

Untersuchung der THz-Emission von Silizium
in Abhängigkeit von Grenzflächen- und Kristalldefekten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Ulrike Blumröder

1. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Nolte, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Gutachter: Prof. Dr. Frank Schmidl, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Gutachter: Prof. Dr. René Beigang, Technische Universität Kaiserslautern

Datum der Disputation: 10.06.21

Zusammenfassung

Optisch basierten, kontaktfreien Untersuchungsmethoden kommt in der Halbleitercharakterisierung eine große Bedeutung zu. Die Untersuchung der THz-Emission optisch angeregter Halbleitergrenzflächen ermöglicht eine Abbildung des Ladungsträgertransportes und der Feldstruktur der entsprechenden Grenzfläche. Bisher lag der Fokus der untersuchten Materialien vordergründig auf III-V-Halbleitern. Für eine Erschließung der THz-Emission für Anwendungen im Bereich der Halbleitercharakterisierung ist jedoch auch eine Analyse weniger effizienter THz-Emitter, allen voran Silizium, wünschenswert. Bislang existieren jedoch keine Studien, die sich mit den Erzeugungsmechanismen von THz-Strahlung an unkontaktierten Silizium-Grenzflächen auseinandersetzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher erstmals Grundlagenuntersuchungen zur Erzeugung von THz-Strahlung im Silizium vorgestellt. Der Fokus liegt dabei vor allem auf der Sensitivität der THz-Emission gegenüber Grenzflächen- und Kristalldefekten. Vergleichend werden zusätzlich andere, etablierte Verfahren der Halbleitercharakterisierung herangezogen.

Die unkontaktierte Siliziumoberfläche stellt üblicherweise eine Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumdioxid dar, die spezifische Grenzflächenladungen aufweist. Eine theoretische Abschätzung auf Basis des Drift-Diffusionsmodells ergab, dass sich Silizium bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 800 nm wie ein reiner Oberflächenfeldemitter verhalten und damit eine Detektion von Änderungen des Oberflächenpotentials durch eine entsprechende Grenzflächenpräparation möglich sein sollten. Die experimentellen Untersuchungen zeigen jedoch, dass dies nur eingeschränkt möglich ist. Zwar zeigt die THz-Emission eine hohe Sensitivität gegenüber der Grenzflächenpräparation, jedoch spiegelt sich die Richtung der Bandverbiegung nur bedingt in den THz-Signalen wider. Die Ursache für dieses Verhalten wird derzeit vor allem in der langen Lebensdauer der Ladungsträger im Silizium in Kombination mit der hohen Repetitionsrate des verwendeten Lasersystems vermutet, die zur Erzeugung einer stationären Hintergrunddicke photogenerierter Ladungsträger führen. Dies resultiert in der Einstellung eines stationären Nichtgleichgewichtszustandes, der sich stark vom Ausgangszustand der Grenzfläche unterscheiden kann. Dies stellt eine größere Herausforderung als bei der Untersuchung von III-V-Halbleitern dar und wird für zukünftige Untersuchungen eine Anpassung der experimentellen Bedingungen notwendig machen, um den Einfluss der Anregung vom Anteil der Grenz-

flächenladungen zu separieren.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit die Detektierbarkeit oberflächennaher Kristallschädigungen im Silizium mittels THz-Emission untersucht. Die Kristalldefekte wurden gezielt durch Ionenimplantation eingebracht. Es wurde gezeigt, dass die THz-Emission direkt mit der Defektdichte korreliert werden kann. Bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm gibt das THz-Signal vor allem die Minderung der Transportparameter wie Mobilität und Lebensdauer wieder. Unter Anregung mit 800 nm reflektiert es auch die Änderung des Fermi-niveaus im implantierten Bereich. Durch die Sensitivität der THz-Emission gegenüber der Änderung der elektrischen Eigenschaften des entsprechenden Halbleitermaterials kann sie zur Identifikation von Punktdefekten herangezogen werden, die nicht durch klassische Verfahren, wie beispielsweise der Rutherford-Rückstreuung, detektierbar sind.

Abstract

Optical based non-contact measurement techniques are of great importance in semiconductor device characterization. THz emission from optically excited semiconductor interfaces permits the investigation of transport mechanisms and potential barriers at semiconductor interfaces. So far most available studies concentrate on III-V-compounds. Opening up THz emission for new applications in the area of semiconductor device characterization, the usability of THz emission as an analysis tool for low efficient THz emitters like silicon has to be proven as well. Nevertheless, currently no systematic studies on the generation mechanisms of THz radiation in silicon are available. This thesis presents basic studies on THz emission from bare silicon surfaces. Within this work special attention will be paid to the sensitivity of THz emission against interface charges and crystal defects. The results of THz emission are compared with other experimental techniques from solid state characterization. Bare silicon surfaces can usually be understood as an interface between silicon and a naturally grown or technically prepared silicon dioxide with specific interface defects and oxide charges. A theoretical study based on the drift-diffusion model suggests that silicon serves as a surface field emitter under excitation with 800 nm. Therefore, changes in the surface potential due to different preparation conditions should be detectable via THz emission. However, the experimental studies of this work indicate that this is only possible when certain experimental conditions are fulfilled. Although THz emission appears to be highly sensitive against surface preparation, the THz signals only partially reflect the sign of the surface potential. This behaviour is currently addressed to the long carrier lifetime in silicon that leads to a stationary background concentration of photocarriers in combination with the high repetition frequency of the laser system and create a non equilibrium surface condition differing from the original surface potential. This makes investigations of silicon interfaces more challenging compared to the investigation of III-V-compounds. Future experiments therefore have to adapt the experimental excitation conditions to separate the influence of interface charges from the impact of excitation conditions in silicon.

The second part of the study concentrates on the detection of crystal defects close to the surface. In this study ion implantation was used to produce a controlled number of defects within the silicon crystal. It was demonstrated that the THz amplitude can be

correlated with defect density. Using an excitation wavelength of 400 nm THz emission mainly reflects the altered transport properties in the damaged crystal region. Changing the excitation wavelength to 800 nm it mainly probes the altered position of the Fermi level inside the ion damaged crystal region. Since THz emission is strongly influenced by the damage-induced alteration of electrical properties it can be used for the identification of point defects, that are not accessible by using classic methods like Rutherford backscattering.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 3 |
| 2. Erzeugung gepulster THz-Strahlung an Halbleiteroberflächen | 9 |
| 2.1. Relaxationsprozesse im photoleitenden Halbleiter | 9 |
| 2.2. Photoleitende Schalter | 11 |
| 2.3. Natürliche Oberflächenemitter | 17 |
| 3. Experimentelle Verfahren | 25 |
| 3.1. Zeitaufgelöste THz-Spektroskopie | 25 |
| 3.1.1. Experimentelles Setup | 25 |
| 3.1.2. Frequenzfilterung durch Abbildungsoptiken und Detektion mittels photoleitender Antennen | 28 |
| 3.2. Messung der Oberflächenphotospannung (SPV) | 31 |
| 3.3. Charakterisierung von Kristallschäden | 34 |
| 3.3.1. Rutherford-Rückstreuung (RBS) | 34 |
| 3.3.2. Transiente Photoreflektivitätsmessung (TP) | 35 |
| 4. THz-Emission von Siliziumeinkristallen | 39 |
| 4.1. Einfluss der Dotierkonzentration | 40 |
| 4.1.1. Elektrische Charakterisierung der verwendeten Siliziumwafer | 40 |
| 4.1.2. Untersuchung der THz-Emission | 41 |
| 4.2. Einfluss von Grenzflächendefekten auf die THz-Emission | 48 |
| 4.2.1. Das Defektmodell der Si/SiO ₂ -Grenzfläche | 49 |
| 4.2.2. Untersuchung der Oberflächenphotospannung dotierter Siliziumwafer | 52 |
| 4.2.3. Einfluss der Si/SiO ₂ -Grenzfläche | 56 |
| 5. Charakterisierung von Kristallschäden mittels THz-Emission | 73 |
| 5.1. Erzeugung von Kristallschäden mittels Ionenimplantation | 73 |
| 5.2. Defektcharakterisierung | 76 |
| 5.2.1. Rutherford-Rückstreuung (RBS) | 76 |
| 5.2.2. Transiente Photoreflektivitätsmessung (TP) | 78 |

| | |
|---|------------|
| 5.3. Untersuchung der Defektakkumulation mittels THz-Emission | 81 |
| 5.3.1. Fluenzabhängigkeit der THz-Emission | 81 |
| 5.3.2. Einfluss der Defektkonzentration auf die THz-Emission | 85 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 93 |
| A. Eigenschaften typischer THz-Emitter | 97 |
| B. Elektrische Charakterisierung der verwendeten Siliziumwafer | 99 |
| C. Modell zur Beschreibung der THz-Emission von Silizium | 105 |
| D. Abschätzung der Ladungsträgerakkumulation | 113 |
| E. Einfluss von Umladungen auf die Bandverbiegung | 119 |
| F. THz-Emission von Silizium bei Anregung mit 400 nm | 125 |
| Literaturverzeichnis | 127 |
| Abbildungsverzeichnis | 151 |
| Symbole | 153 |
| Abkürzungen | 155 |
| Publikationsliste | 157 |
| Ehrenwörtliche Erklärung | 159 |
| Danksagung | 161 |

1. Einleitung

Silizium zählt zu den wichtigsten Materialien der Halbleiterindustrie. Siliziumbasierte Solarzellen stellten 2019 etwa 95 % der weltweiten Solarzellenproduktion [1]. Die Mikroelektronik wird nahezu vollständig von siliziumbasierten Bauelementen dominiert [1, 2]. Die technologische Verwendung des Siliziums ist vor allem an die Fertigungsprozesse zur Herstellung reinen Siliziums hoher elektronischer Qualität und den darauf basierenden Bauelementen sowie den Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumdioxid (SiO_2) und deren Manipulierbarkeit geknüpft. Oberflächenladungen und Grenzflächendefekte spielen beispielsweise bei der Passivierung von Solarzellen und für die Kenndaten innerhalb der MOS-Technologie eine entscheidende Rolle [3–6]. Durch die fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente kommt der Untersuchung und technologischen Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften eine noch größere Bedeutung zu. Auch Kristalldefekte haben besonders durch ihre Auswirkung auf Transportparameter, wie der Mobilität oder der Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger, einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauelementen. Dies wird bei der Verwendung polykristalliner Solarzellen, der Entwicklung neuartiger, dünnschichtbasierter Solarzellen auf Basis nanokristallinen Siliziums oder der Bestimmung des Einflusses von Strahlenschäden innerhalb der Sensorik deutlich [7–9].

Für die Untersuchung dieser Material- und Grenzflächeneigenschaften existiert eine Vielzahl von Charakterisierungsverfahren [10]. Während für die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration oder des Rekombinationsverhaltens bereits verschiedene optische Verfahren wie beispielsweise Infrarotabsorption oder Photolumineszenz verwendet werden, basiert die Analyse von Grenzflächen- und Oxidladungen sowie den entsprechenden Barrierehöhen der Halbleitergrenzflächen größtenteils auf Kapazitäts- und Strommessungen, die eine elektrische Kontaktierung der Probe voraussetzen (s. [10]). Für eine Untersuchung unvollständig prozessierter Bauelemente, die eine Charakterisierung einzelner Prozessschritte ermöglichen, sind jedoch kontaktfreie Untersuchungsmethoden erforderlich. Der Entwicklung optisch-basierter Verfahren, die eine kontakt- und möglichst zerstörungsfreie Charakterisierung der elektrischen Grenzflächeneigenschaften ermöglichen, kommt daher eine große Bedeutung zu. Eine nahezu kontakt- und zerstörungsfreie Grenzflächenanalyse ermöglicht bislang nur die Untersuchung der Oberflächenspannung bzw. Oberflächenpho-

tospannung [10, 11], die Aussagen zur Höhe des Oberflächenpotentials, der energetischen Verteilung von Grenzflächenzuständen aber auch der Dotierkonzentration oder der Lebensdauer erlaubt [11, 12]. Dadurch kann auch der Einfluss der Oberflächenbehandlung nach einzelnen Prozessschritten untersucht werden [13, 14]. Als ein rein optisches Verfahren zur Untersuchung von Grenzflächen, insbesondere zwischen Halbleitern und Dielektrika, gewinnt die TD-SHG-Methode (von engl. **t**ime-**d**eependent-**s**econd-**h**armonic-**g**eneration) zunehmend an Bedeutung [15–18].

