siliziumschichten haben sich nach dem FLA tatsächlich vom verwendeten Molybdänsubstrat abgelöst. Ein zweiter Blitz von der Rückseite unter gleichen Bedingungen ermöglicht die Erzeugung dünner polykristalliner Silizium-Folien (siehe Ergebnisse aus XRD und TEM). Anhand der Infrarotspektroskopie im Ferninfraroten bzw. der elektrischen Vierpunktmessungen lassen sich obere und untere Grenzen für die Konzentration freier Ladungsträger [$n_{el} = \left(10^{13}...10^{16}\right)\mathrm{cm}^{-3}$] abschätzen, wobei der Schwerpunkt bei kleineren Konzentration liegt. Außerdem ließ sich anhand dieser Folien ein Maß für die Schichtdicke unter den verwendeten Parametern abschätzen [Bsp.: nach dem Sprühen gilt $1\,SZ \mathrel{\widehat{=}} (1{,}9 \pm 0{,}2)\,\mu\mathrm{m}$ und nach dem FLA gilt $1\,SZ \mathrel{\widehat{=}} (0{,}4 \pm 0{,}1)\,\mu\mathrm{m}$].

Am Ende der Arbeit konnten erste Strukturen einer Photodiode präpariert werden. Obwohl in einem Beispiel ein positiver Einfluss der Silizium-Schicht auf den Wirkungsgrad beobachtet werden konnte, ist dieser immer noch unterhalb der 1%-Grenze. Dieser Ansatz sollte in fortlaufenden Experimenten weiter verfolgt werden. Ein alternatives bzw. paralleles Anwendungsgebiet verweist auf die Entwicklung von Silizium-Kathode in Li-Ionen Akkus [Z1-Z4]. Insbesondere die Silizium-Folien könnten an dieser Stelle ihren Einsatz finden.

Literaturverzeichnis

[E1] H. Hertz: „*Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung.*“ Ann. Phys. **267** (8), 983-1000 (1887).

[E2] A. Einstein: „*Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*.“ Ann. Phy. **322**, (6), 1905, p. 132–148 (1905)

[E3] National Renewable Energy Laboratory - Research National Center for Photovoltaics: http://www.nrel.gov/ncpv/ (2013/06/25).

[E4] Solar Server - PVX spot market price index solar PV modules: http://www.solarserver.com/service/pvx-spot-market-price-index-solar-pv-modules.html (2013/06/25).

[E5] IFM - Drahtsäge zum Schneiden von Siliziumwafer: http://www.ifm.com/ifmde/web/news_080703.htm (2013/06/25).

[E6] All-Electronics - Liftoff-Technik für dünnste Silizium-Wafer: http://www.all-electronics.de/texte/anzeigen/6324/Ultraduenn (2013/06/25).

[E7] J.-T. Leu, L.-J. Chen, and L.-R. Lu, Solid State Electron. **25** (7), 559-563 (1982).

[E8] B. Pécz , L. Dobos, D. Panknin, W. Skorupa, C. Lioutas, and N. Vouroutzis, Appl. Surf. Sci. **242**, 185–191 (2005).

[E9] R. A. McMahon, M. P. Smith, K. A. Seffen, M. Voelskow, W. Anwand, and W. Skorupa, Vacuum **81**, 1301–1305 (2007).

[E10] D.-H. Kim, B.-K. Kim, H. J. Kim, S. Park, Thin Solid Films **520**, 6581–6588 (2012).

[G1] W. Schottky, Naturwissenschaften **26**, 843 (1938).

[G2] S. S. Li: „*Semiconductor Physical Electronics*“, (Plenum Press, New York, 1993).

[G3] S. M. Sze and K. K. Ng: „*Physics of Semiconductur Devices 3rd ed.*“, (Wiley, Hoboken, New Jersey, 2007) p. 83, p. 98, 134-139, 146-169, 176-178, 722-725, 733.

[G4] E. H. Rhoderick and R. H. William: „*Metal-semiconductor contacts 2nd ed.*“ (Clarendon Press, Oxford, 1988) p.118.

[G5] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, M. A. Green, J. Zhao, and A. Schenk: „*Interpretation of the Commonly Observed I-V Characteristics of c-Si Cells Having Ideality Factor Larger Than Two*”, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), 4th IEEE, Hawaii, 879-884.

[G6] S. J. Polly, M. L. Harris, Z. Bittner, C. R. Plourde, C. G. Bailey, D.V. Forbes, and S. M. Hubbard: "*Effect of Cell Size on GaAs Concentrators with InAs Quantum Dots*", Conference Record of the 2010 IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 002057-002061.

[G7] C.-X. Wang, G.-W. Yang, H.-W. Liu, Y.-H. Han, and J.-F. Luo, Appl. Phys. Lett. **84** (13), 2427-2429 (2004).

[G8] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, and M. Werner, Prog. Photovolt: Res. Appl. **12**, 529-538 (2004).

[G9] S. M. Sze, C. R. Crowell, and D. Kahng, J. Appl. Phys. **35** (8), 2534-2536 (1964).

[G10] B. R. Pruniaux and A. C. Adams, J. Appl. Phys. **43** (4), 1980-1982 (1972).

[G11] J. H. Lambert: „*Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*.“, (Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Leipzig, 1760).

[G12] A. Beer: „*Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten.“*, Ann. Phys. und Chem. **86**, 78–88 (1852).

[G13] A. B. Meinel and M. P. Meinel: “*Applied Solar Energy: An Introduction*”, (Addison Wesley, New York, 1976) p. 651.

[G14] M. Bär, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, O. Fuchs, M. Blum, W. Yang, J. D. Denlinger, W. N. Shafarman, and C. Heske, App. Phys. Lett. **93**, 244103 (2008).

[G15] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Ba¨tzner, F.-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, Prog. Photovolt: Res. Appl. **12**, 93-111 (2004).

[G16] C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, Thin Solid Films **361-362**, 520-526 (2000).

[G17] National Renewable Energy Laboratory - Research Cell Efficiency Records: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (2012/12/19).

[G18] Civic Solar - Thin Film vs. Crystalline Silicon PV Modules: http://www.civicsolar.com/resource/thin-film-vs-crystalline-silicon-pv-modules (2012/12/11).

[G19] T. Minami, Semicond. Sci. Technol. **20**, S35-S44 (2005).

[G20] H.-M. Xiong, D.-P. Liu, Y.-Y. Xia, and J.-S. Chen, Chem. Mater. **17**, 3062-3064 (2005).

[G21] H.-M. Xiong, J. Mater. Chem. **20**, 4251-4262 (2010).

[G22] J. Kawakita, H. Katanoda, M. Watanabe, K. Yokoyama, and S. Kuroda, Surf. Coat. Tech. **202**, 4369-4373 (2008).

[G23] P. Fauchais, A. Vardelle, and B. Dussoubs, J. Therm. Spray Techn. **10** (1), 44-66 (2001).

[G24] R. C. Dykhuizen and M. F. Smith, J. Therm. Spray Techn. **7** (2), 205-212 (1998).

[G25] R. W. Engle: „*Ultrasonic Suspension Delivery System*", (Patent US 2012/0241478 A1. 27 Sep. 2012).

[G26] Sono-Tek Corp. - Impact: http://www.sono-tek.com/impact (2012/06/28).

[G27] J. S. Rowlinson: „*Liquids and Liquid Mixtures 1st ed*.“, (Butterworths Scientific Publications, London, 1959).

[G28] G. Douhéret, M. B. Holczer, and R. Peyrelier, J. Chem. Eng. Data **39**, 868-872 (1994).

[G29] J. W. S. Rayleigh: „*The Theory of Sound Vol. II*“, (Dover Publications, New York, 1945), Chap. 20, p. 344.

[G30] R. J. Lang, J. Acoust. Soc. Am. **34** (1), 6-8 (1962).

[G31] R. L. Peskin and R. J. Raco, J. Acoust. Soc. Am. **35** (9), 1378-1381 (1963).

[G32] R. Rajan and A. B. Pandit, Ultrasonics **39**, 235-255 (2001).

[G33] F.-K. Tien and J.-P. Hung: "*Flash Lamp Annealing Device*", (Patent US 2007/0235662 A1. 11 Oct. 2007).

[G34] B. Pécz, L. Dobos, D. Panknin, W. Skorupa, C. Lioutas, N. Vouroutzis, Appl. Surf. Sci. **242**, 185-191 (2005).

[G35] J.-T. Leu, L.-J. Chen, and L.-R. Lu, Solid State Electron. **25** (7), 559-563 (1982).

[G36] H. Wirth, D. Panknin, W. Skorupa, and E. Niemann, Appl. Phys. Lett. **74** (7), 979-981 (1999).

[G37] T. Gebel, M. Voelskow , W. Skorupa, G. Mannino, V. Privitera, F. Priolo, E. Napolitani, A. Carnera, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **186**, 287-291 (2002).

[G38] R. A. McMahon, M. P. Smith, K. A. Seffen, M. Voelskow, W. Anwand, and W. Skorupa, Vacuum **81**, 1301-1305 (2007).

[G39] B. Loisel, B. Guenais, A. Poudoulec, and P. Henoc, Thin Solid Films **117**, 117-123 (1984).

[G40] D.-H. Kim, B.-K. Kim, H. J. Kim, S. Park, Thin Solid Films **520**, 6581-6588 (2012).

[M1] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth: "*Fourier Transfom Infrared Spectroscopy*", (Wiley, New York, 1986).

[M2] A. A. Michelson: "*Experimental determination of the velocity of light*", (U.S. Naval Academy Office, Annapolis, University of Minnesota, 1880).

[M3] Vertex 80v User Manual (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, 2006) p. 30.

[M4] W. Nolting: „*Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik 8th ed.*", (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007), p. 301.

[M5] P. Kubelka and F. Munk, Zeitschrift für technische Physik **12**, 593 (1931).

[M6] M. P. Fuller and P. R. Griffiths, Anal. Chem. **50** (13), 1906-1910 (1978).

[M7] T. Eickhoff, P. Grosse, and W. Theiss, Vib. Spectrosc. **1**, 229-233 (1990).

[M8] P. Y. Yu and M. Cardona: „*Fundamentals of Semiconductors - Physics and Material Properties*", (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005) 243-244.

[M9] J. W. S. Rayleigh: „*On the scattering of light by small particles*", Philos. Mag. **41** (4), 447-454 (1871).

[M10] G. Mie: „*Beiträger zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*", Ann. Phys. **25** (3), 377-445 (1908).

[M11] MiePlot v4.3 - A computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory and the Debye series: http://www.philiplaven.com/mieplot.htm (2013/01/16).

[M12] W. H. Weber and R. Merlin: „*Raman Scattering in Materiel Science*", (Springer, Berlin, Heidelberg, 2000).

[M13] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Phys. Rev. B **43** (9), 7231-7242 (1991).

[M14] G. G. Stokes, Philos. T. Roy. Soc. **142**, 463-562 (1852).

[M15] F. Bernhard: „*Technische Temperaturmessung*", (Springer, Berlin, Heidelberg, 2004) 965-971.

[M16] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown: „*Introductory Raman spectroscopy 2nd ed.*", (Academic Press, Amsterdam, Boston, 2003).

[M17] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, and S. La Rosa, Phys. Rev. B **73**, 033307 (2006).

[M18] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken, J. Appl. Phys. **86** (4), 1921-1924 (1999).

[M19] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, Solid State Commun. **39** (5), 625-629 (1981).

[M20] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739-741 (1986).

[M21] K. Roodenko, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and Y. J. Chabal, Phys. Rev. B **82**, 115210 (2010).

[M22] W. Nolting: „*Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik 8th ed.*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007) p. 301.

[M23] Guide to Using WVASE32: „*Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*”, (J. A. Woollam Co, Inc., Lincoln NE, 2010) ch 2 p 46.

[M24] F. Seidel, M. Fronk, C. Himcinschi, V. Chis, and D. R. T. Zahn, Phys. Status Solidi C **7** (2), 222–226 (2010).

[M25] H. Fujiwara: „*Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*“, (Wiley, New York, 2007) p. 88.

[M26] R. M. Azzam and N. M. Bashara: „*Ellipsometry and Polarized Light*“, (Elsevier, Amsterdam, 1987).

[M27] H. G. Tompkins and E. A. Irene: „*Handbook of Ellipsometry*“, (William Andrew, Inc., Norwich NY, 2005) p. 12, p. 781.

[M28] A. L. Cauchy: „*Mémoire sur la dispersion de la lumière*“, (J. G. Calve, Praque, 1836).

[M29] J. D. E. Mcintyre and D. E. Apsnes, Surf. Sci. **24,** 417-434 (1971).

[M30] W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue: „*Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlung*“, Ann. Phys. **346**, 971-988 (1913).

[M31] W. L. Bragg, Proc. R. Soc. Lond. A **89**, 248-278 (1913).

[M32] C. G. Barkla and M. P. White, Phil. Mag. S. 6 **34** (202), 270-285 (1917.)

[M33] N. W. Ashcroft and N. D. Marmin: „*Solid State Physics*“, (Saunders College Publishing, New York, 1976) ch 4.

[M34] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Gesell. **2**, 98 (1918).

[M35] A. Guinier: „*X-Ray Diffraction in Crystals Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*“, (Dover Publications, New York, 1994) ch 5.