Der THz-Spektralbereich, der üblicherweise Frequenzen von 0,1 - 10 THz umfasst und somit den Übergang zwischen Infrarot- und Mikrowellenstrahlung bildet [19], besitzt breite Applikationsmöglichkeiten im Bereich der Materialanalyse [20–24]. Die THz-Zeitbereichsspektroskopie (THz-TDS) bietet in ihren unterschiedlichen Ausführungen vielfältige Möglichkeiten in der berührungslosen und kontaktfreien Halbleitercharakterisierung. Insbesondere die Analyse der THz-Emission optisch angeregter Halbleitergrenzflächen ermöglicht eine Abbildung des Ladungsträgertransportes und der Feldstruktur der entsprechenden Grenzfläche [25, 26]. Bislang wurde vordergründig die Erzeugung von THz-Strahlung in III-V-Halbleitern analysiert. Für eine breite Anwendung der THz-Emission im Bereich der Halbleitercharakterisierung ist allerdings auch eine Analyse weniger effizienter THz-Emitter, in erster Linie Silizium, wünschenswert. Untersuchungen zu unkontaktierten Siliziumgrenzflächen existieren jedoch bislang kaum. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher erstmalig Grundlagenuntersuchungen zur Emission von THz-Strahlung im Silizium vorgestellt. Zunächst soll dafür ein kurzer Überblick über die verschiedenen Verfahren der THz-Spektroskopie gegeben werden, um darauf aufbauend die Ziele dieser Arbeit abzuleiten.

Halbleitercharakterisierung mittels THz-Spektroskopie

Die Plasma- und Stoßfrequenzen moderat dotierter Halbleiter liegen im Bereich einiger THz [22, 27, 28]. Auch ultraschnelle Transportphänomene nach Anregung mit fs-Pulsen finden im Bereich von Femtosekunden bis zu wenigen Pikosekunden statt [26]. Daher wurde die THz-TDS schon früh zur Untersuchung von Halbleitern eingesetzt. Die Entwicklung leistungsfähiger Quell- und Detektionssysteme sowie die Realisierung fasergekoppelter THz-Systeme [29, 30] ermöglichte zusätzlich den Übergang zu einer kommerziellen Nutzung der THz-Spektroskopie [31–34]. Insbesondere die Integration von Positioniersystemen, Anpassungen in der Datenaufnahme und die Entwicklung von Nahfeldsonden gestatten eine orts aufgelöste Detektion der THz-Strahlung und somit Anwendungen im Bereich der 2D-Inspektion von Halbleitern [35–39].

Die Erzeugung gepulster THz-Strahlung erfolgt üblicherweise durch die Beschleunigung der mit einem ultrakurzen Laserpuls generierten Ladungsträger in einem elektrischen Feld.

Die Quelle dieser Felder bilden die an Halbleiterober- und -grenzflächen existierenden Raumladungszonen. Über eine Kontaktierung des Halbleiters kann die Beschleunigung jedoch auch in externen elektrischen Feldern erfolgen. Der ultraschnelle Ladungstransport führt zur Emission elektromagnetischer Strahlung mit Frequenzen im THz-Bereich. Die Detektion der THz-Strahlung kann analog mit einer Antenne erfolgen, in der die generierten Ladungsträger durch das von dem Sender abgestrahlte elektrische Feld des THz-Pulses beschleunigt werden [40]. Dafür wird der Laserpuls meist in zwei Teile geteilt. Ein Teil fungiert als Anregungspuls des Senders, der zweite Teil wird für die Detektion der THz-Strahlung verwendet. Die zeitaufgelöste Detektion des THz-Pulses wird realisiert, indem der für die Detektion verwendete Laserpuls mittels einer Verzögerungsstrecke relativ zu dem für die Generation genutzten Laserpuls verschoben wird. Die THz-Zeitbereich-Spektroskopie (THz-TDS) erlaubt somit eine zeitaufgelöste und phasensensitive Detektion des elektrischen Feldes der THz-Strahlung. Dieses Verfahren ist allen THz-Zeitbereich-Spektroskopiesystemen gemein. Aus der Messung des elektrischen Feldes kann mittels Fourier-Transformation das Spektrum des THz-Pulses erhalten werden.

Für eine Analyse der Transportvorgänge und elektronischen Eigenschaften des Halbleiters haben sich drei verschiedene Varianten etabliert. Bei der Transmissions- bzw. Reflexionspektroskopie (TRS) wird die zu untersuchende Probe mit einem THz-Puls bestrahlt und das transmittierte oder reflektierte THz-Feld vermessen. Da das Absorptionsverhalten des entsprechenden Halbleiters v.a. durch die Konzentration freier Ladungsträger bestimmt wird, lassen sich Aussagen zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit gewinnen, aus der Halbleiterparameter wie die Mobilität und die Ladungsträgerdichte gewonnen werden können [22, 27, 41]. Neben dieser Form der TRS besitzt auch die Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der THz-Transmission nach optischer Anregung des Halbleiters eine große Bedeutung. Bei dieser OPTH-Variante (von engl. **optical-pump THz probe**) wird die Transmission/Reflexion der THz-Strahlung unter gleichzeitiger Lichtanregung vermessen [42]. Damit kann das Abklingverhalten der photoinduzierten Leitfähigkeit verfolgt werden. Dieser Ansatz wird besonders für die Analyse von defektreichen Halbleitermaterialien und Nanostrukturen verwendet, um die Einflüsse von Lokalisierungseffekten und schnellen Rekombinationsprozessen zu untersuchen [43–46]. Das Verfahren wird häufig zur Leitfähigkeitsanalyse von Materialien der Dünnschichtphotovoltaik eingesetzt [46–49].

Bei der THz-Emissionsspektroskopie (THz-ES) ist, im Gegensatz zur TRS- und OPTH-Variante, die zu untersuchende Probe selbst Quelle des THz-Feldes. Der von der Probe abgestrahlte THz-Puls kann als zeitliche Ableitung der laserinduzierten Stromdichte beschrieben werden. Dieser Stromimpuls wird durch den ultraschnellen Transport der Ladungsträger determiniert. Damit hängt er von den Eigenschaften des Halbleiterkristalls wie Bandstruktur, Dotierung und Rekombination ab. Weiterhin wird der La-

dungsträgertransport entscheidend durch das elektrische Feld an Halbleiterober- bzw. -grenzflächen bestimmt, sodass insbesondere die Stärke und Ausdehnung der Raumladungszonen die Emission der THz- Strahlung beeinflussen [25]. Damit ermöglicht die THz-Emission einer Probe auch Aussagen über die Feldstruktur des jeweiligen Halbleiterinterfaces und die Richtung des induzierten Photostroms. Die Nutzung der THz-Emissionsspektroskopie erfolgte bislang vordergründig zur Optimierung der für die Entwicklung leistungsstarker THz-Antennen erforderlichen Halbleitermaterialien. Dementsprechend lag der Fokus bisheriger Untersuchungen auf III-V-Halbleitern wie GaAs oder InAs.

In Verbindung mit einer orts aufgelösten Analyse der elektrischen Felder an Halbleiterober- und -grenzflächen wird die THz-Emission zunehmend für Anwendungen im Bereich der Photovoltaik diskutiert [50–54]. Dies schließt die Analyse von siliziumbasierten Solarzellen ein [52, 53, 55]. Die bisherigen Experimente konzentrieren sich auf die Untersuchung der Feldverteilung an komplett prozessierten, kontaktierten Bauelementen. Grundlagenuntersuchungen zur THz-Emission der unkontaktierten Si/SiO₂-Grenzfläche und insbesondere deren Änderung in Abhängigkeit der Grenzflächenbeschaffenheit finden sich jedoch in der bisherigen Literatur nicht.

Motivation und Struktur der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden erstmalig systematische Untersuchungen zur THz-Emission unkontaktierter Siliziumoberflächen durchgeführt. Der Fokus soll vor allem auf der Sensitivität der THz-Emission gegenüber Grenzflächen- und Kristalldefekten liegen. Dabei wird untersucht, inwieweit sich eine durch die Oberflächenbehandlung hervorgerufene Änderung des Oberflächenpotenzials mit dem detektierten THz-Signal korrelieren lässt und sich die in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse zum Einfluss der Bandverbiegung auf das THz-Signal von p-i-n-Dioden und Schottky-Kontakten auf die unkontaktierte Siliziumoberfläche übertragen lassen. Weiterhin wird der Einfluss und die Detektierbarkeit oberflächennaher Kristallschädigungen untersucht. Für eine bessere Interpretation der THz-Experimente werden andere Verfahren der Halbleiteranalyse hinzugezogen. Dies soll auch einen Vergleich dieser Verfahren mit der THz-Emissionsspektroskopie ermöglichen.

Im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Grundlagen zur Erzeugung gepulster THz-Strahlung an Halbleiteroberflächen erarbeitet. Anschließend wird in Kapitel drei das Verfahren der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie beschrieben und alle weiteren in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Verfahren vorgestellt. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse grundlegender Untersuchungen zum Einfluss der Dotie-

rung und Oberflächenbehandlung auf die THz-Emission von einkristallinem Silizium dargestellt. Das fünfte Kapitel beschäftigt sich schließlich mit der Frage ob die Emission von THz-Strahlung zur Detektion oberflächennaher Defekte genutzt werden kann. Die Erzeugung der Kristalldefekte erfolgt dabei mittels Ionenimplantation. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse werden abschließend in Kapitel sechs zusammengefasst und im Hinblick auf offene Problemstellungen und Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

2. Erzeugung gepulster THz-Strahlung an Halbleiteroberflächen

Die Emission gepulster THz-Strahlung nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen kann als Abstrahlung eines Hertzschen Dipols beschrieben werden [56]:

$$E_{THz} \propto \int_0^\infty \left(\frac{\partial j}{\partial t} + \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \right) dz \quad (2.1)$$

Der erste Term in Gl. 2.1 beschreibt den entstehenden THz-Puls als zeitliche Ableitung der laserinduzierten Stromdichte j . Die durch die fs-Anregung generierten Elektronen-Loch-Paare werden durch ein sich an der Halbleiterober- bzw. -grenzfläche befindliches, elektrisches Feld beschleunigt und führen zur Abstrahlung eines THz-Pulses, solange der Transport der Ladungsträger im (Sub)pikosekundenbereich erfolgt. Der zweite Term beschreibt die zweite zeitliche Ableitung der nichtlinearen Polarisation P_{NL} des Halbleiterkristalls. Die in Gl. 2.1 aufgeführte Integration erfolgt über die Tiefe z . Die Abstrahlung wird somit durch die Eigenschaften des Halbleitermaterials, die Höhe des elektrischen Feldes und die Anregungsbedingungen bestimmt. In diesem Kapitel werden die der THz-Emission zu Grunde liegenden Erzeugungsmechanismen sowie aus der Literatur bekannte Ergebnisse zur THz-Emission an III-V-Halbleitern beschrieben.

2.1. Relaxationsprozesse im photoleitenden Halbleiter

Durch die Absorption von Licht mit Energien oberhalb der Bandlücke besetzen Elektronen Zustände im Leitungsband. Streuprozesse, v.a. die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und mit dem Gitter, führen zu einem Abbau der dabei erhaltenen Überschussenergie und zu einer Wiederherstellung des Ausgangszustandes. Der Relaxationsprozess hängt von dem jeweiligen Halbleitermaterial und den Anregungsbedingungen ab und kann in unterschiedliche, sich teilweise überlappende, zeitliche Bereiche untergliedert werden [57]. Diese sind schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

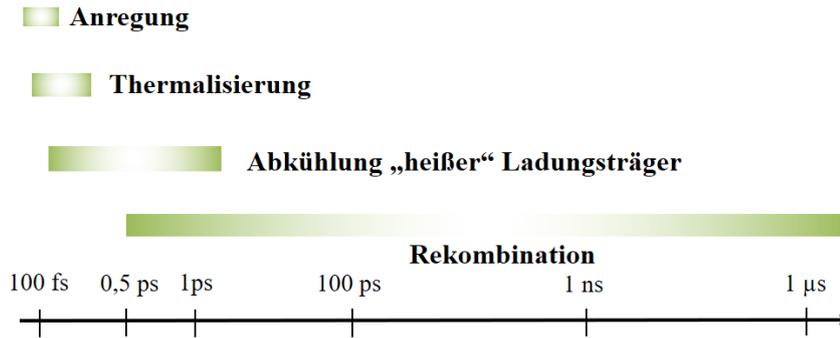


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Zeitskalen von Relaxationsprozessen nach Anregung mit fs-Laserpulsen.

Nach bzw. während der Anregung führt v.a. die Streuung zwischen den Ladungsträgern zur Thermalisierung der Ladungsträger [58–61]. Die Ladungsträger können dann durch eine Fermiverteilung mit einer effektiven Temperatur deutlich oberhalb der Gittertemperatur („heiße“ Ladungsträger) beschrieben werden. In optischen Experimenten liegen die beobachteten Zeitkonstanten typischerweise im Bereich von 100–300 fs [58–60, 62]. Die Streuung zwischen den Ladungsträgern hängt dabei stark von der Dichte des erzeugten Plasmas ab [58, 63].

Zusätzlich wird Energie von den Elektronen an das Gitter durch Elektron-Phonon-Streuung abgegeben. Die „heißen“ Ladungsträger kühlen sich ab. Theoretische Berechnungen und experimentelle Studien zu den damit verbundenen Relaxationszeiten ergaben für Silizium in Abhängigkeit von der Überschussenergie typische Zeitkonstanten im Bereich von 240–400 fs [61, 64–67]. Auch der durch Streuung an Phononen bedingte Transfer zwischen nicht äquivalenten Tälern des Leitungsbandes kann die Relaxationsrate entscheidend beeinflussen. In GaAs ist der energetische Abstand zwischen den Minima des Γ - und L-Tales mit etwa 0,3 eV relativ gering [26], sodass bereits bei geringen Überschussenergien ein Transfer zwischen diesen nicht äquivalenten Tälern des Leitungsbandes stattfinden kann [68, 69]. Lumineszenzuntersuchungen an GaAs mit Photonenenergien von 2 eV ergaben dabei eine Zeitkonstante von etwa 2 ps für den Rücktransfer von Elektronen im Minimum des L-Tales in das Γ -Tal [68]. Die durch den Intervalley-Transfer bedingten unterschiedlichen effektiven Massen und Mobilitäten beeinflussen den Ladungsträgertransport und verursachen damit eine starke wellenlängenabhängige Effizienz der THz-Emission von III-V-Halbleitern (s. Abschnitt 2.3). Bedingt durch die Abschirmung der Elektronen-Phonon-Streuung wird die Relaxationsrate zusätzlich durch die erzeugte Plasmadichte beeinflusst [64, 70, 71]. Dadurch erhöht sich die Relaxationszeit bei Überschreiten einer kritischen Ladungsträgerdichte [64]. Bei GaAs liegen diese kritischen Ladungsträgerdichten bereits bei $N_c \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [70]. Für Silizium sind Abschirmungseffekte dagegen für Ladungsträgerdichten unterhalb von 10^{20} cm^{-3} vernachlässigbar [64, 70].

Nach Abkühlung der heißen Ladungsträger erfolgt schließlich die Rekombination der Elektronen aus dem Leitungsband. Die Rekombinationsprozesse werden ebenfalls durch Dotierung, Kristallqualität und die Anregungsbedingungen bestimmt. Für direkte Halbleiter wie GaAs mit Rekombinationskoeffizienten für Band-zu-Band-Übergänge im Bereich von $B \approx 10^{-10} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$ [6, 72–74] ist die direkte Rekombination deutlich effektiver als im Silizium ($B \approx 10^{-15} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$) [6, 72, 75]. Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen von GaAs ergaben Zeitkonstanten im Bereich von $\approx \mu\text{s} - \text{ns}$ für Dotierkonzentrationen von $10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [73, 74]. Die Rekombination im Silizium ist hingegen vor allem durch indirekte Rekombinationsvorgänge bedingt [6]. Die Rekombination über Defektzustände kann mit Hilfe der Shockley-Read-Hall-Statistik beschrieben werden, wobei vor allem in der Mitte der Bandlücke liegende Defekte als besonders effektive Rekombinationszentren wirken. Im Falle eines einzelnen Defektniveaus ergibt sich für die Lebensdauer τ im Fall von Niedriginjektion [6]:

$$\tau = \frac{1}{\sigma v_{th} N_t}, \quad (2.2)$$

worin v_{th} die thermische Geschwindigkeit, σ den Einfangquerschnitt und N_t die Defektdichte beschreiben. In niedrig-dotierten, gut passivierten Siliziumwafern lassen sich effektive Lebensdauern von einigen hundert μs bis ms beobachten [76, 77]. Da die Zeitkonstante in Gl. 2.2 entscheidend durch die Dichte an Defekten bestimmt wird, kann eine gezielte Schädigung des Halbleiterkristalls die Zeitkonstanten bis in den ps-Bereich herabsetzen [78–84]. Für hohe Injektionsdichten und Dotierkonzentrationen $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird die Lebensdauer zunehmend durch Auger-Prozesse dominiert und herabgesetzt [85–88].

In Abb. 2.1 wird deutlich, dass vor allem die Relaxation der Ladungsträger durch Elektron-Phonon-Streuung im Bereich weniger hundert Femto- bis einiger Pikosekunden die Transporteigenschaften der Ladungsträger nach der optischen Anregung und damit die THz-Emission bestimmen. Auger-Rekombination im Falle hoher Anregungsdichten oder die Rekombination über Störstellen im Falle stark geschädigter Kristalle kann in Zeitskalen von mehreren Pikosekunden ebenfalls die Emission von THz-Strahlung beeinflussen.

2.2. Photoleitende Schalter

Die Nutzung optischer Schalter zur Abstrahlung von elektromagnetischen Pulsen im ps-Bereich wurde erstmals von Auston untersucht [40]. Das Konzept ist in Abb. 2.2 dargestellt. Auf einen hochohmigen Halbleiter werden metallische Kontakte aufgebracht, die es ermöglichen ein externes elektrisches Feld parallel zur Halbleiteroberfläche anzulegen. Der Abstand zwischen den Elektroden wird mit einem fokussierten fs-Puls bestrahlt.

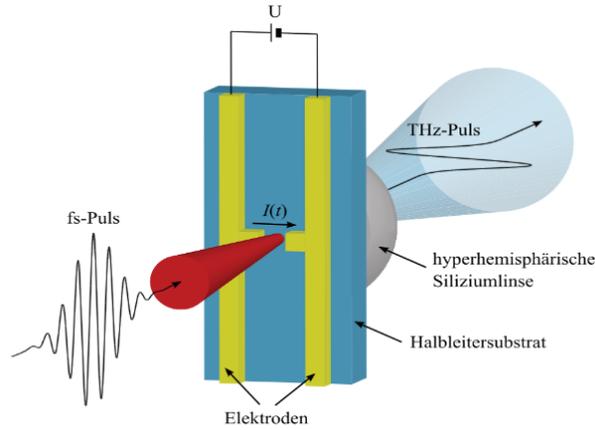


Abb. 2.2.: Erzeugung von THz-Strahlung mittels photoleitender Antennen am Beispiel einer Dipolantenne (Graphik entnommen aus [92]).

Die Generation der freien Ladungsträger führt zu einer kurzzeitigen, starken Erhöhung der Leitfähigkeit. Die Antennen werden, wie in Abb. 2.2 dargestellt, unter senkrechtem Einfall beleuchtet und die durch das Emittermaterial transmittierte THz-Strahlung verwendet. Der Elektrodenabstand und die Größe des anregenden Laserspots liegen meist im Bereich von 5 bis einigen zehn μm [19, 89, 90] und sind damit deutlich kleiner als die Wellenlänge der emittierten THz-Strahlung (z. Bsp. 2 THz \rightarrow 150 μm), sodass die THz-Emission als Abstrahlung eines Hertzschen Dipols beschrieben werden kann. Da das Volumenintegral der Stromdichte die Zeitableitung des Dipolmomentes darstellt [91], wird die THz-Feldstärke im Fernfeld durch die zeitliche Ableitung der Stromdichte bestimmt. Liegt der Dipol, wie in Abb. 2.2 dargestellt, parallel zur Halbleiteroberfläche, wird das Maximum der Strahlungsleistung in Richtung der Oberflächennormalen abgestrahlt. Da die so entstehende Strahlung stark divergent ist, werden Linsen aus hochohmigem Silizium auf die Rückseite der Antenne aufgebracht. Sie besitzen eine vergleichbare Brechzahl zum Emittermaterial und führen zu einer effizienteren Auskopplung und gerichteten Abstrahlung der erzeugten THz-Strahlung [19].

Die Beschreibung der THz-Emission der photoleitenden Schalter kann mittels des ein-dimensionalen Drude-Modells erfolgen [89, 90, 93, 94]. Auf Grund der deutlich höheren Elektronenmobilität der üblicherweise für die Antennen verwendeten III-V-Halbleiter wird der Anteil der Löcher bei der THz-Emission vernachlässigt und nur der Transport der Elektronen in einem externen elektrischen, räumlich homogenen Feld betrachtet [89]. Die Stromdichte, deren zeitliche Ableitung das abgestrahlte THz-Feld definiert, wird durch die Driftgeschwindigkeit v der Elektronen bestimmt:

$$j = -qnv. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen q die Elementarladung und n die Dichte an freien Ladungsträgern, deren Zeitabhängigkeit mittels

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_c} + G(t) \quad (2.4)$$

beschrieben wird. In Gl. 2.4 bezeichnen τ_c die Einfangzeit der Elektronen in Defektzuständen und $G(t)$ die zeitabhängige Generationsrate erzeugt durch den Laserpuls. Die mittlere Geschwindigkeit v der Elektronen ist ebenfalls zeitabhängig und wird durch:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{v}{\tau_s} + \frac{q}{m_{eff}} E_{loc} \quad \text{mit} \quad E_{loc} = E_{Bias} - \frac{P_{Sc}}{\eta\epsilon} \quad (2.5)$$

beschrieben. Dabei bezeichnen τ_s die Stoßzeit, m_{eff} die effektive Masse der Elektronen und E_{loc} das lokale elektrische Feld am Ort der Ladungsträger [89]. Dieses Feld setzt sich zusammen aus dem extern angelegten elektrischen Feld E_{Bias} , welches durch die Polarisation P_{Sc} abgeschirmt wird. In Gl. 2.5 beschreiben η den geometrischen Skalierungsfaktor und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Emittormaterials. Die Polarisation P_{Sc} entsteht durch die Separation der photogenerierten Ladungsträger im elektrischen Feld der THz-Antenne. Sie baut sich durch die Rekombination τ_r der Ladungsträger ab und wird verstärkt durch hohe Ladungsträgerdichten:

$$\frac{dP_{Sc}}{dt} = -\frac{P_{Sc}}{\tau_r} + j(t). \quad (2.6)$$

Die Auswirkung dieser Faktoren auf die THz-Emission ist in Abb. 2.3 dargestellt. In Abb. 2.3(a), Abb. 2.3(c) und Abb. 2.3(e) ist die aus dem Drude-Modell ohne Abschirmungseffekte resultierende Photostromdichte, deren zeitliche Ableitung und die zugehörige Fourier-Transformation dargestellt. Für die Simulation wurde die effektive Masse der Leitungselektronen im Γ -Valley von GaAs ($m_{eff} = 0,067m_0$) [6] und dessen optische Konstanten bei einer Anregung mit 800 nm verwendet [95, 96]. Die Berechnungen wurden mit einer Pulsdauer von 80 fs und $\tau_s = 120$ fs durchgeführt.