[M36] R. Allmann: „*Röntgenpulverdiffraktometrie Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).

[M37] L. de Broglie - Nobel Price Lecture from 1929: „*The wave nature of the Electron*“: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1929/broglie-lecture.html (2013/01/19).

[M38] L. de Broglie: „*Licht und Materie*“, (H. Goverts Verlag, Hamburg, 1939) p. 163.

[M39] K. Kanaya and S. Okayama, J. Phys. D: Appl. Phys. **5**, 43-58 (1972).

[M40] L. Reimer H. Kohl: „*Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation 1st ed.*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008) 1-2.

[M41] L. Reimer: „*Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis 2nd ed.*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1985) ch. 10.

[M42] D. Sarid and V. Elings, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 431-437 (1991).

[M43] Y. Qi, Surf. Sci. Rep. **66**, 379-393 (2011).

[M44] K. Kneipp, M. Moskiviz, and H. Kneipp: „*Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006) 217-260.

[M45] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, J. Appl. Phys. **68** (3), 1169-1183 (1990).

[M46] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **24**, 668-686 (1929).

[M47] B. Cappella, G. Dietler, Surf. Sci. Rep. **34**, 1-104 (1999).

[M48] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R. G. Winkler, P. Reineker, and O. Marti, Langmuir **13** (17), 4699-4703 (1997).

[X1] Sono-Tek Corp. - ExactaCoat Inert: http://www.sono-tek.com/exactacoat-inert/ (2013/02/05).

[X2] Dresden Thin Film Technology GmbH: http://www.dtf-technology.de/ (2013/02/05).

[X3] Tectra GmbH - Boraelectric heating elements: http://www.tectra.de/heater.htm/ (2013/02/05).

[X4] Horiba Jobin Yvon GmbH - UVISEL-spectroscopic-ellipsometer: http://www.horiba.com/de/scientific/products/ellipsometers/spectroscopic-ellipsometers/uvisel/uvisel-spectroscopic-ellipsometer-from-vuv-to-nir-640/ (2013/02/05)

[X5] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, Phys. Rev. B **36** (9) 4821-4830 (1987).

[X6] Nanostructured and Amorphous Materials, Inc. - Silicon, (Si, 98+%, 30-50 nm): http://www.nanoamor.com/inc/sdetail/5119 (2013/01/23).

[X7] Hartmut Wiggers, Universität Duisburg Essen - Institut für Verbrennung und Gasdynamik: http://www.vug.uni-duisburg.de/~wiggers/Nanopartikel.html (2013/01/23).

[X8] Joint Solar Silicon GmbH - A joint venture of Evonik and SolarWorld: http://www.js-silicon.de (2012/01/23).

[X9] Sigma-Aldrich - Tetramethyl orthosilicate, 98 %: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/218472?lang=de&region=DE (2013/02/05).

[X10] J. Binder: „*Thermolysestudien an perphenylierten Cyclosilanen*“, (Masterarbeit, TU Graz, Österreich, 2009) p. 32-34, 53.

[X11] A. R. Stegner, R.N. Pereira,* K. Klein, R. Lechner, R. Dietmueller, M. S. Brandt, M. Stutzmann, and H. Wiggers, Phys. Rev. Lett. **100**, 026803 (2008).

[X12] A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, Phys. Rev. B **80**, 165326 (2009).

[X13] S. Niesar, R. Dietmueller, H. Nesswetter, H. Wiggers, and M. Stutzmann, Phys. Status Solidi A **206**, , 2775-2781 (2009).

[X14] R. Lechner, A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Dietmueller, M. S. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, and M. Stutzmann, J. Appl. Phys. **104**, 053701 (2008).

[X15] R. N. Pereira, A. R. Stegner, K. Klein, R. Lechner, R. Dietmueller, H. Wiggers, M.S. Brandt, and M. Stutzmann, Physica B **401-402**, 527-530 (2007).

[X16] R. N. Pereira, S. Niesar, W. B. You, A. F. da Cunha, N. Erhard, A. R. Stegner, H. Wiggers, M. G. Willinger, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, J. Phys. Chem. C **115**, 20120-20127 (2011).

[X17] S. Niesar, A. R. Stegner, R. N. Pereira, M. Hoeb, H. Wiggers, M. S. Brandt, and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. **96**, 193112 (2010).

[X18] P. Grosse: „*Freie Elektronen in Festkörpern*“, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1979) 120-126.

[X19] J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).

[X20] F. Cosset, A. Celerier, B. Barelaud, J.-C. Vareille, Thin Solid Films 303, 191-195 (1997).

[X21] J. Cifre, J. Bertomeu, J. Puigdollers, M. C. Polo, J. Andreu, and A. Lloret, Appl. Phys. A **59**, 645-651 (1994).

[1] E. Hengge und F. Lunzer, Monatshefte für Chemie **107**, 371-385 (1976).

[2] P. Vora, S. A. Solin, and P. John, Phys. Rev. B **29** (6), 3423-3429 (1984).

[3] M. Montejo, D. A. Wann, P. G. Rodríguez Ortega, H. E. Robertson, F. Márquez, D. W. H. Rankin, and J. J. L. González, J. Raman Spectrosc. **41**, 1323-1330 (2010).

[4] C. X. Cui and M. Kertesz, Macromolecules **25**, 1103-1108 (1992).

[5] W. B. Pollard and G. Lucovsky, Phys. Rev. B **26** (6), 3172-3180 (1982).

[6] E. R. Shull, R. A. Thursack, and C. M. Birdsall, J. Chem. Phys. **24**, 147-150 (1956).

[7] D. Pan, L. C.T. Shoute, D. L. Phillips, Chemical Physics Letters **316**, 395-403 (2000).

[8] J. R. Duriq, K. L. Hellams and J. H. Mulligan, Spectrchimica Acta **28A**, 1039-1057 (1972).

[9] X. Zong-Ping Z. Yan-Ying W. Hui-Gang Z. Xu-Ming, Acta Phys. -Chim. Sin., **28** (1), 65-72 (2012). (in Chinese)

[10] A. M. North, R. A. Pethrick and A. D. Wilson, Spectrochimica Acta **30A**, 1317-1327 (1974).

[11] P. J. Launer: „Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations“ (Laboratory for Materials, Inc., Burnt Hills, New York, 1987).

[12] M. Dieterle and G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 822-826 (2002).

[13] J. L. and Y. K. Vohra, Phys. Rev. Let. **72** (26), 4105-4108 (1994).

[14] J. Mazur and B. Fanconi, J. Chem. Phys. **71**, 5069-5080 (1979).

[D1] A. Engin, H. Haluk and K. Gurkan, Green Chemistry **5**, 460-466 (2003).

[D2] J. A. L.-López, J. C.-López, M. A.-Mijares, A.-M.Sánchez, C. Falcony, Superficies y Vacío **22** (1), 11-14 (2009).

[D3] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, and R. L. Opila, J. Appl. Phys. **87** (3), 1322-1330 (2000).

[D4] M. Stavola, Appl. Phys. Lett. **44** (5), 514-516 (1984).

[D5] A. A. Langford, M. L. Fleet, and B. P. Nelson, Phys. Rev. B **45** (23), 13367-13376 (1992).

[D6] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B **16** (8), 3556-3571 (1977).

[D7] M. Cardona, Phys. Stat. Sol. B **118**, 463-481 (1983).

[D8] T. Makino, M. Inada, K. Yoshida, I. Umezu, and A. Sugimura, Appl. Phys. A **79**, 1391-1393 (2004).

[D9] K. Dohnalová, A. N. Poddubny, A. A. Prokofiev., W. D. A. M. de Boer, C. P. Umesh, J. M. J. Paulusse, H. Zuilhof, and T. Gregorkiewicz, Light: Science & Applications **2**, 1-6, (2013).

[D10] W. H. Haynes, D. R. Lide, and T. J.Bruno: „*Handbook of Chemistry and Physics 93rd*“, (CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2012), 3-157.

[D11] O. G. Raabe, Aerosol Science **2**, 289-303 (1971).

[D12] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou, M. Gioti, Thin Solid Films **455-456**, 43-49 (2004).

[D13] B. Drévillon, Prog. Cryst. Growth Ch. **27**, 1-87 (1993).

[D14] Gwyddion - Download: http://gwyddion.net/download.php (2013/04/03).

[D15] I. N. Stranski and L. Krastanow, Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb., Akademie der Wissenschaften Wien **146**, 797-810 (1938).

[D16] Python Programming Language – Official Website - Download: http://www.python.org/download/ (2013/0429).

[D17] W. H. Haynes, D. R. Lide, and T. J.Bruno: „*Handbook of Chemistry and Physics 93rd*“, (CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2012), 6-127.

[D18] Newport - Pencil Style Calibration Lamps: http://www.newport.com/Pencil-Style-Calibration-Lamps/377846/1033/info.aspx (2013/04/03).

[D19] J. J. Olivero, R. L. Longbothum: „*Empirical fits to the Voigt line width: A brief review.*“: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **17**, 233-236 (1977).

[D20] C. Himcinschi, I. Radu, F. Muster, R. Singh, M. Reiche, M. Petzold, U. Gösele, S. H. Christiansen, Solid-State Electronics **51**, 226-230 (2007).

[D21] N. Nakano, L. Marville, and R. Reif, J. Appl. Phys. **72**, 3641-3647 (1992).

[D22] M. Hirasawa, T. Orii, and T. Seto, Appl. Phys. Lett. **88**, 093119 (2006).

[D23] A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B **61** (20), 14095-14107 (2000).

[D24] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[D25] C. C. Perry, X. Li and D. N. Waters, Spectrochimica Acta **47A** (9/10), 1487-1494 (1991).

[D26] F. Nobis: “*Charakterisierung von a-Si:H/c-Si-Heterokontakten und dünnen Schichten aus hydrogenisiertem amorphem Silizium, hergestellt mittels gepulstem DC-Magnetron-sputtern*”, (Dissertation, Physik fester Körper, TU Chemnitz, 2013).

[D27] P. Schäfer: "*Spectroscopic Characterization of DC Pulsed Sputtered Amorphous Silicon*", (Dissertation, Halbleiterphysik, TU Chemnitz, 2013).

[D28] Maplesoft - Products - Waterloo Maple, Inc.: http://www.maplesoft.com/products/Maple/ (2013/04/09).

[D29] WVASE32 for Windows: "*Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*", (J. A. Woollam Co, Inc., Lincoln NE, 2010) "Si.mat" Si tabulated at UNL (multiple data sets fit).

[D30] M. P. Albert and J. F. Combs, J. Electrochem. Soc. **109** (8), 709-713 (1962).

[D31] P. Grosse: „*Freie Elektronen in Festkörpern*", (Springer, Berlin, Heidelberg, 1979) p. 121.

[D32] WVASE32 for Windows: "*Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*", (J. A. Woollam Co, Inc., Lincoln NE, 2010) "Ge.mat" Ge tabulated at UNL (multiple data sets fit).

[D33] F. E. Doany, D. Grischkowsky, and C. C. Chi, Appl. Phys. Lett. **50**, 460-462 (1987).

[D34] A. K. Ghosh, C. Fishman, and T. Feng, J. Appl. Phys. **51**, 446-454 (1980).

[D35] B. Fultz and J. M. Howe: "*Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials 4th ed.*", (Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2013) p. 3, 48.

[D36] Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56** (2), 314-320 (1984).

[D37] ICDD database entry 00-027-1402 in PDF-2: (International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2011): http://www.icdd.com/ (2013/05/06).

[D38] A. Uhlir Jr., Bell. Syst. Tech. J. **34**, 105-128 (1955).

[D39] F. M. Smits, Bell. Syst. Tech. J. **37**, 711-718 (1958).

[D40] S. M. Sze and I. C. Irvin, Solid-State Electron **11**, 599 (1968).

[D41] R. A. Serway: „*Principles of Physics 2nd ed.*", (Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub., 1998) p. 602.

[D42] N. C. C Lu and L. Gerzberg, IEEE Electron Device Letters **EDL-1** (3), 38-41 (1980).

[D43] B. P. Tyagi and K. Sen, Phys. Stat. Sol. (a) **80**, 679-684 (1983).

[D44] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247-5254 (1975).

[D45] S. M. Sze and K. K. Ng: „*Physics of Semiconductur Devices 3rd ed.*", (Wiley, Hoboken, New Jersey, 2007) p. 790.