Der Anstieg des Photostromes wird durch die optische Anregung und die Stoßzeit determiniert. Weiterhin beeinflussen die Höhe des elektrischen Feldes und die Zeitkonstante des Ladungsträgertrappings das Maximum des Photostromes. Eine Zunahme der entsprechenden Zeitkonstante resultiert in einer Erhöhung des Photostromes und damit auch der entsprechenden THz-Amplitude. Der mit einer Verkürzung der Zeitkonstante einhergehende schnellere Abfall des Photostromes führt bei dem abgestrahlten THz-Puls zu einer bipolaren Pulsform. Dies verursacht zusätzlich eine Verbreiterung des abgestrahlten THz-Spektrums mit einer Verschiebung des Maximums hin zu höheren Frequenzen (s. Abb. 2.3(e)). Dabei zeigt sich, dass Trappingzeiten von mehr als 5 -10 ps kaum noch einen

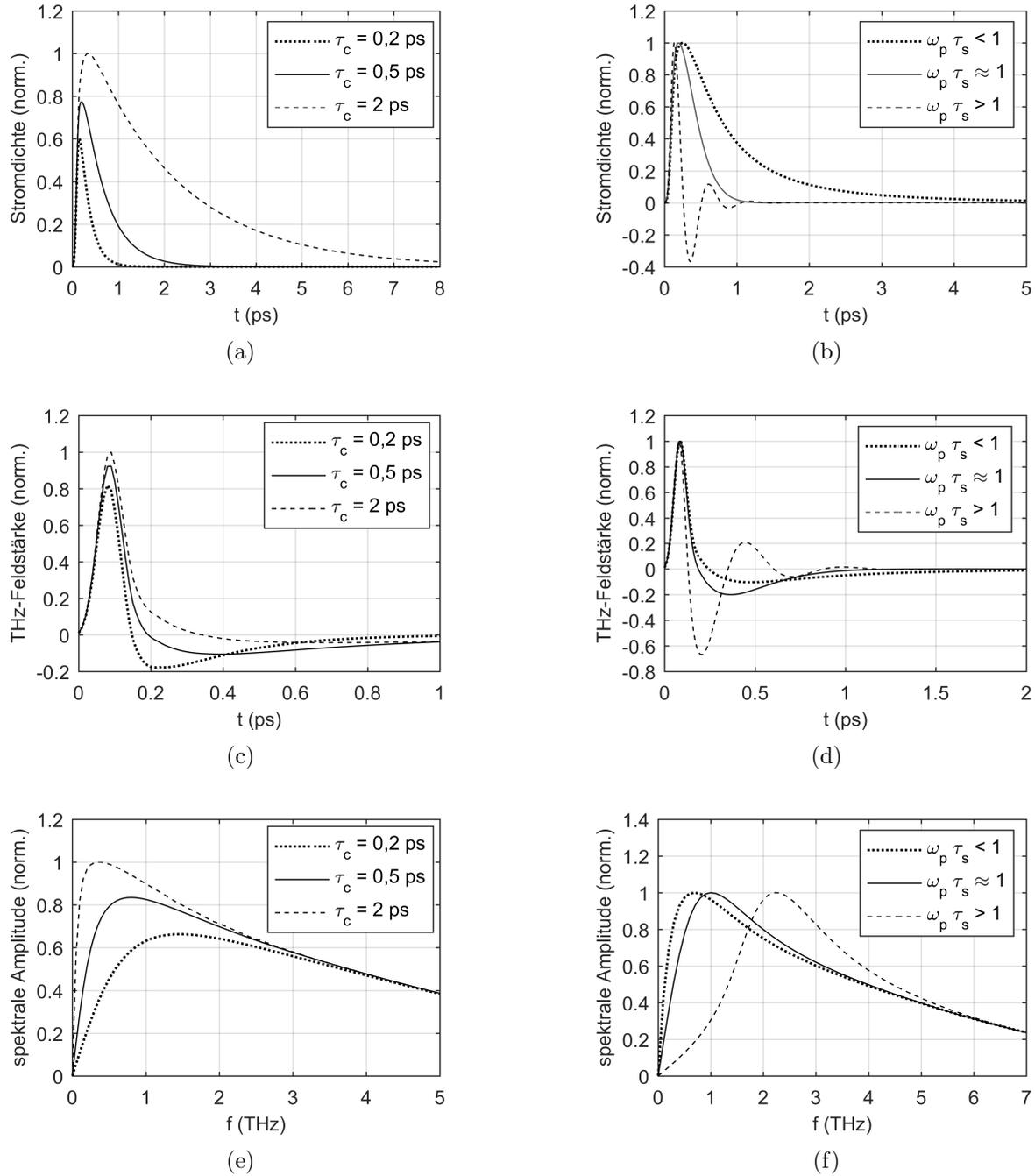


Abb. 2.3.: Simulation der Photostromdichte und resultierenden THz-Strahlung mittels des Drude-Modells. Die Simulation wurde mit der effektiven Masse und den optischen Konstanten von GaAs durchgeführt. Weiterhin wurde eine Pulsdauer von 80 fs, eine Stoßzeit τ_s von 120 fs und ein elektrisches Feld von 5 kV/cm angenommen. Die Daten in Abb. 2.3(a), Abb. 2.3(c) und Abb. 2.3(e) sind auf den Maximalwert des Photostroms, der Feldstärke und des Spektrums bei $\tau_c = 2$ ps normiert. Die Daten in Abb. 2.3(b), Abb. 2.3(d) und Abb. 2.3(f) sind auf das Maximum jedes einzelnen Datensatzes normiert.

Einfluss auf die abgestrahlte THz-Pulsform besitzen [93]. Die Ergebnisse in Abb. 2.3(a), Abb. 2.3(c) und Abb. 2.3(e) verdeutlichen die Bedeutung von Kristalldefekten bei der Emission von THz-Strahlung. Um kurze Zeitkonstanten und damit ein breites Spektrum zu realisieren wird bei dem Design der THz-Emitter und Detektoren auf defektreiche Materialien zurückgegriffen. Die ersten Antennen wurden auf Basis von RD-SOS (radiation damaged silicon on sapphire) hergestellt, welches minimale Trappingzeiten von 0,6 ps aufweisen kann [40, 82]. Heutige THz-Antennen für eine Anregung mit 800 nm werden typischerweise auf Basis von LT-GaAs (low temperature grown GaAs) hergestellt [94]. In Abb. 2.3(b), Abb. 2.3(d) und Abb. 2.3(f) ist die Simulation unter Berücksichtigung von Gl. 2.6 dargestellt. Dabei wurde $\eta = 3^1$ und ein τ_c von 2 ps verwendet. Auf Grund der großen Unterschiede in den Amplitudenwerten wurden die Daten zur besseren Veranschaulichung des zeitlichen Verlaufs auf das Maximum des jeweiligen Datensatzes normiert. Würde man die Maximalwerte des Photostromes auf den Spitzenwert für $\omega_p\tau_s > 1$ normieren, ergäbe dies ein Verhältnis von 1 (für den Fall $\omega_p\tau_s > 1$) : 0,21 (für $\omega_p\tau_s \approx 1$) : 0,08 ($\omega_p\tau_s < 1$).

Die Abschirmung wird im Wesentlichen durch die Ladungsträgerdichte bestimmt. Ist das Produkt aus Plasmafrequenz ω_p^2 und Stoßzeit kleiner als eins, ist der Einfluss der Abschirmung durch die generierten Ladungsträger gering. Der zeitliche Verlauf des Photostroms wird durch das externe, elektrische Feld und die Rekombination der Ladungsträger bestimmt. Eine weitere Zunahme der Ladungsträgerdichte vergrößert den Einfluss der Raumladungsabschirmung auf den Abfall des Photostromes. Für $\omega_p\tau_s > 1$ wird das externe Feld durch die Raumladungspolarisation abgeschirmt. Dieser starke Abfall des lokalen Feldes führt zu einer negativen Stromamplitude. Die durch die Ladungsträgertrennung entstehende Polarisation wirkt als Rückstellkraft und führt, für Anregungspulsdauern die größer als τ_s sind, zur Ausbildung von Plasmaschwingungen [89]. Dadurch verschiebt sich das Spektrum des abgestrahlten THz-Pulses zu größeren Frequenzen. Der THz-Puls als Ableitung der Stromdichte verändert ebenfalls seine Form und geht mit zunehmender Abschirmung in eine bipolare Pulsform über, die schließlich die gedämpfte Oszillation der Plasmaschwingung aufweist [89]. Der in Abb. 2.3(b), Abb. 2.3(d) und Abb. 2.3(f) dargestellte Einfluss der Raumladungsabschirmung wurde v.a. bei THz-Antennen mit vergleichsweise langen Lebensdauern als entscheidender Faktor bei der Erzeugung kurzer THz-Pulse identifiziert [89, 98].

In dem durch die Gl. 2.3 - Gl. 2.6 beschriebenen Modell der THz-Strahlung wurde nicht

¹Dies gilt für ein isotropes Material [89]. Die Reproduktion experimenteller Ergebnisse unter Nutzung des Drude-Modells ergab jedoch deutlich höhere Skalierungsfaktoren [89]. Dies wird auf eine Minderung der Abschirmpolarisation durch überlappende Bereiche der räumlich gaussförmigen Ladungsträgerverteilungen zurückgeführt [89, 97].

²Die Plasmafrequenz ergibt sich zu $\omega_p = \sqrt{\frac{nq^2}{m_{eff}e}}$.

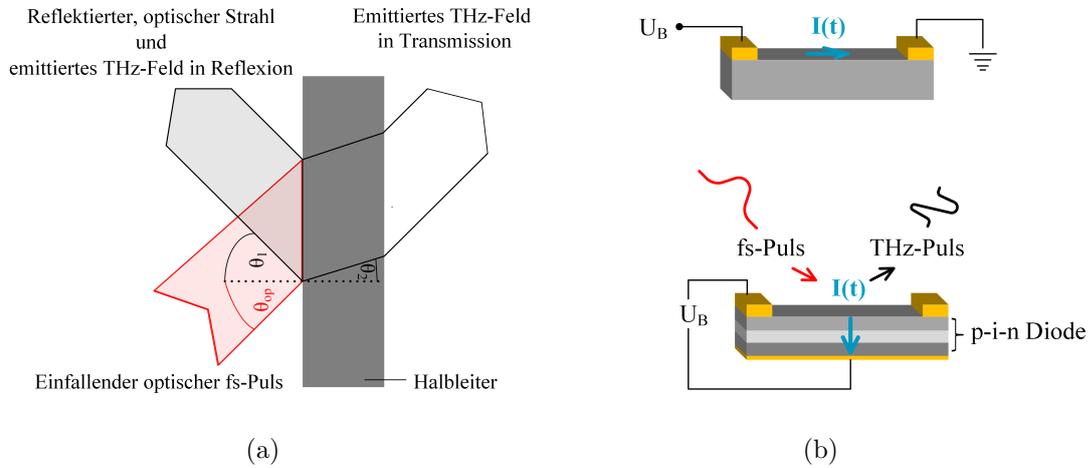


Abb. 2.4.: Erzeugung von THz-Strahlung mittels großflächiger Emmitterstrukturen a) verallgemeinertes Brechungsgesetz (nach [25]); b) Realisierungsmöglichkeiten (nach [101]).

berücksichtigt, dass der induzierte Photostrom eigentlich als Faltung des zur Anregung verwendeten Laserpulses mit dem Photostrom unter einer impulsartigen Anregung beschrieben wird [19, 90]. Dies bewirkt eine Abnahme und Verbreiterung des THz-Pulses mit zunehmender Pulsdauer.

Wie in Abb. 2.2 verdeutlicht wurde, steht bei den Dipolantennen nur ein geringer Teil der Halbleiteroberfläche für die Generation der Ladungsträger zur Verfügung. Weiterhin besitzen sie den Nachteil, dass die Anregungsleistungen auf Grund der Zerstörschwelle der Halbleiter auf den mW-Bereich beschränkt werden müssen. Eine Möglichkeit höhere Leistungen für die Anregung von THz-Strahlung zu verwenden bieten ‐Large-Area-Emitter‐, bei denen der Elektrodenabstand und damit die Größe der für die optische Anregung genutzten Oberfläche größer als die Wellenlänge der emittierten THz-Strahlung ist. Dadurch kommt dieses Konzept bei der Verwendung von Laserverstärkersystemen zur Erzeugung leistungsstarker THz-Strahlung zum Einsatz [19, 97]. Die Größe der optischen Anregung führt zu einer kollimierten Abstrahlung, deren Richtung durch den Einfallswinkel der optischen Anregung gegeben ist (s. Abb. 2.4(a)):

$$n_1(\omega_{op}) \sin \theta_{op} = n_1(\Omega) \sin \theta_1^\Omega = n_2(\Omega) \sin \theta_2^\Omega, \quad (2.7)$$

wobei ω_{op} die Frequenz der optischen Anregung und Ω die Frequenz der abgestrahlten THz-Strahlung bezeichnet. Weiterhin bezeichnen n die Brechungsindizes des Umgebungsmediums 1 und des entsprechenden Emittiermaterials 2 [99, 100].

Large-Area-Emitter, wie in Abb. 2.4 dargestellt, haben jedoch im Gegensatz zu Dipolan-

tennen den Nachteil, dass für den Betrieb hohe Spannungen erforderlich sind (z. Bsp. $E = 4 \text{ kV/cm}$ auf $0,5 \text{ mm} \rightarrow 200 \text{ V}$). Daher wurden auch Large-Area-Konzepte diskutiert, bei denen der Photostrom senkrecht zur Halbleiteroberfläche erzeugt wird (Abb. 2.4(b)) [101]. Bei dieser Anordnung werden die elektrischen Felder an Halbleitergrenzflächen (z. Bsp. Schottky-Kontakten oder p-i-n-Dioden) zur Erzeugung von THz-Strahlung genutzt. Dadurch können auch mit geringen Feldspannungen bereits hohe Feldstärken erzeugt und trotzdem die Leistungsdichten bei der Anregung gering gehalten werden. Der große Nachteil dieser Anordnung besteht jedoch in der geringen Auskoppelfizienz der Emitter. Durch die Orientierung des Dipols senkrecht zur Oberfläche müssen sie unter einem schrägen Einfallswinkel beleuchtet werden, um einen Teil der emittierten THz-Leistung auskoppeln zu können. Es wurden darum verschiedene Konzepte vorgeschlagen die ausgekoppelte THz-Strahlung zu erhöhen bspw. durch das Positionieren des Halbleiters innerhalb eines magnetischen Feldes [102, 103]. Dennoch wird die THz-Emission von kontaktierten Halbleitergrenzflächen wie bspw. p-i-n-Dioden hauptsächlich zur Erforschung des ultraschnellen Ladungstransportes in Halbleitern eingesetzt [26, 104]. Ab Beginn der Neunziger Jahre wurden auch nicht kontaktierte Halbleiteroberflächen als potenzielle THz-Emitter diskutiert. Das Emissionsverhalten dieser “natürlichen Oberflächenemitter” wurde jedoch hauptsächlich im Hinblick auf deren Einsatz in entsprechenden Quell- und Detektionssystemen analysiert. An unkontaktierten Halbleiteroberflächen sorgen vor allem die oberflächennahe Anregung und die Bandverbiegung an der Grenzfläche der mit nativem Oxid bedeckten Halbleiter für eine Beschleunigung der Ladungsträger. Auf Grund der hohen Absorption wurden vor allem direkte Halbleiter untersucht und eine phänomenologische Deutung der experimentellen Ergebnisse vorgenommen. Im folgenden Abschnitt werden daher nun die wichtigsten Erkenntnisse zur THz-Emission an unkontaktierten Halbleiteroberflächen dargestellt.

2.3. Natürliche Oberflächenemitter

An Halbleiterober- bzw. -grenzflächen führt die Anregung mit fs-Pulsen ebenfalls zur Abstrahlung von THz-Pulsen. Die Ladungsträgerbewegung erfolgt v.a. senkrecht zur Halbleiteroberfläche und wie bei den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Large-Area-Emittern führt eine Anregung größer als die Wellenlänge der THz-Pulse zu einer kollimierten Abstrahlung [105, 106]. Eine phänomenologische Interpretation der THz-Emission erfolgt häufig im Rahmen des Drift-Diffusionsansatzes (DDM):

$$\mathbf{j}_n = q\mu_n n \mathbf{E} + \mu_n k_B T \nabla n \quad (2.8)$$

$$\mathbf{j}_p = q\mu_p p \mathbf{E} - \mu_p k_B T \nabla p. \quad (2.9)$$

In den Stromdichtegleichungen Gl. 2.8 bzw. Gl. 2.9 bezeichnen n, p die Elektronen und Löcherdichten und $\mu_{n,p}$ die entsprechenden Mobilitäten. Weiterhin bezeichnen k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und \mathbf{E} die elektrische Feldstärke. Die Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerdichten fließt über die Kontinuitätsgleichung in Gl. 2.8/Gl. 2.9 ein und die elektrische Feldstärke folgt aus der Poisson-Gleichung [6], wobei als Anfangsbedingung das Oberflächenpotenzial des Halbleiters angenommen wird.

Die Oberfläche eines Halbleiters weist, im Gegensatz zum Volumen, eine veränderte Bindungsstruktur auf. Fehlende Bindungspartner an der Oberfläche führen zu einer Umlagerung der Oberflächenatome, die mit einer Änderung der Bindungswinkel und -längen einhergeht [107]. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Oberflächenzuständen die sich, vergleichbar zu Fremdatomen im Bulkmaterial, wie Akzeptoren oder Donatoren verhalten. Dementsprechend können sie, in Abhängigkeit ihrer energetischen Lage relativ zum Fermi-niveau, neutral, positiv oder negativ geladen sein [107]. Die resultierende Oberflächenladung führt zur Ausbildung einer entsprechenden Raumladungszone (RLZ) im Halbleiter, sodass die Ladungsneutralität der Grenzfläche im thermischen Gleichgewicht erhalten bleibt [107, 108]:

$$Q_{it} + Q_{RLZ} = 0, \quad (2.10)$$

wobei Q_{it} die Ladung in den Oberflächen- bzw. Grenzflächenzuständen und Q_{RLZ} die Raumladung pro Fläche beschreibt.

Diese Raumladung ist entsprechend der Poisson-Gleichung Quelle eines elektrischen Feldes, das zu einer Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche führt. In Abhängigkeit der Höhe und Richtung der resultierenden Bandverbiegung unterscheidet man zwischen Verarmungszonen, Akkumulations- oder Inversionsschichten [107]. Im Falle von Verarmungsschichten wird zur Beschreibung des Oberflächenfeldes häufig das Schottky-Modell herangezogen, bei dem die Raumladungsdichte allein durch die Konzentration an ionisierten Störstellen $N_{D,A}$ (D - Donatoren, A - Akzeptoren) beschrieben wird [107]:³

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho(z) = \pm q N_{D,A} \quad \text{für } z < W. \quad (2.11)$$

³Dabei wird meistens von einer vollständigen Störstellenionisierung ausgegangen, sodass die Dichte ionisierter Störstellen durch die Dotierkonzentration gegeben ist.

Dabei beschreibt z die Koordinate in den Halbleiter hinein und W die Ausdehnung der Raumladungszone. Das resultierende elektrische Feld $E(z)$ fällt linear in den Halbleiter ab und ist proportional zur Dotierkonzentration und der Ausdehnung W der RLZ [6, 107]:

$$|E(z)| = \frac{qN_{D,A}}{\epsilon_0\epsilon_r} \cdot (W - z) \quad \text{für } 0 < z < W \quad \text{und} \quad |E(z)| = 0 \quad \text{für } z > W, \quad (2.12)$$

worin q die Elementarladung und ϵ_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums bzw. die relative Dielektrizitätszahl des Halbleiters ϵ_r beschreiben. Die Ausdehnung der RLZ wird durch die Höhe des Oberflächenpotenzials Φ_0 und der Dotierkonzentration $N_{D,A}$ bestimmt:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\Phi_0}{qN_{D,A}}}. \quad (2.13)$$

Die resultierenden Feldstärken an Halbleiteroberflächen können im Bereich von 10 kV/cm liegen [25]. Die Schottky-Näherung wird v.a. zur Beschreibung der Verarmungszonen in pn-Übergängen und Metall-Halbleiter-Kontakten verwendet. Dort kann das elektrische Feld und die Ausdehnung der RLZ zusätzlich durch eine externe Spannung variiert werden [6]. An Luft gelagerte Halbleiter sind im Allgemeinen mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt, die in Abhängigkeit der Präparation zusätzliche Oberflächenladungen durch Verunreinigungen oder Adsorbate aufweisen kann (s. Abschnitt 4.2.1). Auch die technologisch gewachsenen Oxidschichten weisen häufig zusätzliche Oxidladungen auf. In diesem Fall muss die Ladungsbilanz Gl. 2.10 entsprechend erweitert werden. Nach der optischen Anregung werden die Ladungsträger im elektrischen Feld der RLZ getrennt. Dies führt zur Abschirmung des Oberflächenfeldes und kann bei hohen Anregungsdichten bzw. Dotierkonzentrationen zur Ausbildung von Plasmaoszillationen führen [109–111]. Da die Besetzung der Grenzflächenzustände üblicherweise zur Ausbildung von Verarmungszonen führt, besitzt das daraus resultierende Oberflächenfeld ein entgegengesetztes Vorzeichen für p- und n-Dotierung (s. Abb. 2.5(a) bzw. 2.5(b)). Halbleiter bei denen die Separation der Ladungsträger im Oberflächenfeld den entscheidenden Beitrag zur THz-Emission liefert, weisen daher eine entgegengesetzte Polarität der entsprechenden THz-Signale für p- und n-Dotierung auf (s. Abb. 2.5 bzw. Abb. 2.6(a)) [25, 112].

Neben der Trennung photogenerierter Ladungsträger im Oberflächenpotenzial des Halbleiters muss berücksichtigt werden, dass die zumeist oberflächennah erzeugten Ladungsträger einen Ladungsträgerdichtegradienten erzeugen. Auf Grund der meist höheren Elektronenmobilität führt der damit verbundene Diffusionsprozess zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger. Diese räumliche Trennung führt zum Aufbau eines elektrischen Feldes

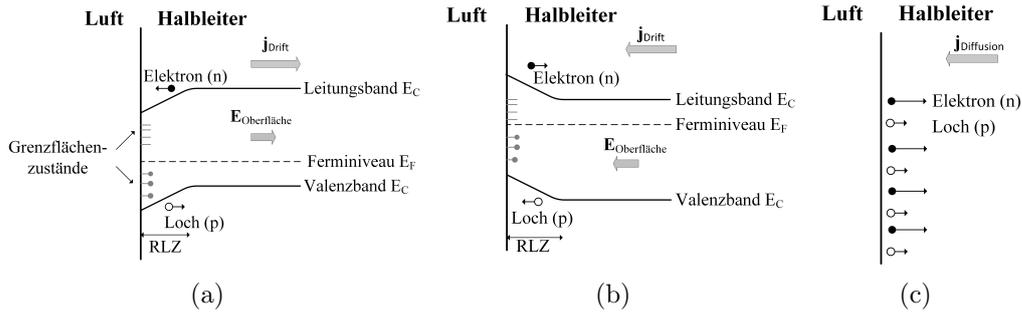


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung der Ladungsträgerbewegung im Oberflächenfeld eines (a) *p*-Halbleiters und (b) *n*-Halbleiters; (c) Verdeutlichung des Dember-Effektes unter Annahme eines Halbleiters im Flachbandfall, nach [113].