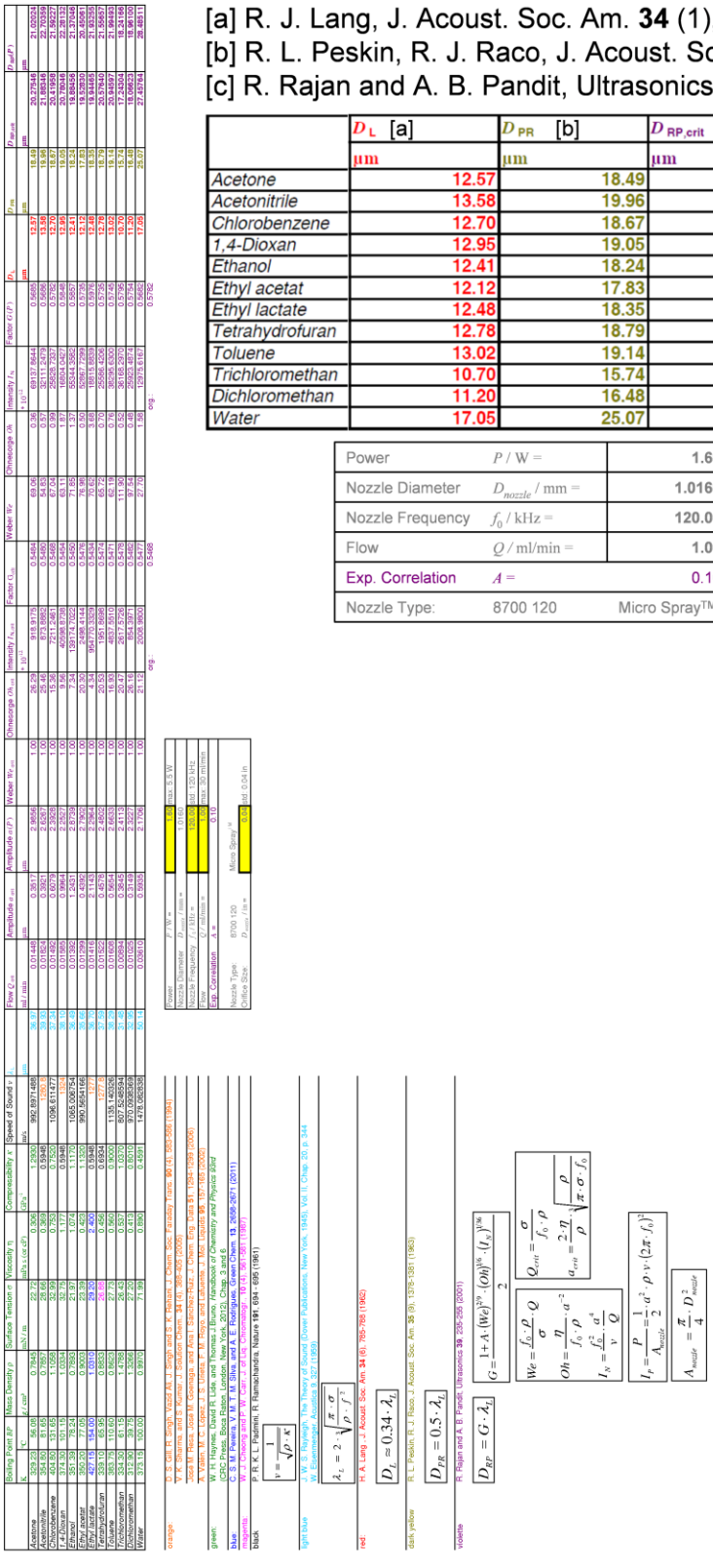
[Z1] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, Y.-M. Chiang, Acta Mater. **51**, 1103-1113 (2003).

[Z2] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz, Electrochem. Solid St. **6** (9), A194-A197 (2003).

[Z3] T. D. Hatchard and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 151 (6), A838-A842 (2004).

[Z4] V. B. Shenoy, P. Johari, Y. Qi, J. Power Sources **195**, 6825-6830 (2010).

Anhang 1, Screenshot eines Excel-Sheets zur Berechnung der Tropfengrößen



[a] R. J. Lang, J. Acoust. Soc. Am. **34** (1), 6-8 (1962).
[b] R. L. Peskin, R. J. Raco, J. Acoust. Soc. Am. **35** (9), 1378-1381 (1963).
[c] R. Rajan and A. B. Pandit, Ultrasonics **39**, 235-255 (2001).

	D_L [a]	D_{PR} [b]	$D_{RP,crit}$ [c]	$D_{RP}(P)$ [c]
	µm	µm	µm	µm
Acetone	12.57	18.49	20.27546	21.02024
Acetonitrile	13.58	19.96	21.88346	22.70359
Chlorobenzene	12.70	18.67	20.41958	21.59227
1,4-Dioxan	12.95	19.05	20.78046	22.28132
Ethanol	12.41	18.24	19.88456	21.37046
Ethyl acetat	12.12	17.83	19.52830	20.45061
Ethyl lactate	12.48	18.35	19.94465	21.93255
Tetrahydrofuran	12.78	18.79	20.57640	21.55657
Toluene	13.02	19.14	20.94597	21.99493
Trichloromethan	10.70	15.74	17.24304	18.24166
Dichloromethan	11.20	16.48	18.06623	18.96100
Water	17.05	25.07	27.45764	28.48511

Power	P / W =	1.60	max: 5.5 W
Nozzle Diameter	D_{nozzle} / mm =	1.0160	fixed
Nozzle Frequency	f_0 / kHz =	120.00	fixed
Flow	Q / ml/min =	1.00	max: 30 ml/min
Exp. Correlation	A =	0.10	after Ref. [c]
Nozzle Type:	8700 120	Micro Spray™	

Anhang 2, Beispiel zur Berechnung des optischen Pfades der Ellipsometrie

Die Elemente im optischen Pfad entsprechen folgenden Jones-Matrizen bzw. -Vektoren:

$$\underline{E}_{in} = \underline{J}_{in} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{E}_{out} = \underline{J}_{out} = ?$$

$$\text{Polarisator: } P(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) \end{pmatrix}, \quad \text{Probe: } R = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix}, \quad \text{Analysator: } A(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos^2(\alpha) & \frac{\sin(2\alpha)}{2} \\ \frac{\sin(2\alpha)}{2} & \sin^2(\alpha) \end{pmatrix}$$

1) Optischer Pfad der Ellipsometrie

$$\underline{E}_{out} = A' \cdot R \cdot \underline{E}'_{in}$$

Das eingehende elektrische Feld $\underline{E}_{in}$ ist im Allgemeinen unpolarisiert, da es von einer Xe-Lampe stammt. Es muss daher linear polarisiert werden:

$$\underline{E}'_{in} = P(\gamma) \cdot \underline{E}_{in} = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) \\ \sin(\gamma) \end{pmatrix}$$

Der Polarisator ist um einen beliebigen Winkel γ verdreht:

$$R \cdot \underline{E}'_{in} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\gamma) \\ \sin(\gamma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p \cdot \cos(\gamma) \\ \tilde{r}_s \cdot \sin(\gamma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p(\gamma) \\ \tilde{r}_s(\gamma) \end{pmatrix}$$

Bemerkung:
$\tilde{r}_p$ und $\tilde{r}_s$ sind die Reflexionskoeffizienten aus den Fresnel-Formeln, d.h. im Allgemeinen sind diese vom Einfallswinkel und der Brechzahl abhängig, also $\tilde{r}_{p,s} = \tilde{r}_{p,s}(\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \phi_0, \phi_1)$. Für senkrechten Einfall gilt $\tilde{r}_p = -\tilde{r}_s$.

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\phi_0) - \tilde{n}_0 \cdot \cos(\phi_1)}{\tilde{n}_1 \cdot \cos(\phi_0) + \tilde{n}_0 \cdot \cos(\phi_1)} \qquad \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_0 \cdot \cos(\phi_0) - \tilde{n}_1 \cdot \cos(\phi_1)}{\tilde{n}_0 \cdot \cos(\phi_0) + \tilde{n}_1 \cdot \cos(\phi_1)}$$

$$\rightarrow \quad \underline{E}_{out}(\alpha, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos^2(\alpha) & \frac{\sin(2\alpha)}{2} \\ \frac{\sin(2\alpha)}{2} & \sin^2(\alpha) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{r}_p(\gamma) \\ \tilde{r}_s(\gamma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p(\gamma) \cdot \cos^2(\alpha) + \tilde{r}_s(\gamma) \cdot \frac{\sin(2\alpha)}{2} \\ \tilde{r}_p(\gamma) \cdot \frac{\sin(2\alpha)}{2} + \tilde{r}_s(\gamma) \cdot \sin^2(\alpha) \end{pmatrix}$$

Interessant ist das Verhältnis $\tilde{\rho}(\gamma) = \tilde{r}_p(\gamma) / \tilde{r}_s(\gamma)$, daher:

$$\boxed{\underline{E}_{out}(\alpha, \gamma) = \tilde{r}_s(\gamma) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\rho}(\gamma) \cdot \cos^2(\alpha) + \frac{\sin(2\alpha)}{2} \\ \tilde{\rho}(\gamma) \cdot \frac{\sin(2\alpha)}{2} + \sin^2(\alpha) \end{pmatrix}} \qquad \text{mit} \qquad \tilde{r}_s(\gamma) \neq 0 \qquad \text{(a)}$$

2) Ausgangsintensität

Das elektrische Feld aus Gl. (a) wird in Real- und Imaginärteil ($\mathrm{i}=\sqrt{-1}$) zerlegt:

$$\underline{E}_{out}(\alpha,\gamma)=\tilde{r}_s(\gamma)\cdot\begin{pmatrix}\rho_1(\gamma)\cdot\cos^2(\alpha)+\dfrac{\sin(2\alpha)}{2}+\mathrm{i}\cdot\rho_2(\gamma)\cdot\cos^2(\alpha)\\ \rho_1(\gamma)\cdot\dfrac{\sin(2\alpha)}{2}+\sin^2(\alpha)+\mathrm{i}\cdot\rho_2(\gamma)\cdot\dfrac{\sin(2\alpha)}{2}\end{pmatrix} \qquad \text{(b)}$$

Die Intensität lässt sich in zwei Anteile zerlegen, x und y:

$$I_{out}=\underline{E}_{out}\cdot\underline{E}^{*}_{out}=E_{out,x}\cdot\overline{E}_{out,x}+E_{out,y}\cdot\overline{E}_{out,y}=I_{out,x}+I_{out,y}$$

Es ist ebenfalls bekannt: $z=z\cdot\bar{z}=(z_1+\mathrm{i}z_2)\cdot(z_1-\mathrm{i}z_2)=z_1^2+z_2^2$, also ergibt sich:

$$I_{out,x}=E_{out,x}\cdot\overline{E}_{out,x}=|\tilde{r}_s|^2\cdot\left[\left(\rho_1\cdot\cos^2(\alpha)+\frac{\sin(2\alpha)}{2}\right)^2+\rho_2^2\cdot\cos^4(\alpha)\right]$$

$$=|\tilde{r}_s|^2\cdot\left[|\tilde{\rho}|^2\cdot\cos^4(\alpha)+\frac{\sin^2(2\alpha)}{4}+\rho_1\cdot\cos^2(\alpha)\cdot\sin(2\alpha)\right]$$

Ein Blick auf Gl. (b) lässt erkennen, dass bei der Berechnung von $I_{out,y}$ eine einfache Substitution der Winkelabhängigkeiten von α zum gewünschten Ziel führt:

$$\begin{aligned}I_{out,x} &\rightarrow I_{out,y}\\ \cos^2(\alpha) &\rightarrow \frac{\sin(2\alpha)}{2}\\ \frac{\sin(2\alpha)}{2} &\rightarrow \sin^2(\alpha)\end{aligned}$$

$$I_{out,y}=E_{out,y}\cdot\overline{E}_{out,y}=|\tilde{r}_s|^2\cdot\left[|\tilde{\rho}|^2\cdot\frac{\sin^2(2\alpha)}{4}+\sin^4(\alpha)+\rho_1\cdot\sin(2\alpha)\cdot\sin^2(\alpha)\right]$$

Es werden $I_{out,x}$ und $I_{out,y}$ addiert, um die Gesamtintensität zu erhalten:

$$I_{out}=I_{out,x}+I_{out,y}=$$

$$=|\tilde{r}_s|^2\cdot\left[|\tilde{\rho}|^2\cdot\left(\cos^4(\alpha)+\frac{\sin^2(\alpha)}{4}\right)+\rho_1\cdot\left(\cos^2(\alpha)\cdot\sin(2\alpha)+\sin(2\alpha)\cdot\sin^2(\alpha)\right)+\frac{\sin^2(\alpha)}{4}+\sin^4(\alpha)\right]$$

Die Anwendung einfacher trigonometrischer Beziehungen vereinfacht diese Formalismen:

$$\cos^4(\alpha)+\frac{\sin^2(\alpha)}{4}=\cos^4(\alpha)+\sin^2(\alpha)\cdot\cos^2(\alpha)=\cos^2(\alpha)\cdot\underbrace{\left(\cos^2(\alpha)+\sin^2(\alpha)\right)}_{1}=\cos^2(\alpha)$$

$$\frac{\sin^2(\alpha)}{4}+\sin^4(\alpha)=\sin^2(\alpha)\cdot\cos^2(\alpha)+\sin^4(\alpha)=\sin^2(\alpha)\cdot\underbrace{\left(\cos^2(\alpha)+\sin^2(\alpha)\right)}_{1}=\sin^2(\alpha)$$

$$\cos^2(\alpha)\cdot\sin(2\alpha)+\sin(2\alpha)\cdot\sin^2(\alpha)=\sin(2\alpha)\cdot\underbrace{\left(\cos^2(\alpha)+\sin^2(\alpha)\right)}_{1}=\sin(2\alpha)$$

Schließlich erhält man folgenden Ausdruck:

$$I_{out}(\alpha,\gamma)=\left|\tilde{r}_s(\gamma)\right|^2\cdot\left[\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2\cdot\cos^2(\alpha)+\rho_1(\gamma)\cdot\sin(2\alpha)+\sin^2(\alpha)\right]$$

Weitere Trigonometrie führt schließlich zum gesuchten Ergebnis:

$$\cos^2(\alpha)=\frac{1+\cos(2\alpha)}{2}\qquad\text{und}\qquad\sin^2(\alpha)=\frac{1-\cos(2\alpha)}{2}$$

$$I_{out}(\alpha,\gamma)=\left|\tilde{r}_s(\gamma)\right|^2\cdot\left[\frac{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2-1}{2}\cdot\cos(2\alpha)+\frac{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2+1}{2}+\rho_1(\gamma)\cdot\sin(2\alpha)\right]$$

$$\rightarrow\qquad\boxed{I_{out}(\alpha,\gamma)=\underbrace{\left|\tilde{r}_s(\gamma)\right|^2\cdot\left(\frac{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2-1}{2}\cdot\cos(2\alpha)+\rho_1(\gamma)\cdot\sin(2\alpha)\right)}_{I_{AC}}+\underbrace{\left|\tilde{r}_s(\gamma)\right|^2\cdot\frac{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2+1}{2}}_{I_{DC}}}$$

Dies kann als Fourier-Reihe interpretiert werden. Somit ermöglicht es der rotierende Analysator den Betrag $\left|\tilde{\rho}\right|^2$ und den Realteil ρ_1 in Abhängigkeit vom Polarisatorwinkel γ und Analysatorwinkel α zu messen. Damit ist die komplexe Größe $\tilde{\rho}=\rho_1\pm\mathrm{i}\rho_2$ bis auf das Vorzeichen des Imaginärteils bekannt.