(Dember-Feld), welches der Diffusionsbewegung entgegengerichtet ist [114, 115]:

$$E_D = \frac{k_B T_n}{q} \frac{b \frac{\partial \Delta n}{\partial z}}{p_b + n_b b + \Delta n(1 + b)}. \quad (2.14)$$

In Gl. 2.14 bezeichnen $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ das Mobilitätsverhältnis und p_b bzw. n_b die durch die Dotierung gegebene Hintergrundkonzentration. Gl. 2.14 wird aus Gl. 2.8/Gl. 2.9 unter der Annahme gewonnen, dass $\Delta n = \Delta p$ und die Hintergrundkonzentration räumlich konstant ist ($\frac{\partial p_b}{\partial z} = 0$). Weiterhin wird angenommen, dass die mit der optischen Anregung verbundene Überschussenergie an die Elektronen transferiert wird (s. Anhang C) [114]. Damit ergibt sich T_n zu $\frac{2\Delta E}{3k_B}$, wobei ΔE die Überschussenergie bezeichnet, die sich aus der Differenz der Photonenenergie $E_{h\nu}$ und Bandlücke E_G ergibt und damit, anders als in Gl. 2.8/Gl. 2.9 angenommen, deutlich oberhalb der Gittertemperatur liegt. Eine Berücksichtigung “heißer” Ladungsträger im Falle der Anregung mit fs-Pulsen führt in Gl. 2.14 zu einer deutlichen Erhöhung des Dember-Feldes gegenüber dem Ansatz relaxierter Elektronen ($T_n = T_p = T_{Gitter} = T$). Aus Gl. 2.14 geht ebenfalls hervor, dass das Dember-Feld durch hohe Überschussladungsträgerkonzentrationen (gegenüber n_b, p_b) verstärkt wird. Weiterhin sollte der Unterschied zwischen Elektronen- und Löchermobilitäten möglichst groß sein. Berücksichtigt man außerdem das tiefenabhängige Absorptionsprofil mit $\Delta n(z) = n_0 \cdot e^{-\alpha z}$, wobei n_0 die durch den Laserpuls bei $z = 0$ erzeugte Überschussladungsträgerdichte und α den Absorptionskoeffizienten beschreibt, wird deutlich, dass eine niedrige Eindringtiefe ebenfalls zur Erhöhung des Dember-Feldes beiträgt. Daher wird die Ausbildung hoher Dember-Feldstärken besonders bei direkten Halbleitern mit kleinen Bandlücken wie InAs, InSb oder InN begünstigt [109, 113, 116]. Die Richtung des induzierten Photostroms und des damit verbundenen Dember-Feldes ist unabhängig von der Dotierung (s. Abb. 2.5(c)). Dominiert der Dember-Effekt die THz-Emission besitzt die Dotierung des Halbleiters keinen Einfluss auf die Polarität des

emittierten THz-Signals (Abb. 2.6(b)). Die THz-Signale weisen die gleiche Polarität wie die Signale eines n-dotierten Oberflächenfeldemitters auf (s. Abb. 2.5 bzw. Abb. 2.6). Im Gegensatz dazu, spielt der Dember-Effekt bei Halbleitern mit großer Bandlücke wie GaAs oder InP auf Grund der geringen Überschussenergien und Mobilitätsverhältnisse eher eine untergeordnete Rolle und die THz-Emission wird v.a. durch die Beschleunigung der Ladungsträger in der RLZ des Halbleiters bestimmt [109, 113].⁴

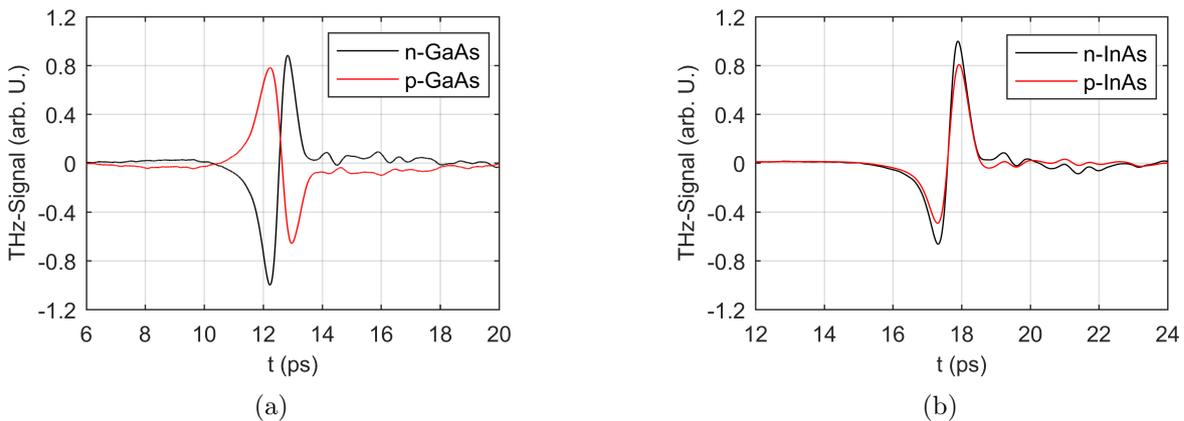


Abb. 2.6.: Vergleich der THz-Signale von *p*- und *n*-dotiertem (a) GaAs und (b) InAs.

Das Verhalten beider Beiträge wird jedoch entscheidend durch die Bandstruktur und Dotierkonzentration des entsprechenden Halbleiters sowie die Anregungsbedingungen bestimmt. Bei InAs wird die THz-Emission auf Grund seiner hohen Elektronenmobilitäten, geringen effektiven Masse im Γ -Valley und niedrigen Bandlücke unter moderaten Anregungsbedingungen durch den Dember-Effekt dominiert (Abb. 2.6(b)) [112, 113]. Untersuchungen an (100)-Oberflächen bestätigten dabei die durch Gl. 2.14 zu erwartende Abnahme der THz-Amplitude mit zunehmender Dotierkonzentration [117]. Der Vergleich mit anderen Dember-Emittern wie InSb oder InN zeigt jedoch deutlich den Einfluss der Bandstruktur auf die THz-Emission. So zeigt InSb unter einer Anregung mit 800 nm eine deutlich geringere Signalamplitude als InAs [118–120]. Diese Beobachtung lässt sich nicht entsprechend Gl. 2.14 unter Berücksichtigung der Mobilität und Bandlücke von InSb erklären. Untersuchungen zur Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen führten zu der Schlussfolgerung, dass vor allem der Transfer von Elektronen vom Γ -Tal in die Seitentäler des Leitungsbandes des InSb für dieses Verhalten verantwortlich ist [118–120]. Die hohe effektive Masse der Elektronen in den Seitentälern bewirkt eine geringe Mobilität, die die Separation der Ladungsträger und damit den Dember-Effekt mindern

⁴Eine Zusammenstellung wichtiger Transportparameter und optischer Eigenschaften für die typischen THz-Emitter InAs und GaAs im Vergleich zum Si findet sich in Anhang A.

[118, 121] (s. Abschnitt 2.1). Das Zusammenspiel aus Drift- und Diffusionsprozessen und deren Abhängigkeit von den Eigenschaften des Halbleiterkristalls lässt sich ebenfalls an Mischkristallen oder unterschiedlich dotierten Halbleitern beobachten [114, 122–125].

Die starke Abhängigkeit des Dember-Effektes von der verwendeten Photonenenergie lässt sich auch bei Halbleitern mit großer Bandlücke wie GaAs oder InP beobachten, bei denen unter einer Anregung mit 800 nm v.a. die Beschleunigung der Ladungsträger im Oberflächenfeld des Halbleiters die THz-Emission dominiert [25, 112]. Heyman et al. leiteten eine einfache Abschätzung des Verhältnisses aus Diffusions- und Driftstrom j_D/j_E aus wellenlängen- und feldabhängigen Untersuchungen an Schottky-i-n,p-GaAs-Strukturen ab:

$$\frac{j_D}{j_E} \approx \frac{k_B T_n}{qLE}. \quad (2.15)$$

In Gl. 2.15 bezeichnen L die Absorptionslänge und E das elektrische Feld im intrinsischen Bereich der GaAs-Struktur. Gl. 2.15 wird aus dem DDM unter der Näherung $\mu_n \gg \mu_p$ und der gleichen Näherung für T_n wie bei der Berechnung des Dember-Feldes abgeleitet [126]. Die Untersuchungen ergaben dabei, dass für Feldstärken im Bereich von $E \approx 4 \text{ kV/cm}$ und $E_{h\nu} = 1,45 \text{ eV}$ die Driftströme die THz-Emission bestimmen, während für $E_{h\nu} = 3,1 \text{ eV}$ die Diffusion die THz-Emission dominiert [126]. Zu einem ähnlichen Schluss kam auch Reklaitis, der aus dem Vergleich analytischer und numerischer Berechnungen an vergleichbaren Strukturen auf GaAs-Basis schloss, dass für Photonenenergien nahe der Bandlücke der Driftbeitrag die THz-Emission dominiert [127]. Der Übergang zu einem von der Diffusion dominierten Beitrag zur THz-Emission erfolgt dabei für das betrachtete System bei Photonenenergien von etwa 2 eV [127]. Die Untersuchungen von Heyman et al. haben gezeigt, dass neben der zur Anregung verwendeten Photonenenergie v.a. die Höhe des Oberflächenpotentials und die damit verbundene Ausdehnung der RLZ (Gl. 2.12 bzw. Gl. 2.13) den Einfluss des Driftstromes auf die THz-Emission bestimmen [126]. Zhang et al. konnten eine lineare Zunahme der THz-Leistung bei in Sperrichtung gepolten GaAs-Schottkybarrieren beobachten. Dies wurde durch die Sättigung der Driftgeschwindigkeiten auf Grund der hohen Feldstärken und der Ausdehnung der RLZ mit zunehmender Sperrspannung begründet [25]. Der Einfluss des Oberflächenpotentials zeigt sich auch bei der Oberflächenbehandlung nichtkontaktierter Halbleiter. So konnten Lloyd-Hughes et al. zeigen, dass eine Oberflächenpassivierung von hochohmigem GaAs zu einer Invertierung der Polarität der entsprechenden THz-Signale führte, was mit der Dominanz des Dember-Feldes im Falle des passivierten GaAs gedeutet wurde [128]. Auch Zhang et al. beobachteten eine Veränderung der THz-Amplitude an mit unterschiedlich zusammengesetzten Ätzlösungen behandelten GaAs-Oberflächen [129]. Dies wurde ebenfalls auf eine unbestimmte Modifikation des Oberflächenpotentials zurückgeführt [129].

Die experimentellen Ergebnisse zur THz-Emission an Halbleiteroberflächen demonstrieren, dass ein Großteil der bisherigen Untersuchungen nahezu vollständig an direkten Halbleitern (v.a. III-V-Halbleiter) erfolgte. Untersuchungen zu Gruppe-IV-Halbleitern finden sich dagegen kaum. Dies ist v.a. auf die eher geringen Mobilitäten und hohen effektiven Massen im Vergleich zu den III-V-Halbleitern zurückzuführen, die eine eher geringe Konversionseffizienz erwarten lassen. Urbanowicz et al. veröffentlichten einige Studien zu Germanium in denen hauptsächlich der Dember-Effekt und die optische Gleichrichtung als Erzeugungsmechanismus diskutiert wurden [130–132]. Obwohl photoleitende Schalter auf Si-Basis zu Beginn der Entwicklung von THz-Antennen mehrfach diskutiert wurden (s. Abschnitt 2.2 bzw. [40, 101]), finden sich bislang keinerlei systematische Untersuchungen zur THz-Emission an unkontaktierten Siliziumoberflächen. Nur Zhang et al. erwähnten Silizium als Oberflächenfeldemitter unter einer Anregung mit 625 nm [25].

Die bisher dargestellten Erkenntnisse zur THz-Emission an Halbleiteroberflächen haben sich weitestgehend auf die Verwendung niedriger Anregungsintensitäten konzentriert. Gl. 2.14 zeigt, dass sich die Feldstärke des Dember-Feldes mit zunehmender Überschusskonzentration erhöht. So konnte der zunehmende Einfluss des Dember-Feldes bspw. bei InP unter hohen Anregungsdichten durch eine Umpolung des THz-Signals beobachtet werden [133]. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Zunahme der Anregungsleistung auch den Einfluss nichtlinearer Effekte erhöht [133–135]. Die nichtlineare Polarisierung des Halbleiterkristalls kann, gemäß Gl. 2.1, ebenfalls zur Abstrahlung von THz-Pulsen führen. Im Falle sehr hoher Intensitäten kann sie sogar komplett die THz-Emission dominieren. Ausführliche Darstellungen finden sich in [113, 134–136]. Unter den in dieser Arbeit verwendeten Anregungsbedingungen konnte jedoch kein Hinweis auf den Anteil nichtlinearer Erzeugungsmechanismen an der THz-Emission von Silizium gefunden werden. Auf eine Darstellung der entsprechenden Experimente wird daher in dieser Arbeit verzichtet.

3. Experimentelle Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der Untersuchung der THz-Emission andere Charakterisierungsmethoden der Festkörperphysik eingesetzt, um eine Interpretation der THz-Daten zu ermöglichen und einen Vergleich hinsichtlich des Informationsgehaltes der verschiedenen Untersuchungsverfahren anzustreben. Im folgenden Kapitel werden zunächst das Messprinzip und der prinzipielle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten THz-Zeitbereichspektrometers diskutiert. Anschließend werden alle weiteren in dieser Arbeit eingesetzten Untersuchungsverfahren vorgestellt.