Üblicher Weise wird hier auf den I_{DC}-Wert normiert, um den Formalismus Intensitätsunabhängig zu gestalten:

$$\frac{I_{AC}}{I_{DC}}(\alpha,\gamma)=a\cdot\cos(2\alpha)+b\cdot\sin(2\alpha)$$

mit $a=\left(\frac{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2-1}{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2+1}\right)$ und $b=\left(\frac{2\cdot\rho_1(\gamma)}{\left|\tilde{\rho}(\gamma)\right|^2+1}\right)$ als Fourier-Koeffzienen.

Der hier hergeleitet Formalismus beschränkte sich nur auf isotrope Proben, als mit $\tilde{r}_{a,b}=\tilde{r}_c$.

Im Allgemeinen sieht das einfallende linear polarisierte Licht eine Jones-Matrix der Probe, welche nicht nur Diagonalform hat:

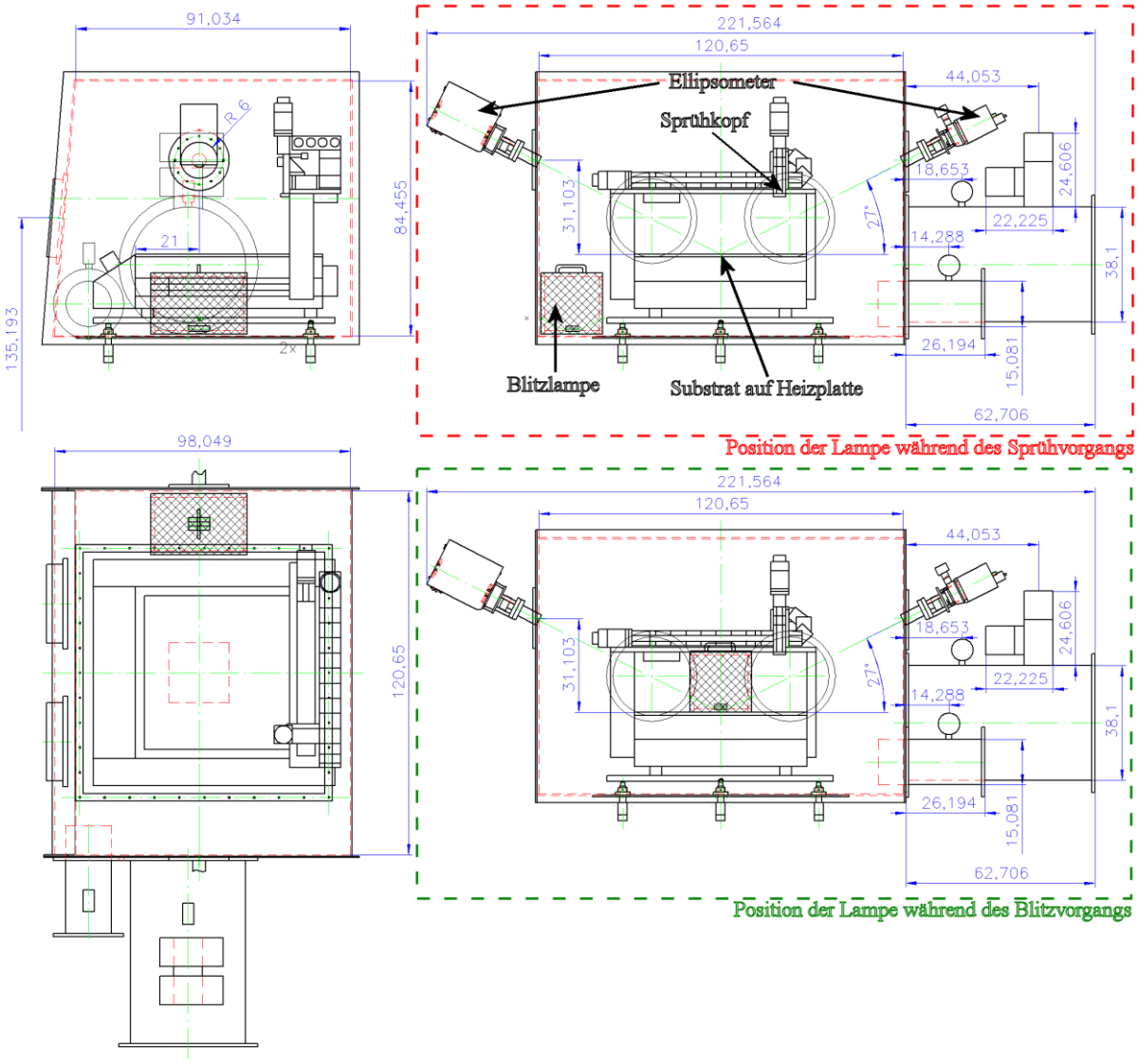
$$R_{iso} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad R_{aniso} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_{pp} & \tilde{r}_{ps} \\ \tilde{r}_{sp} & \tilde{r}_{ss} \end{pmatrix}$$

Referenzen:

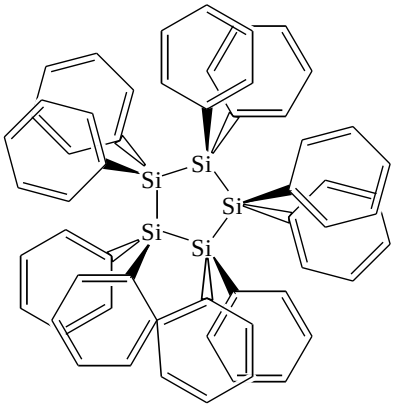
Harland G. Tompkins, Eugene A. Irene, Handbook of Ellipsometry, (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1958)

ISBN: 0-8155-1499-9 (William Andrew, Inc.)
ISBN: 3-540-22293-6 (Springer-Verlag GmbH & Co. KG)

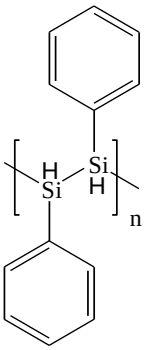
Anhang 3, Konstruktionszeichnung der Glovebox



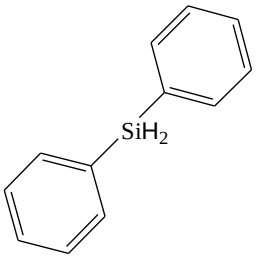
Anhang 4, Lewis-Strukturen der untersuchten Silizium-Precursoren



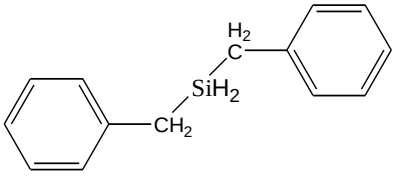
Cyclopenta-Di-Phenylsilan, $c(PhSiPh)_5$