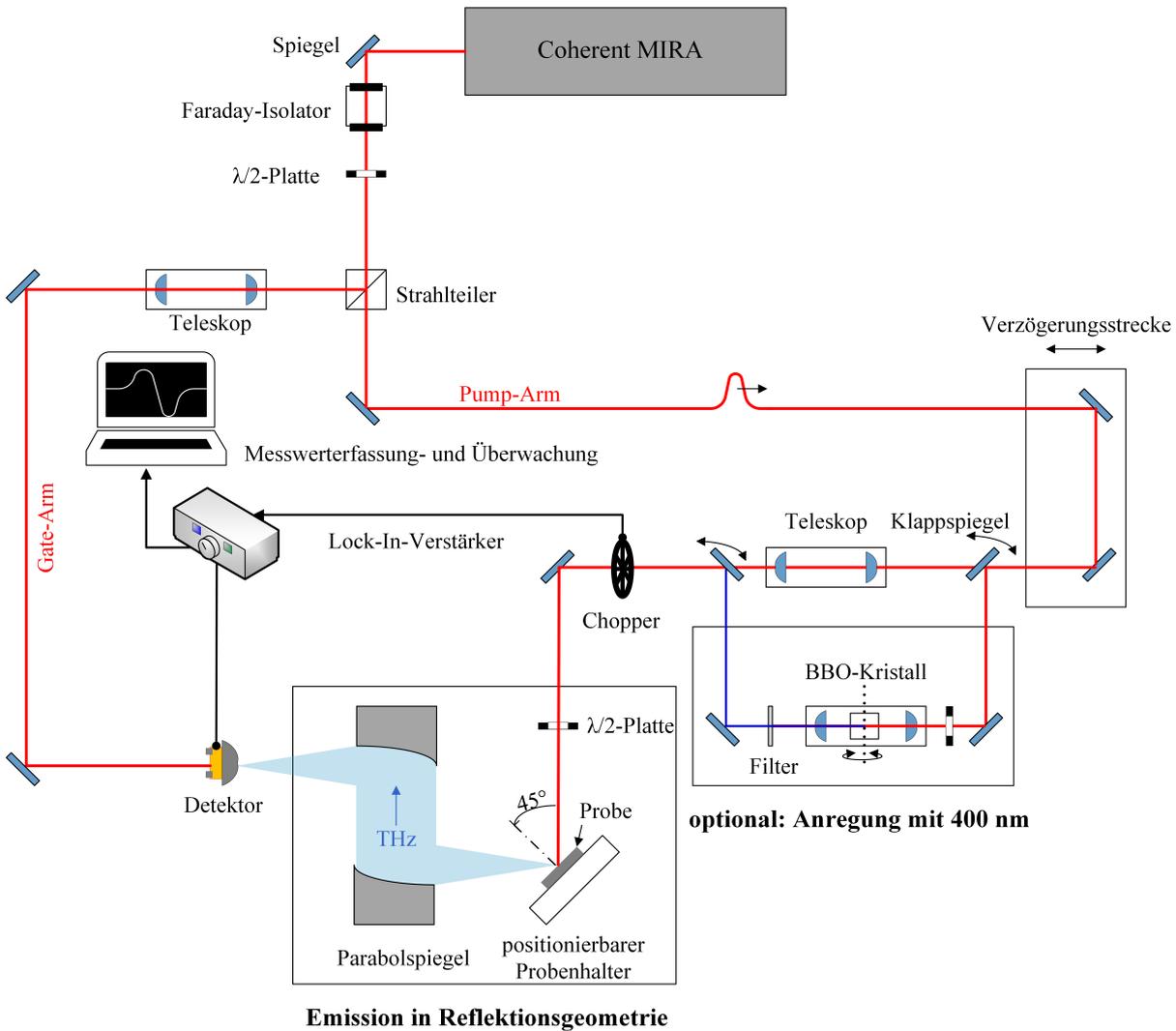
3.1. Zeitaufgelöste THz-Spektroskopie

Das Grundprinzip der zeitaufgelösten Detektion von THz-Pulsen ist bei allen THz-Zeitbereichspektrometern vergleichbar und wird im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

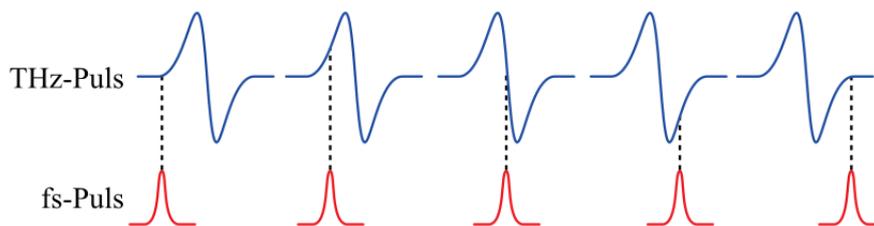
3.1.1. Experimentelles Setup

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten THz-Spektrometers ist in Abb. 3.1(a) dargestellt. Für die Experimente wurde ein kommerzielles Ti:Sa-System (Coherent Mira, 790 nm, 700 mW, 170 fs, 76 MHz) verwendet. In den Aufbau ist ein optischer Isolator integriert, der verhindert, dass Rückreflexe in den Oszillator gelangen. Der Isolator verursacht eine Pulsverbreiterung auf etwa 210 fs. Der Laserstrahl wird durch einen Strahlteiler in einen Pump(2/3)- und Gatearm (1/3) geteilt. Vor dem Strahlteiler ist eine Halbwellenplatte eingebaut, die es erlaubt dieses Teilverhältnis anzupassen. Das Spektrum und der Pulsbetrieb werden mit einem OceanOptics Spektrometer USB 4000 sowie einem Autokorrektor überwacht.

Der Pumparm enthält die für eine zeitaufgelöste Detektion der THz-Pulse notwendige Verzögerungsstrecke. Mittels eines Teleskops kann der Strahldurchmesser vor dem Emitter angepasst werden. Die Bestimmung der Strahlradien erfolgte mittels einer beweglichen Schneide [137]. Zusätzlich enthält der Pumparm einen zweiten Strahlengang in dem ein BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung in eine Teleskopanordnung eingebettet ist. Die Konversionseffizienz des Verdopplerkristalls betrug etwa 5-7%. Nach dem BBO-Kristall



(a)



(b)

Abb. 3.1.: Prinzip der THz-Spektroskopie, (a) Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten THz-Spektrometers und (b) Veranschaulichung des Detektionsprinzips, entnommen aus [92].

ist ein optischer Filter zur Entfernung der Grundwellenlänge angebracht. Die Vermessung der Proben erfolgte in Reflexionsgeometrie unter p-Polarisation und einem Einfallswinkel von 45° . Dafür wird vor dem Emitter nochmals eine $\lambda/2$ -Platte positioniert. Die emittierte THz-Strahlung wird anschließend durch ein Paar Off-Axis Parabolspiegel (Melles Griot, POA-63.5-59.7) kollimiert und auf den Detektor fokussiert.

Der Detektor wird über den Gatearm und eine Teleskopanordnung beleuchtet. Die Anreizungsgröße beträgt $A = (1,949 \pm 0,083) \text{ mm}^2$. Als Detektor wird eine Interdigitalantenne mit hexagonalem Mikrolinsenarray und einer hyperhemispherischen Siliziumlinse der Firma Batop GmbH verwendet (iPCA-21-05-1000-800-h [138]). Die Antenne ist für eine Anreizungswellenlänge von 800 nm ausgelegt. Sie besteht aus einer auf LT-GaAs aufgetragenen Fingerelektrodenstruktur. Diese bildet eine Aneinanderreihung einzelner Dipolantennen. Durch das Mikrolinsenarray wird nur jede zweite Elektrodenlücke beleuchtet, sodass ein gerichteter Photostrom entsteht. Das Prinzip der Interdigitalantennen ist in Abb. 3.2 dargestellt. Eine genauere Beschreibung ihrer Funktionsweise und Abstrahlcharakteristik findet sich in [92, 139, 140].

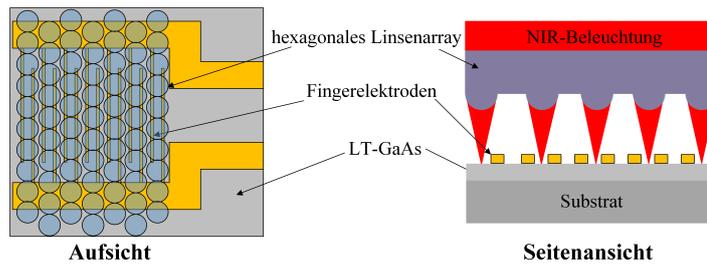


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung der als Detektor verwendeten Antennenstruktur, nach [92, 138].

Die in dem Detektor durch die optische Anregung erzeugten Ladungsträger werden im elektrischen Feld des eintreffenden THz-Pulses beschleunigt und führen zu einem Photostrom im Bereich weniger nA. Dieser wird mittels Lock-In-Verstärker gemessen. Die dafür notwendige Referenzfrequenz wird durch optisches Choppen erzeugt. Dazu wird ein optischer Chopper in den Pumparm integriert. Bei den Untersuchungen wurde eine Chopperfrequenz von $f = 737 \text{ Hz}$ verwendet.

Durch die Kürze des Anregungspulses tastet der induzierte Stromfluss nur einen Ausschnitt des gesamten THz-Pulses ab. Um diesen komplett zu vermessen wird der Pumpuls mittels der Verzögerungsstrecke verschoben, sodass der gesamte zeitliche Verlauf des THz-Pulses abgebildet werden kann (s. Abb. 3.1(b)).

Die Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Auf Grund der geringeren Signalstärke der Siliziumproben im Vergleich zu III-V-Halbleitern bei einer Anreiz-

gung mit 800 nm wurde zur Einjustage und Messvorbereitung ein InAs-Wafer (p-Typ mit $0,23 \Omega\text{cm}$) als Referenzprobe genutzt. Das THz-Signal und Spektrum dieses Wafers wurde ebenfalls zur Überprüfung der Spektrometerjustage nach Umbauten verwendet. Zusätzlich wurden Reproduzierbarkeitsmessungen durchgeführt, um experimentell bedingte Schwankungen der THz-Pulsparameter wie Amplitude oder Pulsbreite abzubilden.

3.1.2. Frequenzfilterung durch Abbildungsoptiken und Detektion mittels photoleitender Antennen

Untersuchungen des Abstrahlverhaltens von THz-Emittlern haben gezeigt, dass sich die Strahlen als Gaußstrahlen beschreiben lassen [89, 141, 142], deren Ausbreitung mit Hilfe der Matrizenoptik beschrieben werden kann [89]. Bei der Kollimierung und Fokussierung der THz-Strahlen mittels der Parabolspiegel muss berücksichtigt werden, dass diese durch ihre endliche Apertur Strahlungsanteile mit niedrigen Frequenzen nur begrenzt einsammeln können. Sie wirken daher als Hochpass. In [141] wurde dieser Filtereffekt durch Modellierung des Parabolspiegelpaares als dünne Linse beschrieben. Die frequenzabhängige Transferfunktion $F_{OAP}(\Omega)$, die die Abschwächung einer Frequenzkomponente $\Omega = \omega/c$ des elektrischen Feldes nach Durchgang durch diese Linse ins Verhältnis zur einfallenden Feldstärke setzt [141], kann näherungsweise beschrieben werden mit [143]:

$$F_{OAP}(\Omega) = \text{erf}^2 \left(\frac{2 \cdot \Omega \cdot L \cdot \sigma}{f_P} \right), \quad (3.1)$$

worin σ die Strahltaile des eintreffenden THz-Strahles, L die Hälfte der Apertur und f_P die Brennweite der Off-Axis-Parabolspiegel bezeichnet. Diese relative Transferfunktion ist in Abb. 3.3(a) für verschiedene Strahltaillen unter Nutzung der Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Spiegel dargestellt. Aus Abb. 3.3(a) geht hervor, dass mit zunehmender Strahltaile der Anstieg steiler wird und sich zu kleineren Frequenzen verschiebt. Für Strahltaillen von wenigen Millimetern ist die Frequenzfilterung durch die Parabolspiegel nahezu vernachlässigbar.

Die Detektion der emittierten THz-Strahlung mittels photoleitender Schalter stellt den zur Emission inversen Prozess dar. Der in dem Detektor erzeugte Photostrom ist jedoch kein exaktes Abbild der emittierten THz-Feldstärke.