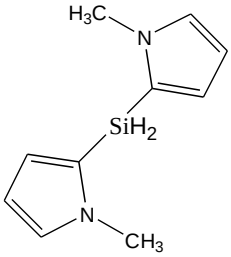
Poly-Phenylsilan, $(HSiPh)_n$



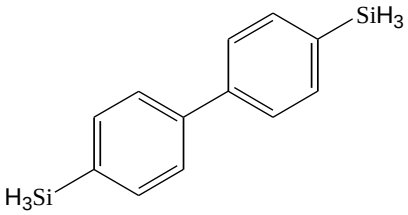
Di-Phenylsilan, $H_2Si(Ph)_2$



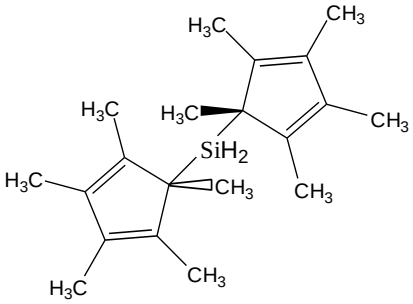
Di-Benzylsilan, $H_2Si(Bzl)_2$



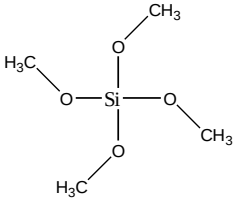
Di-N-Methylpyrrolsilan, $H_2Si(NMP)_2$



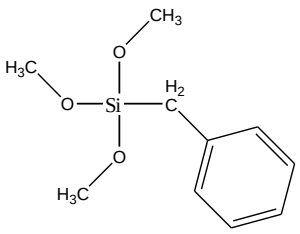
Bi-Phenyldisilan, $H_3Si(BiPh)SiH_3$



Di-Pentamethylcyclopentadienylsilan, $H_2Si(Cp^*)_2$



Tetramethoxysilan, $Si(MeO)_4$



Trimethoxybezylsilan, $(Bzl)Si(MeO)_3$

Anhang 5, Python-Skript zum Fitten eines asymmetrischen Voigt-Peaks
(bereitgestellt von *B. Sc. Daniel Bülz*)

```
# *-*coding:utf-8*-*

import numpy as np
import pylab as pl
import scipy.optimize as opt
import sys
import os

class fittingProcedures(object):
    '''bearbeitet und fittet die Daten'''

    def __init__(self, rawData):
        self.rawData = rawData #nimmt Rohdaten auf
        self.Data = None #bearbeitete Daten

    def calcUnderground(self, lB, rB, nS):
        '''mittelt über nS Werte an der Stelle lb/rB um die Werte für den linearen Untergrund zu bekommen.'''
        lI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-lB)) #berechnet den linken Index für den Eingegebenen Grenzwert
        rI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-rB)) #berechnet den rechten Index für den Eingegebenen Grenzwert
        x1 = rawData[0, lI - nS*0.5]
        x2 = rawData[0, rI + nS*0.5]
        y1 = np.mean(self.rawData[1, lI-nS:lI]) #mittelt über den "Sicherheits"-Bereich linke Seite
        y2 = np.mean(self.rawData[1, rI:rI+nS]) #mittelt über den "Sicherheits"-Bereich rechte Seite
        m = (y2-y1)/(x2-x1)
        n = (x2*y1-x1*y2)/(x2-x1)
        self.Underground = m*self.rawData[0]+n
        pl.plot(self.rawData[0], self.Underground, 'r-')
        return self.Underground

    def substractUnderground(self):
        self.Data = self.rawData[1] - self.Underground
        pl.plot(self.rawData[0], self.Data, 'g-')
        return self.Data

    def normalizeData(self, lB, rB):
        '''normiert den höchsten Wert im Fitbereich auf 1.0'''
        lI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-lB)) #berechnet den linken Index für den Eingegebenen Grenzwert
        rI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-rB)) #berechnet den rechten Index für den Eingegebenen Grenzwert
        self.Data = self.Data/np.max(self.Data[lI:rI])
        pl.plot(self.rawData[0], self.Data, 'bo-')
        return self.Data

    def fitData(self, lB, rB):
        '''fittet mit funktion f(x1, ...,xn)'''
        lI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-lB)) #berechnet den linken Index für den Eingegebenen Grenzwert
        rI = np.argmin(np.abs(self.rawData[0]-rB)) #berechnet den rechten Index für den Eingegebenen Grenzwert
        resolution = 100.0
```

```
        #x-Basis für Faltung Intervall wie xFit
        #GaussBasis
        N = 10.0 #Vielfaches der Standartabweichung für Faltung
        wG = 2.44 #FWHM des Rayleigh-Peaks
        sigma = wG / 2.3548
        xGauss = np.arange(-(N*sigma-np.mod(N*sigma, 1.0/resolution)), N*sigma-np.mod(N*sigma, 1.0/resolution)+1.0/resolution, 1.0/resolution)
        gaussFunc = lambda sigma, x: np.exp(x**2/(-2.0*sigma**2))

        #LorentzBasis
        xLorentz = np.arange(self.rawData[0, lI-50], self.rawData[0, rI+50], 1.0/resolution)
        asymLorentzFunc = lambda wL1, wL2, pos, x: np.array(x-pos < 0, dtype=float) * 1.0 / (((x-pos)/wL1)**2 + 1.0) + np.array(pos-x < 0, dtype=float) * 1.0 /
(((x-pos)/wL2)**2 + 1.0)

        #Asym. Voigt-Peak - Faltung
        fitfunc = lambda p, x: p[0]*np.interp(x, xLorentz, np.convolve(asymLorentzFunc(p[1], p[2], p[3], xLorentz), gaussFunc(sigma, xGauss), mode='same'))
        p0 = [1.0, 1.0, 1.0, 520.0] #initial guess: p = [Amplitude, wL1, wL2, pos]
        errfunc = lambda p, x, y: fitfunc(p, x) - y #distance to target function

        p1, cov, infodict, msg, trash = opt.leastsq(errfunc, p0[:], args=(self.rawData[0, lI:rI], self.Data[lI:rI]), full_output=True) #fitte parameter
        resErr = np.sum(errfunc(p1, self.rawData[0, lI:rI], self.Data[lI:rI])**2)
        pErr = np.array([resErr*cov[0,0], resErr*cov[1,1], resErr*cov[2,2], resErr*cov[3,3]]) #berechne Fehler

        xFit = np.arange(self.rawData[0, lI], self.rawData[0, rI], (self.rawData[0, rI]-self.rawData[0, lI])/(resolution*10.0))
        yFit = fitfunc(p1, xFit)
        yError = errfunc(p1, self.rawData[0, lI:rI], self.Data[lI:rI])
        pl.plot(self.rawData[0, lI:rI], yError, 'g-')
        pl.plot(xFit, yFit, 'r-')
        return np.absolute(p1), pErr



def importData(fn):
    '''importiert die Daten als np.array, [x, y]'''
    f = open(fn, mode='r')
    d = np.fromfile(f, dtype=float, sep='\t')
    x = np.array([])
    y = np.array([])
    for i in np.arange(d.size/2):
        x = np.append(x, d[d.size - 2*i -2])
        y = np.append(y, d[d.size - 2*i -1])
    return np.array([x, y])

#get filenames
fn = []
if len(sys.argv) > 1:
    fn = sys.argv[1:]
else:
    fn.append(raw_input('Please enter filename to process: '))
```

```
#processing loop
for j in fn:
    rawData = importData(j)
    print '###%s###'%j.split('\\')[-1]
    Fit = fittingProcedures(rawData)

    while True:
        pl.plot(rawData[0], rawData[1], 'b-')
        lUgB = 510 #input('left border Underground: ') #linker Punkt für Untergrund
        rUgB = 530 #input('right border Underground: ') #rechter Punkt für Untergrund
        nMP = 20 #input('number of points to calculate mean: ') #anzahl der punkte über die gemittelt wird
        Fit.calcUnderground(lUgB, rUgB, nMP) #berechnet den Untergund
        Fit.substractUnderground() #zieht den Untergrund ab
        #pl.show()

        val = 1 #input('ok? 1/0: ')
        if val:
            #print '\n'
            break

    lFB = 510 #input('left border of Fit: ') #linker Grenze für Fit
    rFB = 530 #input('right border of Fit: ') #rechte Grenze für Fit

    Fit.normalizeData(lFB, rFB) #normiert den höchsten Wert im Fitbereich auf 1.0
    res, err = Fit.fitData(lFB, rFB) #fittet die Daten mit asymetrischen Voigt-Fit
    #print "pos= %f\twL1= %f\twL2= %f\tFWHM_L= %f\tAssymetrie= %f\n" %(res[3], res[1], res[2], res[1]+res[2], (res[2]-res[1])/(res[1]+res[2]))
    print "pos= %f+-%f\tFWHM= %f+-%f\tAssymetrie= %f\n" %(res[3], err[3]/2.0, res[1]+res[2], (err[1]+err[2])/2.0, (res[2]-res[1])/(res[1]+res[2]))
    fitFile.write("pos= %f+-%f\tw1= %f\tw2= %f\tFWHM= %f+-%f\tAssymetrie= %f\t%s\n" %(res[3], err[3]/2.0, res[1], res[2], res[1]+res[2], (err[1]+err[2])/2.0,
(res[2]-res[1])/(res[1]+res[2]), j.split('\\')[-1]))

    pl.xlim(lFB, rFB)
    pl.ylim(0.0, 1.2)
    pl.show()
fitFile.close()
raw_input('Press "Enter" to continue...')
```

Anhang 6.1, Python-Skript zum RCF-Modell ohne Größenverteilung
(Verfasst in Zusammenarbeit mit *Dipl. Phys. Philipp Schäfer*)

```
# *-* coding: utf-8 *-*
"""Python script which calculates Raman intensities based on the Richter-Campbell-Fauchet model

H. Richter, Z.P. Wang, Solid State Communications 39 (1981) 625
I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Communications 58 (1986) 739
K. Roodenko et al., Physical Review B 82 (2010) 115210

(c) 2011 Philipp Schäfer, Falko Seidel"""

import numpy as np
import scipy as sp
import scipy.integrate as integr
import matplotlib
matplotlib.use('TkAgg')
import pylab as pl
from time import clock

clock()

# weighting functions in Fourier space

def C_sharp(q, l, sigma):
    """weighting assuming a sharp edges
        q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
        l: particle size / nm
        sigma: not used"""
    NC_q = (l / 2.0 / np.pi) ** 6
    sinc_term = sp.special.sinc(l * q / 2.0 / np.pi)
    return NC_q * sinc_term * sinc_term

def C_gauss(q, l, sigma):
    """weighting assuma a gaussian distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: particle size / nm
    sigma: not used"""
    NC_q = (l / 2.0 / np.pi) ** 6
    return NC_q * np.exp(-(l*q)*(l*q)/ 12.0)

def C_convolved(q, l, sigma):
    """weighting assuma a gaussian distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: particle size / nm
    sigma: width of gaussian broadening / nm"""
    NC_q = (l / 2.0 / np.pi) ** 6
    sinc_term = sp.special.sinc(l * q / 2.0 / np.pi)
    return NC_q * sinc_term * sinc_term * np.exp(-(sigma*q)*(sigma*q))
```

```
# Caucy-Lorentz definition
def Cauchy_Lorentz(omega, q):
    """The Cauchy-Lorentz function
    omega: radial frequency in 1/cm
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)"""
    G_0 = 2.71 # FWHM of the Lorentzian in 1/cm
    return (0.5*G_0)**2/((omega-TO(q))**2+(0.5*G_0)**2)+(0.5*G_0)**2/((omega-LO(q))**2+(0.5*G_0)**2)

# disperion relations in silicon

def EFS(q, y0, p, a0, a2, a4,  a6, a8):
    """Even-Fourier-Series to describe phonon dispersion
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm
    p: peridicity in units of (2*pi/a) where a is the lattice constant"""
    a = 0.543 # nm  (lattice constant of Si)
    Q = a*q/2/np.pi
    return y0+a0+a2*np.cos(Q*2.0*np.pi/p)+a4*np.cos(Q*4.0*np.pi/p)+a6*np.cos(Q*6.0*np.pi/p)+a8*np.cos(Q*8.0*np.pi/p)

def TO(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm

    note: this is an averaged dispersion over multiple inverse lattice dircection derived from the data
    of the book ..."""
    return (6.0*TO_001(q)+12.0*TO1_110(q)+12.0*TO2_110(q)+8.0*TO_111(q))/38.0

def LO(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm

    note: this is an averaged dispersion over multiple inverse lattice dircection derived from the data
    of the book ..."""
    return (6.0*LO_001(q)+12.0*LO_110(q)+8.0*LO_111(q))/26.0
```

```
############# EFS-Fitting results #############

def TO_001(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {001} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0.0+(1.0-0.81712) # offset to have 520 1/cm at the Gamma-Point
    p = 2*1.0 # peridicity along 001 in units of (2*pi/a)
    a0 = 485.86947 # 1/cm (Fourier coefficient zero order)
    a2 = 26.65954 # 1/cm (Fourier coefficient of 2nd order)
    a4 = 7.28811 # 1/cm (Fourier coefficient of 4th order)
    a6 = 0 # 1/cm (Fourier coefficient of 6th order)
    a8 = 0 # 1/cm (Fourier coefficient of 8th order)
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def TO1_110(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {110} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0.0-0.00292
    p = 2*np.sqrt(2.0)
    a0 = 494.38153
    a2 = 19.05561
    a4 = 1.99596
    a6 = 6.45473
    a8 = -1.88491
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def TO2_110(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {110} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0.0-0.48253
    p = 2*np.sqrt(2.0)
    a0 = 487.19796
    a2 = 27.68185
    a4 = 5.60272
    a6 = 0.0
    a8 = 0.0
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def TO_111(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {111} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0-0.05839;
    p = 2*np.sqrt(3.0)/2
    a0 = 502.05095
    a2 = 15.22317
    a4 = 3.91633
    a6 = 0.0
    a8 = -1.13206
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)
```

```
def LO_001(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {001} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.87005-0.07623
    p = 2*1.0
    a0 = 487.0
    a2 = 44.05631
    a4 = -14.78515
    a6 = 7.67512
    a8 = -3.0
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def LO_110(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {110} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.72534+(1-0.69525)
    p = 2*np.sqrt(2)
    a0 = 442.0
    a2 = 71.33631
    a4 = 17.92819
    a6 = -17.52797
    a8 = 6.68406
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def LO_111(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {111} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.72534+(2-0.73738)
    p = 2*np.sqrt(3.0)/2
    a0 = 480.0
    a2 = 45.71869
    a4 = -7.01053
    a6 = 4.55074
    a8 = -3.79618
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

################################################
```

```
# main program
l = input('Please enter particle size (in nm): ')
sigma = input('Please enter sigma (in nm): ')


Z = 11.57124366 # zone boundary
omega = np.arange(400.0, 540.0, 0.25)

# set up of functionals
f_convolved = lambda q, omega_i: q * q * C_convolved(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
f_gauss = lambda q, omega_i: q * q * C_gauss(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
f_sharp = lambda q, omega_i: q * q * C_sharp(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)

# set up the elementwise integrals
integral_convolved = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_convolved,0,Z,args=omega_i, limit=10000), 1, 2)
integral_gauss = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_gauss,0,Z,args=omega_i, limit=10000), 1, 2)
integral_sharp = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_sharp,0,Z,args=omega_i, limit=10000), 1, 2)

# calculate the integrals
start_time = clock(); print 'calculation with sharp function...'
I_sharp, err_sharp = integral_sharp(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with Gaussian function...'
I_gauss, err_gauss = integral_gauss(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with convolved function...'
I_convolved, err_convolved = integral_convolved(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time);

# prepare data for saving
fn = 'rcf_size %g nm_sigma %g nm.txt' % (l, sigma)

output_data = np.empty((omega.size,7), dtype=float)
output_data[:,0] = omega
output_data[:,1] = I_sharp; output_data[:,4] = err_sharp
output_data[:,2] = I_gauss; output_data[:,5] = err_gauss
output_data[:,3] = I_convolved; output_data[:,6] = err_convolved

header = "Raman Shift / cm^-1\tI_sharp\tI_gauss\tI_convolved\terr_sharp\terr_gauss\terr_convolved\n"

# save the data
f1 = open(fn, 'w')
f1.write(header)
np.savetxt(f1, output_data, fmt='%.18g', delimiter='\t')
f1.close()

# plot the data
pl.plot(omega, I_convolved, 'g-', label='Convolved')
pl.plot(omega, I_sharp, 'r-', label='Sharp')
pl.plot(omega, I_gauss, 'b-', label='Gaussian')

pl.legend(loc='best')
pl.xlabel('Raman Shift / cm$^{-1}$')
pl.ylabel('Intensity / a.u.')
pl.show()
```

Anhang 6.2, Python-Skript zum RCF-Modell mit Größenverteilung
(Verfasst in Zusammenarbeit mit *Dipl. Phys. Philipp Schäfer*)

```
# *-* coding: utf-8 *-*
"""Python script which calculates Raman intensities based on the Richter-Campbell-Fauchet model

H. Richter, Z.P. Wang, Solid State Communications 39 (1981) 625
I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Communications 58 (1986) 739
K. Roodenko et al., Physical Review B 82 (2010) 115210

(c) 2011 Philipp Schäfer, Falko Seidel"""

import numpy as np
import scipy as sp
import scipy.integrate as integr
import matplotlib
matplotlib.use('TkAgg')
import pylab as pl
from time import clock

clock()

# weighting functions in Fourier space

def distr(x, l):
    """log-normal size distribution of particle
        S: width of size ditribution / nm
        x: particle size / nm
        l: expected particle size / nm"""
    S = 0.42 # 2.0*np.log(1.1)/(2.0*np.sqrt(2.0)*np.log(2.0)) #1*0.24/40.0
    return 1.0/np.sqrt(2.0*np.pi)/S/x * np.exp(-0.5*((np.log(x/l)/S)**2))

def C_sharp(q, l, sigma):
    """weighting assuming a sharp edges
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: particle size / nm
    sigma: not used"""
    NC_q = 1 # (1 / 2.0 / np.pi) ** 6
    sinc_term = sp.special.sinc(l * q / 2.0 / np.pi)
    return NC_q * sinc_term * sinc_term

def C_gauss(q, l, sigma):
    """weighting assuma a gaussian distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: particle size / nm
    sigma: not used
    """
    NC_q = 1 # (1 / 2.0 / np.pi) ** 6
    return NC_q * np.exp(-(l*q)*(l*q)/ 12.0)
```

```
def C_convolved(q, l, sigma):
    """weighting assuma a gaussian distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: particle size / nm
    sigma: width of gaussian broadening / nm"""
    NC_q = 1 # (l / 2.0 / np.pi) ** 6
    sinc_term = sp.special.sinc(l * q / 2.0 / np.pi)
    return NC_q * sinc_term * sinc_term * np.exp(-(sigma*q)*(sigma*q))

############# With Size Distribution #############

def Cs_distr(q, l):
    """weighting assuming a log-normal size distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: expected value of particle size / nm"""
    return integr.quad(lambda x: distr(x,l)*C_sharp(q,x, sigma), 0.01 * 1, 3.0 * l)[0]

def Cg_distr(q, l):
    """weighting assuming a log-normal size distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: expected value of particle size / nm"""
    return integr.quad(lambda x: distr(x,l)*C_gauss(q,x, sigma), 0.01 * 1, 3.0 * l)[0]

def Cc_distr(q, l):
    """weighting assuming a log-normal size distribution
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)
    l: expected value of particle size / nm"""
    return integr.quad(lambda x: distr(x,l)*C_convolved(q,x, sigma), 0.01 * l, 3.0 * l)[0]

################################################

# Caucy-Lorentz definition
def Cauchy_Lorentz(omega, q):
    """The Cauchy-Lorentz function
    omega: radial frequency in Hz
    q: inverse lattice coordinate / (1/nm)"""
    G_0 = 2.71 # FWHM of the Lorentzian in cm**-1
    return (0.5*G_0)**2/((omega-LO(q))**2+(0.5*G_0)**2)+(0.5*G_0)**2/((omega-TO(q))**2+(0.5*G_0)**2)

# disperion relations in silicon
def EFS(q, y0, p, a0, a2, a4,  a6, a8):
    """Even-Fourier-Series to describe phonon dispersion
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm
    p: peridicity in units of (2*pi/a) where a is the lattice constant"""
    a = 0.543 # nm  (lattice constant of Si)
    Q = a*q/2/np.pi
    return y0+a0+a2*np.cos(Q*2.0*np.pi/p)+a4*np.cos(Q*4.0*np.pi/p)+a6*np.cos(Q*6.0*np.pi/p)+a8*np.cos(Q*8.0*np.pi/p)
```

```
def TO(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm

    note: this is an averaged dispersion over multiple inverse lattice dircection derived from the data
    of the book ..."""
    return (6.0*TO_001(q)+12.0*TO1_110(q)+12.0*TO2_110(q)+8.0*TO_111(q))/38.0

def LO(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm

    note: this is an averaged dispersion over multiple inverse lattice dircection derived from the data
    of the book ..."""
    return (6.0*LO_001(q)+12.0*LO_110(q)+8.0*LO_111(q))/26.0

############# EFS-Fitting results #############

def TO_001(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {001} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0.0+(1.0-0.81712) # offset to have 520 1/cm at the Gamma-Point
    p = 2*1.0 # peridicity along 001 in units of (2*pi/a)
    a0 = 485.86947 # 1/cm (Fourier coefficient zero order)
    a2 = 26.65954 # 1/cm (Fourier coefficient of 2nd order)
    a4 = 7.28811 # 1/cm (Fourier coefficient of 4th order)
    a6 = 0 # 1/cm (Fourier coefficient of 6th order)
    a8 = 0 # 1/cm (Fourier coefficient of 8th order)
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def TO1_110(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {110} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0.0-0.00292
    p = 2*np.sqrt(2.0)
    a0 = 494.38153
    a2 = 19.05561
    a4 = 1.99596
    a6 = 6.45473
    a8 = -1.88491
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)
```

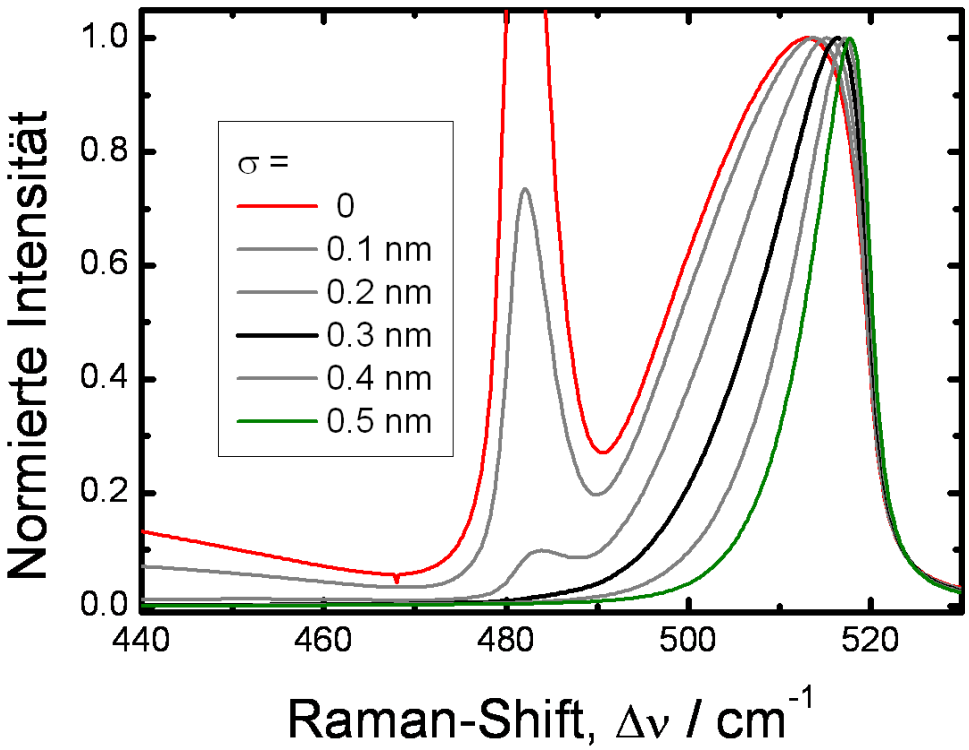
```
def TO_111(q):
    """dispersion relation of the transversal optical phonons in silicon in {111} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = 0-0.05839;
    p = 2*np.sqrt(3.0)/2
    a0 = 502.05095
    a2 = 15.22317
    a4 = 3.91633
    a6 = 0.0
    a8 = -1.13206
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def LO_001(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {001} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.87005-0.07623
    p = 2*1.0
    a0 = 487.0
    a2 = 44.05631
    a4 = -14.78515
    a6 = 7.67512
    a8 = -3.0
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def LO_110(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {110} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.72534+(1-0.69525)
    p = 2*np.sqrt(2)
    a0 = 442.0
    a2 = 71.33631
    a4 = 17.92819
    a6 = -17.52797
    a8 = 6.68406
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

def LO_111(q):
    """dispersion relation of the longitudinal optical phonons in silicon in {111} direction
    q: inverse lattice coordinate in 1/nm"""
    y0 = -0.72534+(2-0.73738)
    p = 2*np.sqrt(3.0)/2
    a0 = 480.0
    a2 = 45.71869
    a4 = -7.01053
    a6 = 4.55074
    a8 = -3.79618
    return EFS(q, y0, p, a0, a2, a4, a6, a8)

################################################
```

```
# main program
l = input('Please enter particle size (in nm): ')
sigma = input('Please enter sigma (in nm): ')

Z = 11.57124366 # zone boundary
omega = np.arange(400.0, 540.0, .25)

# set up of functionals
f_sharp = lambda q, omega_i: q * q * C_sharp(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
f_gauss = lambda q, omega_i: q * q * C_gauss(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
f_convolved = lambda q, omega_i: q * q * C_convolved(q, l, sigma) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
fs_distr = lambda q, omega_i: q * q * Cs_distr(q, l) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
fg_distr = lambda q, omega_i: q * q * Cg_distr(q, l) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)
fc_distr = lambda q, omega_i: q * q * Cc_distr(q, l) * Cauchy_Lorentz(omega_i, q)

# set up the elementwise integrals
integral_convolved = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_convolved,0,Z,args=omega_i), 1, 2)
integral_gauss = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_gauss,0,Z,args=omega_i), 1, 2)
integral_sharp = np.frompyfunc(lambda omega_i: integr.quad(f_sharp,0,Z,args=omega_i), 1, 2)
def _integr_dist_s(omega_i):
    global counter
    global omega
    counter += 1
    perc = counter / float(omega.size)
    filled_places = int(perc*50)
    print '[%s%s] %5.3g %%' % ('#'*filled_places,' '*(50-filled_places),perc*100.0) + ' '*5 + '\r',
    return integr.quad(fs_distr,0,Z,args=omega_i)
integral_s_distr = np.frompyfunc(_integr_dist_s, 1, 2)
def _integr_dist_g(omega_i):
    global counter
    global omega
    counter += 1
    perc = counter / float(omega.size)
    filled_places = int(perc*50)
    print '[%s%s] %5.3g %%' % ('#'*filled_places,' '*(50-filled_places),perc*100.0) + ' '*5 + '\r',
    return integr.quad(fg_distr,0,Z,args=omega_i)
integral_g_distr = np.frompyfunc(_integr_dist_g, 1, 2)
def _integr_dist_c(omega_i):
    global counter
    global omega
    counter += 1
    perc = counter / float(omega.size)
    filled_places = int(perc*50)
    print '[%s%s] %5.3g %%' % ('#'*filled_places,' '*(50-filled_places),perc*100.0) + ' '*5 + '\r',
    return integr.quad(fc_distr,0,Z,args=omega_i)
integral_c_distr = np.frompyfunc(_integr_dist_c, 1, 2)
```

```
# calculate the integrals
start_time = clock(); print 'calculation with sharp function...'
I_sharp, err_sharp = integral_sharp(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with Gaussian function...'
I_gauss, err_gauss = integral_gauss(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with convolved function...'
I_convolved, err_convolved = integral_convolved(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time);

start_time = clock(); print 'calculation with sharp function with size distribution...'
counter = 0
Is_distr, errs_distr = integral_s_distr(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with Gaussian with size distribution...'
counter = 0
Ig_distr, errg_distr = integral_g_distr(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time); start_time = clock(); print 'calculation with convolved function with size distribution...'
counter = 0
Ic_distr, errc_distr = integral_c_distr(omega)
print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time);
counter = 0
#norm_distr = 1.0 / integr.quad(lambda x: distr(x,l), 0.01 * l, 3.0 * l)[0]
#Is_normalized = norm_distr * Is_distr
#Ig_mormalized = norm_distr * Ig_distr
#Ic_normalized = norm_distr * Ic_distr
#print ' ' * 65 + '\r',
#print 'done (%g s)' % (clock() -  start_time);
#print 'normalization factor: %g' % norm_dist

# prepare data for saving
fn = 'rcf_size %g nm_sigma %g nm.txt' % (l, sigma)

output_data = np.zeros((omega.size,13), dtype=float)
output_data[:,0] = omega
output_data[:,1] = I_sharp; output_data[:,7] = err_sharp
output_data[:,2] = I_gauss; output_data[:,8] = err_gauss
output_data[:,3] = I_convolved; output_data[:,9] = err_convolved
output_data[:,4] = Is_distr; output_data[:,10] = errs_distr
output_data[:,5] = Ig_distr; output_data[:,11] = errg_distr
output_data[:,6] = Ic_distr; output_data[:,12] = errc_distr

header = "Raman Shift / cm^-
1\tI_sharp\tI_gauss\tI_convolved\tIs_distr\tIg_distr\tIc_distr\terr_sharp\terr_gauss\terr_convolved\terrs_distr\terrg_distr\terrc_distr\n"
```

```
# save the data
f1 = open(fn, 'w')
f1.write(header)
np.savetxt(f1, output_data, fmt='%.18g', delimiter='\t')
f1.close()

# plot the data
pl.plot(omega, I_sharp, 'r-', label='Sharp')
pl.plot(omega, Is_distr, 'r--', label='Distr. Sharp')

pl.plot(omega, I_gauss, 'b-', label='Gaussian')
pl.plot(omega, Ig_distr, 'b--', label='Distr. Gaussian')

pl.plot(omega, I_convolved, 'g-', label='Convolved')
pl.plot(omega, Ic_distr, 'g--', label='Distr. Convolved')

pl.legend(loc='best')
pl.xlabel('Raman Shift / cm$^{-1}$')
pl.ylabel('Intensity / a.u.')
pl.show()
```

Anhang 7, RCF-Modell: Variation des Parameters σ



Anhang 8, Python-Skript zur Simulation von FIR-Spektren im Dreischichtmodell
(Verfasst in Zusammenarbeit mit *Dipl. Phys. Philipp Schäfer*)

```
# *-* coding: utf-8 *-*
"""Script to simulate and fit plasma absorption in far infrared FTIR spectra

(c) 2012 Philipp Schäfer, Falko Seidel"""

import numpy as np
import scipy as sp
import pylab as pl
from LayerModel import LayerModel # Previously implemented Tool (542 lines) by Philipp Schaefer 2009-2012

class BasicOpticalConstants(object):
    """General optical constants class which needs to be inherited in order to calculate the complex n"""

    def n(self, wavenumber):
        """calculate the complex optical constant"""
        return self._n(wavenumber)

    def _n(self, wavenumber):
        """overwrite this method for the real calculations"""
        raise NotImplementedError, "You must derrive a class and rewrite this function"


class VoidOpticalConstants(BasicOpticalConstants):
    """returns n=1, k=0"""

    def _n(self, wavenumber):
        wavenumber = np.asarray(wavenumber)
        return np.ones(wavenumber.size, dtype=np.complex)

class DrudeOpticalConstants(BasicOpticalConstants):
    """returns a Drude plasma peak"""

    def __init__(self, concentration, lifetime):
        """concentration: carrier concentration in cm^-3
        lifetime: lifetime in s"""
        self.setConcentration(concentration)
        self.setLifetime(lifetime)

    def setConcentration(self, concentration):
        """set the concentration to a new value in cm^-3"""
        self.__concentration = concentration
        self.__effective_mass = 0.19 * 9.1093897e-31 # "effective_mass" was corrected on 2013/02/10
        # 1.08, Ge: m*/m_trans=0.082, m*/m_long=1.64; Si: m*/m_trans=0.19, m*/m_long=0.98
        # http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_2/backbone/r2_3_1.html
        self.__squared_omega_p = self.__concentration * 1e6  * (1.602177e-19**2.0) / (self.__effective_mass) / 8.854188e-12 # "effective_mass" was
                                                                                                                               corrected on 2013/02/10
```

```
    def getConcentration(self):
        """return the carrier concentration in cm^-3"""
        return self.__concentration

    def setLifetime(self, lifetime):
        """set the lifetime in s"""
        self.__lifetime = lifetime
        self.__gamma = 1.0 / float(self.__lifetime) # gamma in as frequency, "1.0" was corrected on 2013/02/10
        self.__gamma /=  2 * np.pi  * 1.0e2 * 3e8  # gamma as wavenumber

        # print self.__gamma
        # self.__gamma = 2.0 / 0.005

    def getLifetime(self):
        """return the carrier lifetime in s"""
        return self.__lifetime

    def __eps(self, wavenumber):
        """calculate the complex eps2"""
        complexW = np.asarray(wavenumber, dtype=np.complex)
        eps = 1 - self.__squared_omega_p / (wavenumber**2.0+(0+1j)*wavenumber*self.__gamma)
        return eps

    def _eps(self, wavenumber):
        return self.__eps(wavenumber)

    def _n(self, wavenumber):
        """calculate the optical constants"""
        return self.__eps(wavenumber)**.5

class DrudeCauchyOpticalConstants(DrudeOpticalConstants):
    """Combination of Cauchy with Drude absorption"""

    def __init__(self, concentration, lifetime, A, B, C):
        """concentration, lifetime: Drude model
        A, B, C: cauchy model
        """
        self.__cauchyHelper = CauchyOpticalConstants(A, B, C)
        DrudeOpticalConstants.__init__(self, concentration, lifetime)

    def _n(self, wavenumber):
        """calculate n(complex)"""
        eps_cauchy = self.__cauchyHelper.n(wavenumber)**2.0
        eps_drude = DrudeOpticalConstants._eps(self, wavenumber)
        return (eps_cauchy + eps_drude - 1)**.5
```

```
class CauchyOpticalConstants(BasicOpticalConstants):
    """Cauchy refraction model for transparent layers"""
    def __init__(self, A, B, C):
        """Cauchy parameter A, B, C with n = A + B * µm^2 / lambda^2 + C * µm^4/ lambda^4"""
        self.__A = A
        self.__B = B*1e6 # VASE shows [B]=µm^2, "1e6" was corrected on 2013/02/10
        self.__C = C*1e12 # VASE shows [C]=µm^4, "1e12" was corrected on 2013/02/10

    def _n(self, wavenumber):
        """calculate n(complex)"""
        res = np.ones(wavenumber.shape, dtype=np.complex)
        wl = 1.0e7 / wavenumber
        return self.__A + self.__B * wl**(-2.0) + self.__C * wl**(-4.0) #"wl" was corrected on 2013/02/10

class PlasmaCalc(object):
    """Calculate the plasma absorption effect on transmission, absorption, and reflection"""

    def __init__(self, n0, n1, AoI):
        assert isinstance(n0, BasicOpticalConstants)
        assert isinstance(n1, BasicOpticalConstants)
        self.n0 = n0
        self.n1 = n1
        self.setAoI(AoI)

    def setAoI(self, AoI):
        self.__AoI = AoI
        self.__alpha = AoI / 180.0 * np.pi

    def getAoI(self, AoI):
        return self.__AoI

    def __calcBeta(self, wavenumber):
        """calculates the refrated angle within the layer"""
        return np.arcsin(np.real(n0.n(wavenumber)) / np.real(n1.n(wavenumber)) * np.sin(self.__alpha))

    def calcValues(self, wavenumber):
        """calculate transmission, absorption, and reflection"""
        alpha = self.__alpha
        beta = self.__calcBeta(wavenumber)

        n0 = self.n0.n(wavenumber)
        n1 = self.n1.n(wavenumber)
        rs = (n0 * np.cos(alpha) - n1 * np.cos(beta)) / (n0 * np.cos(alpha) + n1 * np.cos(beta))
        rp = (n1 * np.cos(alpha) - n0 * np.cos(beta)) / (n1 * np.cos(alpha) + n0 * np.cos(beta))
        ts = 2 * n0 * np.cos(alpha) / (n0 * np.cos(alpha) + n1 * np.cos(beta))
        tp = 2 * n0 * np.cos(alpha) / (n1 * np.cos(alpha) + n0 * np.cos(beta))
        R = (np.abs(rs)**2.0 + np.abs(rp)**2.0) / 2.0
        T = (np.abs(ts)**2.0 + np.abs(tp)**2.0) / 2.0
        A = 1.0 - R - T
        return T, A, R
```

```
# main program

# Ne = input('Free carrier concentration (in cm^-3): '); Tau = input('Free carrier life time (in s): ')
Ne = 1e16; Tau = 0.6e-12
# Mat = raw_input('Material (Si, Ge, SiO2): ')
Mat = 'Si'

#Cauchy-Parameter
if Mat == 'Ge':
    An = 4.00259; Bn = 0.40521; Cn = 0.03531
elif Mat == 'Si':
    An = 3.41817; Bn = 0.14163; Cn = 0.01739
elif Mat == 'SiO2':
    # An = 1.43475; Bn = 0.0196; Cn = 0.0 # VASER SiO2.mat
    An = 1.46; Bn = 2.44e-3; Cn = 9.72e-5 # http://www.tcd.ie/Physics/opticslab/facilities/sample%20projects/SiO2.php
else:
    print 'Unknown Material!'
    quit()

wn = np.arange(0.0,700.0, 0.1) # (start, end, step) multiply with *100/2 to get values comparable to Silicon from VASE

n0 = VoidOpticalConstants()
n1 = DrudeCauchyOpticalConstants(Ne, Tau, An, Bn, Cn)
# n_SiOx = CauchyOpticalConstants(1.46, 2.44e-3, 9.72e-5)

N = n1.n(wn)
lm1 = LayerModel(wn, unit='cm-1', angle_of_incidence=20.0)
lm1.setAmbient(n0.n(wn))
# lm1.setSubstrate(n1.n(wn))

lm1.setSubstrate(n0.n(wn))
# lm1.addLayer(n0.n(wn),0 )


# lm1.addLayer(n1.n(wn), 2000)
# lm1.addLayer(CauchyOpticalConstants(1.25, 0.0, 0.0).n(wn), 19000)
# lm1.addLayer(n1.n(wn), 2000)

lm1.addLayer(n1.n(wn), 7900)


R2 = lm1.R() # 0.5 * (np.abs(lm1.rss())**2.0 + np.abs(lm1.rpp())**2.0)
T2 = lm1.T() # 0.5 * (np.abs(lm1.tss())**2.0 + np.abs(lm1.tpp())**2.0)
A2 = 1 - T2 - R2


Rs = []
Ts = []
```

```
thickness = [7900,3000,41] # [center, width (+/-), steps] if width equals center, then maximum roughness is used (default: 8000,8000,41)
if thickness[2] == 1:
    weight = [1.0]
    t1 = [thickness[0]]
else:
    weight = np.arange(-3.0, 3.0 + 3.0 / (thickness[2]-1.0), 6.0/(thickness[2]-1.0)) # -3 to 3
    weight = np.exp(-0.5*weight**2.0) # gaussian distribution (-3 to 3 -> 99.9%)
    weight /= np.sum(weight)
    t1 = np.arange(thickness[0]-thickness[1],
                               thickness[0]+thickness[1] + (thickness[1] / (thickness[2]-1.0)), \
                               2.0 * thickness[1]/(thickness[2]-1.0))

for i, t in enumerate(t1):
    #print weight[i], t
    lm1.setLayerThickness(0,t)
    Rs.append(weight[i] * lm1.R())
    Ts.append(weight[i] * lm1.T())

R2 = np.sum(Rs, axis=0)
T2 = np.sum(Ts, axis=0)
A2 = 1 -  R2 - T2

#lm1.addLayer(CauchyOpticalConstants(3.4,0,0).n(wn), 130000)

print lm1.rss(), lm1.rpp()

pl.figure(0)
pl.plot(wn, np.imag(n1.n(wn)), 'r-', label="k")
pl.plot(wn, np.real(n1.n(wn)), 'b-', label="n")
pl.xlabel('Wellenzahl / cm$^{-1}$')
pl.ylabel('n, k')
pl.legend(loc='best')

pl.figure(1)
pl.plot(wn, R2, 'b-', label="Reflektionsgrad")
pl.plot(wn, T2, 'r-', label="Transmissionsgrad")
#pl.plot(wn, A2, 'k-', label="Absorbtionsgrad")
pl.xlabel('Wellenzahl / cm$^{-1}$')
pl.ylabel('R, T')
pl.legend(loc='best')

pl.show()
```

```
# prepare data for saving
fn = 'RTA_c%gpqcm_t%gs_mat%s.txt' % (Ne, Tau, Mat)

output_data = np.zeros((wn.size,6), dtype=float)
output_data[:,0] = wn
output_data[:,1] = np.real(n1.n(wn))
output_data[:,2] = np.imag(n1.n(wn))
output_data[:,3] = R2
output_data[:,4] = T2
output_data[:,5] = A2

header = "Wellenzahl / cm^-1\tn\tk\tR\tT\tA\n"


# save the data
f1 = open(fn, 'w')
f1.write(header)
np.savetxt(f1, output_data, fmt='%.18g', delimiter='\t')
f1.close()
```

Tabellarischer Lebenslauf

Personaldaten

Name:	Seidel
Vorname:	Falko
Geburtsdatum:	22.11.1983
Geburtsort:	Karl-Marx-Stadt
Anschrift:	Reichenhainer Straße 45, D-09126 Chemnitz
Mobil:	0049160 92674551
e-Mail:	seidel.falko@gmx.de
Familienstand:	ledig

Arbeitsverhältnis mit der IAV GmbH

01.06.2014 – heute	GT-SUITE Simulationen in der Vorentwicklung von Verbrennungsmotoren
Juli 2003	Tecplot-Programmierung zur Auswertung von Strömungsdaten der DGV-Messung

Promotionsstudium an der TU Chemnitz

19.12.2014	Öffentliche Verteidigung
15.08.2013	Einleitung des Promotionsverfahrens
07.08.2013	Einreichung der Arbeitsschrift
01.01.2010	Beginn der Dissertation zum Dr. rer. nat.

Öffentlicher Dienst an der TU Chemnitz

01.01.2012 – 31.01.2014	wissenschaftlicher Mitarbeiter
01.01.2010 – 31.12.2011	Promotionsstipendium der Sächsischer Aufbaubank
09.11. – 31.12.2009	wissenschaftlicher Mitarbeiter
17.08. – 16.10.2009	wissenschaftliche Hilfskraft

Hochschulstudium an der TU Chemnitz

17.07.2009	Diplom mit der Gesamtnote 1,8
2003 – 2009	Studium zum Dipl.-Physiker

Schulbildung

2000 – 2003	Technisches Gymnasium im BSZ Oelsnitz / Erzgebirge
1995 – 2000	Mittelschule St. Egidien
1990 – 1995	Grundschule St. Egidien

Besondere Kenntnisse

2010 – 2014	Promotionsarbeit: „Dünne Siliziumschichten für photovoltaische Anwendungen hergestellt durch ein Ultraschall-Sprühverfahren“
2009 – 2010	Diplomarbeit: „In-situ Ellipsometrie- und Reflektions-Anisotropie-Spektroskopie – Untersuchungen des Wachstums von Phthalocyaninschichten auf Silizium“
2007	Spezialisierungspraktikum: „FTIR – Spektroskopie und Ellipsometrie an α-NPD-, AlQ_3- und Pentacen-Schichten“

Lehrtätigkeit an der TU Chemnitz

WS 2013/14	Leitung eines Seminars und Übung zur Vorlesung: „Naturwissenschaftliche Grundlagen der Kognition“
WS 2012/13	Betreuung eines Spezialisierungspraktikums: „Skalierung von mittels Spray Coating hergestellten Siliziumschichten“ von Daniel Bülz
WS 2012/13	Betreuung eines Umlaufpraktikums: „Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie: Bestimmung der Änderung der optischen Bandlücke eines Siliziumkristalls aufgrund mechanischer Verspannung“
WS 2009/10 und SS 2010	Leitung eines Seminars zur Vorlesung: „Photonik - Aspekte der modernen Optik“

Fremdsprachen

Englisch	fließend in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse des Abitur

Liste der Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Artikel

B. Büchter, F. Seidel, R. Fritzsche, I. G. Toader, D. Lehmann, D. Bülz, R. Buschbeck, A. Jakob, S. Schulze, H. Freitag, H. Lang, M. Hietschold, D. R. T. Zahn, M. Mehring, “Polycrystalline Silicon Foils by Flash Lamp Annealing of Spray Coated Silicon Nanoparticle Dispersions”, (Artikel in Bearbeitung)

B. Büchter, F. Seidel, R. Fritzsche, I. Toader, R. Buschbeck, A. Jakob, S. Schulze, H. Freitag, H. Lang, M. Hietschold, D. R. T. Zahn, M. Mehring, "Flash Lamp Annealing of Spray Coated Films Containing Oxidized or Hydrogen Terminated Silicon Nanoparticles", J. Mater. Sci. **49** (23) (2014) 7979-7990, DOI: 10.1007/s10853-014-8505-8

F. Seidel, I. G. Toader, D. Bülz, P. Schäfer, O. D. Gordan, and D. R.T. Zahn, "Flash Lamp Annealing of Spray Coated Films Containing Oxidized or Hydrogen Terminated Silicon Nanoparticles", Thin Solid Films A **562** (2014) 282-290, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.04.081

R. Fritzsche, F. Seidel, T. Rüffer, R. Buschbeck, A. Jakob, H. Freitag, D. R. T. Zahn, H. Lang, M. Mehring, "New Organosilanes based on N-Methylpyrrole - Synthesis, Structure and Characterization", J. Org. Chem. **755** (2014) 86-92, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.01.009
D. Lehmann, F. Seidel, and D. R. T Zahn, SpringerPlus **3**:82 (2014), Open Access, DOI: 10.1186/2193-1801-3-82

D. Lehmann, F. Seidel, and D. R. T Zahn, SpringerPlus **3**:82 (2014), Open Access, DOI: 10.1186/2193-1801-3-82

S. Knohl, A. K. Roy, R. Lungwitz, S. Spange, T. Mäder, D. J. Nestler, B. Wielage, S. Schulze, M. Hietschold, H. Wulff, C. A. Helm, F. Seidel, D. R. T. Zahn, W. A. Goedel, "Non-aqueous Atomic Layer Deposition (ALD) of Aluminum Phosphate", J. Appl. Mater. Interf. **5** (2013) 6161-6167, DOI: 10.1021/am401092z

R. D. Rodriguez, E. Sheremet, D. J. Thurmer, D. Lehmann, O. D. Gordan, F. Seidel, A. Milekhin, O. G. Schmidt, M. Hietschold, and D. R. T. Zahn, "Temperature Dependent Raman Investigation of Rolled-Up InGaAs/GaAs Microtubes", Nanoscale Res Lett. **7** (1) (2012) 594, DOI: 10.1186/1556-276X-7-594

F. Lüttich, D. Lehmann, F. Seidel, D. R. T. Zahn, H. Graaf, and C. von Borczyskowski, "Morphological Characterization of Spray-Coated PCBM Thin Films", e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10** (2012) 538-541, DOI: 10.1380/ejssnt.2012.538

F. Seidel, L. Ding, O. D. Gordan, and D. R. T. Zahn, "Multi-phase model for reflection anisotropy spectra of copper phthalocyanine films on anisotropic silicon substrates", J. Vac. Sci. Technol. B **30** (1) (2012) 012401-1, 012401-6, DOI: 10.1116/1.3677823

F. Seidel, M. Fronk, C. Himcinschi, V. Chis, D. R. T. Zahn, "Spectroscopic Ellipsometry and Reflection Anisotropy Spectroscopy of Lutetium Diphthalocyanine Films on Silicium", Phys. stat. sol. (c) **7** (2) (2010) 222, DOI: 10.1002/pssc.200982464

Vorträge

F. Seidel, O. D. Gordan, R. Fritzsche, B. Büchter, A. Jakob, R. Buschbeck, H. Freitag, A. Liebig, M. Hietschold, M. Albrecht, H. Lang, M. Mehring, and D. R. T. Zahn, "In Line Monitoring of Polycrystalline Silicon Formation by Spray Coating and Flash Lamp Annealing of Silicon Nanoparticle Suspensions", 8th Workshop Ellipsometry, 10.03. - 12.03.2014, Berlin, Germany, 2014

A. Jakob, B. Büchter, R. Fritzsche, F. Seidel, I. G. Toader, M. Schwichtenberg, K. Assim, R. Buschbeck, M. Mehring, D. R. T. Zahn, and H. Lang, "Materialien für photovoltaische Bauteile", 9-te Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 03.09. - 05.09.2013, Zeulenroda, Germany, 2013

F. Seidel, O. D. Gordan, and D. R. T. Zahn, “Molecular Tilt Angle Determination of CuPc Deposited under Different Vacuum Conditions”, DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, 2013

F. Lüttich, D. Lehmann, F. Seidel, H. Graaf, D. R. T Zahn, and C. v. Borczyskowski , "Morphological Characterization of Sprayed Air Stable", 16th edition of the International Conference on Solid Films and Surfaces, 01.07.-06.07.2012, Genoa, Italy, 2012

Poster

F. Seidel and D. R. T. Zahn, “Reflection Anisotropy Spectroscopy of Mechanically Strained Silicon”, 17-te Festkörper Analytik Konferenz 01.07.-03.07.2013, Chemnitz, Germany, 2013

F. Seidel, F. Fromm, O. D. Gordan, T. Seyller, and D. R. T. Zahn, ”Graphene on 6√3 SiC studied by Reflectance Anisotropy and Far Infrared Spectroscopy”, 7th Graphene Week, 02.06.-07.06.2013, Chemnitz, Germany, 2013

D. Bülz, F. Seidel, I. G. Toader, R. Fritzsche, B. Büchter, A. Jakob, R. Buschbeck, M. Mehring, H. Lang, and D. R. T. Zahn, “Flash Lamp Annealing of Spray Coated Silicon Nanoparticle Films”, DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, 2013

E. Sheremet, R. D. Rodriguez, D. J. Thurmer, O. D. Gordan, F. Seidel, D. Lehmann, O. G. Schmidt, M. Hietschold, and D.R.T. Zahn, "Temperature Dependent Raman Investigation of Rolled-Up InGaAs/GaAs Microtubes", International Conference on Superlattices, Nanostructures, and Nanodevices, 22.07. - 27.07.2012, Dresden, Germany, 2012

F. Seidel, I. G. Korodi, D. Bülz, P. Schäfer, O. D. Gordan, S. Koth, R. Fritzsche, A. Jakob, R. Buschbeck, R. Baumann, M. Mehring, H. Lang, M. Hietschold, H. Wiggers, and D.R.T. Zahn, "Flash Sintering of Spray Coated Films Containing Oxidised or Hydrogen Terminated Silicon Nanoparticles" , 16th edition of the International Conference on Solid Films and Surfaces, 01.07. - 06.07.2012, Genoa, Italy, 2012

I. G. Korodi, F. Seidel, P. Schäfer, D. Bülz, O. D. Gordan, A. Jakob, S. Möckel, H. Lang, M. Hietschold, and D. R. T. Zahn, "Sprayed ZnO Thin Films Obtained from $Zn(acac)_2$ and $Zn(moea)_2$ Precursors: A Spectroscopic and Morphological Study", 16th edition of the International Conference on Solid Films and Surfaces, 01.07. - 06.07.2012, Genoa, Italy, 2012

F. Seidel, I. G. Korodi, D. Bülz, S. Koth, R. Fritzsche, O. D. Gordan, R. Baumann, M. Mehring, M. Hietschold, H. Wiggers, and D. R. T. Zahn, “Silicon Nanoparticle Sprayed Films and Their Characterization by Ellipsometry, Raman Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy”, DPG Spring Meeting, Berlin, Germany, 2012

I. G. Korodi, F. Seidel, D. Bülz, S. Koth, R. Fritzsche, O. D. Gordan, R. Baumann, M. Mehring, H. Wiggers, and D. R. T. Zahn, "Characterisation of Silicon Nanoparticle Sprayed Films by Means of Ellipsometry and Raman Techniques", 7th Workshop Ellipsometry, 05.03. - 07.03.2012, Leipzig, Germany, 2012

O. Gordan, W. Peng, F. Seidel, I. Vrejoiu, C. Himcinschi, C. Cobet, N. Esser, D. R. T. Zahn, "High-k Materials Strain Detection by Ellipsometry", 6th Workshop Ellipsometry, 21.02. - 24.02.2011, Berlin, Germany, 2011

F. Seidel, O. D. Gordan, A. Jakob, R. Buschbeck, S. Koth, H. Lang, R. Baumann, D. R. T. Zahn, "Raman and Infrared Spectroscopic Investigation of Nanocrystalline Silicon Powder and Films", ISFSI-13, 03.07. - 08.07.2011, Prague, Czech Republic, 2011

F. Seidel, O. Gordan, R. Buschbeck, A. Jakob, D. R. T. Zahn , "Investigations of Thin Films Derived from Nanocrystalline Silicon Powder Applying Raman, Infrared Spectroscopy, and Spectroscopic Ellipsometry", DPG Spring Meeting, Dresden, Germany, 2011

F. Seidel, L. Ding, D. R. T. Zahn, "Model Supported Generation of Reflection Anisotropy Spectra of Copper Phthalocyanine Films on Isotropic and Anisotropic Silicon Substrates", DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, 2010

F. Seidel, D. R. T. Zahn, "Reflection Anisotropy Spectra Simulations of Mechanically Strained Silicon", 3rd NanoCharm School on Ellipsometry, 27.02. - 05.03.2010, Salzburg, Austria, 2010

F. Seidel, O. Gordan, D. R. T. Zahn, "Evaluation of Ellipsometry Measurements of Copper Phthalocyanine Films on Silicon and Silicon Oxide Prepared under Different Vacuum Conditions", 5th Symposium on Vacuum based Science and Technology (SVST-5), 28.09. - 30.09.2010, Kaiserslautern, Germany, 2010

F. Seidel, L. Ding, O. Gordan, D. R. T. Zahn, "Multi Phase Model Generation of Reflection Anisotropy Spectra of Copper Phthalocyanine Films on Vicinal Silicon Substrates", 57th International Symposium & Exhibition (AVS-57) , 17.10. - 22.10.2010, Albuquerque, New Mexico, USA, 2010

O. Gordan, W. Peng, F. Seidel, I. Vrejoiu, C. Himcinschi, C. Cobet, N. Esser, D. R. T. Zahn , "$LaAlO_3$ Thin Films vs. Single Crystal - an Ellipsometry Study", BESSY usermeeting 2010, 09.12. - 10.12.2010, Berlin, Germany, 2010

F. Seidel, M. Fronk, C. Himcinschi, V. Chis, D. R. T. Zahn, "In situ and ex situ Ellipsometry and Reflexion Anisotropy Spectroscopy of rare-earth-diphthalocyanine films", DPG Spring Meeting, Dresden, Germany, 2009

L. Ding, F. Seidel, M. Zerson, C. Himcinschi, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, "The Morphology and Optical Properties of CuPc Thin Films on Passivated Si(111)", DPG Spring Meeting, Dresden, Germany, 2009

L. Ding, F. Seidel, C. Himcinschi, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, "In situ investigation of phthalocyanine thin films grown on H-Si(111)", 5th Workshop of Spectroscopy, 02.03. - 04.03. 2009, Zweibrücken, Germany, 2009

F. Seidel, M. Fronk, C. Himcinschi, V. Chis, D. R. T. Zahn, "Spectroscopic Ellipsometry and Reflection Anisotropy Spectroscopy on Lutetium Diphthalocyanine Films on Silicon", 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 05.07. - 12.07.2009, Weimar, Germany, 2009

M. Friedrich, D. Lehmann, F. Seidel, and D. R. T. Zahn, "Ellipsometry Investigation of Pentacene Thin Films", DPG Spring Meeting, Berlin, Germany, 2008

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig ohne Verwendung zusätzlicher als in ihr angegebener Hilfsmittel bearbeitet und erstellt zu haben. Diese Arbeit wurde zu keinen anderen Prüfungszwecken vorgelegt. Alle wörtlichen und inhaltlichen Zitate können anhand ihrer Kennzeichnung nachvollzogen werden.

Chemnitz, den 07.08.2013

Falko Seidel