Zunächst bewirkt die Antennengeometrie in Abhängigkeit des Strahlradius w_0 des eintreffenden THz-Strahls eine frequenzabhängige Respons. Diese wurde für H-Antennen

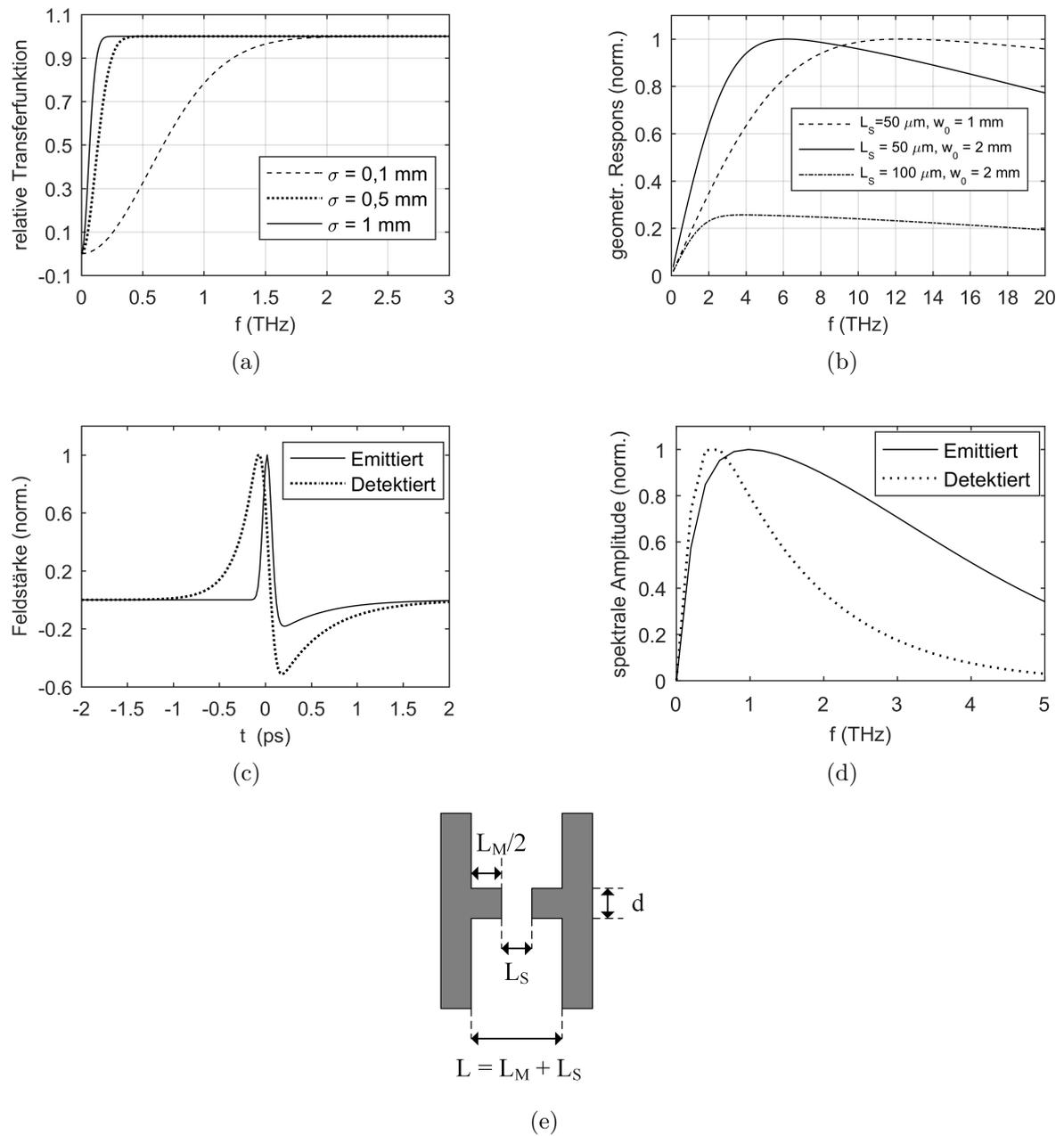


Abb. 3.3.: Veranschaulichung der Filterfunktion der Parabolspiegel und der frequenzabhängigen Detektorrespons, a) Filterung durch Parabolspiegel, b) geometrische Detektorrespons von H-Antennen, c) und d) Berücksichtigung der dynamischen Detektorrespons des Antennenmaterials, e) Schematische Darstellung der bei der Rechnung berücksichtigten Antennengeometrie, nach [89].

mit rückseitiger Siliziumlinse von Jepsen et al. beschrieben durch [89]:

$$D(f) = V \cdot \frac{R_L}{L_S^2 d w_0 (n-1)} \cdot \frac{1}{f} \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{L(n-1)\pi w_0}{2cR_L} \cdot f \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{d(n-1)\pi w_0}{2cR_L} \cdot f \right). \quad (3.2)$$

Darin bezeichnen $V \propto P_{Las} \cdot \sqrt{P_{THz}}$ einen von der Anregungsleistung P_{Las} und der emittierten THz-Leistung P_{THz} abhängigen Skalierungsfaktor, R_L und n den Radius bzw. Brechungsindex der Siliziumlinse auf dem Detektor, d die Stegbreite, L_S den Stegabstand und L den gesamten Dipolabstand des Detektors (s. Abb. 3.3(e)). Gl. 3.2 wird unter der Annahme gewonnen, dass sich der Fokus des THz-Strahls im Abstand $h = R_L \frac{n}{n-1}$ von der Spitze der Siliziumlinse befindet [89]. Die Detektorrespons ist für verschiedene Dipolabstände und Strahlradien w_0 in Abb. 3.3(b) dargestellt. Für die Berechnung wurde $d = L_M = 10 \mu\text{m}$ und $R_L = 5 \text{mm}$ verwendet. In Abb. 3.3(b) wird deutlich, dass die Responsefunktion ein Maximum aufweist, welches sich mit zunehmender Fokusgröße zu kleineren Frequenzen verschiebt. Eine Zunahme des Dipolabstandes bewirkt ebenso eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen. Zusätzlich zeigt sich jedoch auch eine Minderung in der Sensitivität. Dies lässt sich mit der Abnahme der Anregungsintensität erklären, da eine Vergrößerung des Dipolabstandes bei gleichbleibender Anregungsleistung in einer Minderung der Intensität und damit der erzeugten Ladungsträgerdichte führt. Insgesamt lässt sich die Responsefunktion für Frequenzen $f < f_{Max}$ durch eine lineare Funktion annähern [89]. Der Detektor verhält sich damit in diesem Bereich wie ein Differentiator [89]. Aus Abb. 3.3(b) geht weiterhin hervor, dass dies für Frequenzen bis zu einigen THz gültig ist.

Bei dem Detektionsprozess wird das einfallende THz-Feld durch die zeitabhängige Leitfähigkeit des Detektormaterials gesampelt. Der in dem Detektor resultierende Photostrom ist die experimentell zugängliche Größe des Experiments. Dabei muss neben der geometriebedingten Detektorrespons berücksichtigt werden, dass der in der Antenne generierte Photostrom nicht nur von der eingestrahnten THz-Leistung, sondern v.a. von der photoinduzierten Leitfähigkeit des verwendeten Halbleiters abhängt. Diese kann ebenfalls mittels des in Abschnitt 2.2 eingeführten Drude-Modells beschrieben werden. Der in der Antenne generierte Photostrom kann somit als Faltung des elektrischen Feldes des THz-Pulses mit der Oberflächenphotoleitfähigkeit σ_{Ph} des Antennenmaterials verstanden werden [19]:

$$j(t) = \int_{-\infty}^t \sigma_{Ph}(t-t') E_{THz}(t') dt'. \quad (3.3)$$

Dies entspricht nach dem Faltungstheorem einer Multiplikation im Frequenzraum und

damit ebenfalls einer Filterung des eingehenden THz-Feldes durch die frequenzabhängige Leitfähigkeit des Detektormaterials. Damit wird die Bandbreite des THz-Signals durch die Ladungsträgerdynamik (Generation und Rekombination) im Detektor begrenzt. In Abb. 3.3(c) und Abb. 3.3(d) ist dieser Effekt exemplarisch für ein Emittormaterial mit $\tau_c = 0,5$ ps, $\tau_s = 30$ fs und einem Detektormaterial mit $\tau_c = 0,2$ ps, $\tau_s = 30$ fs dargestellt ¹. Für die Berechnungen wurde als Dauer des anregenden Laserpulses $\tau_{Las} = 100$ fs verwendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis des von Duvillaret beschriebenen analytischen Modells [90]. Es wird deutlich, dass die dynamische Respons des Detektors eine Reduzierung der spektralen Breite des emittierten Spektrums bewirkt.

Aus dem gemessenen Detektorstrom kann mittels Fourier-Transformation das Spektrum berechnet und anschließend bei genauer Kenntnis der verschiedenen Filterfunktionen auf das Spektrum des emittierten THz-Pulses zurückgerechnet werden [19]:

$$J(f) = H(f) \cdot S_{THz}(f). \quad (3.4)$$

In Gl. 3.4 bezeichnen $J(f)$ und $S_{THz}(f)$ die Fourier-Transformierten der Stromdichte des Detektors und des emittierten THz-Feldes. $H(f)$ stellt eine “effektive Responsefunktion” dar, die als ein Produkt der Filterung durch die Parabolspiegel sowie der geometrischen und dynamischen Detektorrespons verstanden werden kann.

Experimente mit photoleitenden Antennen haben gezeigt, dass eine Beschreibung der gemessenen Photoströme mittels des Drude-Modells und der in diesem Abschnitt vorgestellten Detektionsfunktion möglich ist [89]. Für unkontaktierte Halbleiteroberflächen wird in der Literatur nur selten eine komplette Pulsrekonstruktion beschrieben, da neben einer genauen Kenntnis der Filterfunktionen zusätzlich eine detaillierte Simulation des Stromtransportes erfolgen muss (s. z. Bsp. [143]). Untersuchungen an Halbleiteroberflächen wurden bislang vornehmlich qualitativ auf Basis phänomenologischer Modelle beschrieben (s. Kapitel 2.3). Auch im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ausschließlich eine phänomenologische Interpretation der detektierten THz-Signale auf Grund ihrer Polarität und Amplitude.

3.2. Messung der Oberflächenphotospannung (SPV)

Informationen zur Höhe des Oberflächenpotenzials sind von großer Bedeutung für die Interpretation der THz-Messungen. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB, Dr. Heike Angermann) wurden daher Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV von engl. **S**urface **P**hoto **V**oltage) an ausgewählten Proben

¹Die Bezeichnung der Zeitkonstanten entspricht denen aus Abschnitt 2.2.

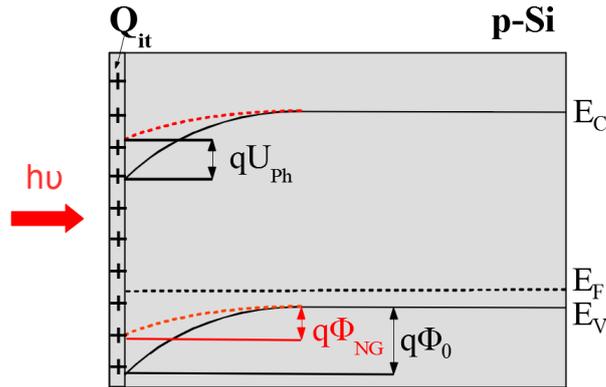


Abb. 3.4.: Darstellung der Änderung der Bandverbiegung nach Beleuchtung am Beispiel von *p*-Silizium, nach [86].

durchgeführt. Bei der SPV-Messung wird die Oberfläche mit einem kurzen Lichtimpuls bestrahlt. Wie in Abb. 3.4 dargestellt führt die Erzeugung der Ladungsträger zu einer Abflachung der Bandverbiegung Φ_0 um $\Delta\Phi = \Phi_{NG} - \Phi_0$ und damit zu einer nach außen hin messbaren Photospannung [14, 86]:

$$U_{Ph} = \Delta\Phi + U_D. \quad (3.5)$$

Um aus Gl. 3.5 $\Delta\Phi$ zu erhalten, muss diese um die Demberspannung U_D korrigiert werden. Da die entsprechenden Ergebnisse stark von der Überschussladungsträgerkonzentration Δp abhängen, muss zunächst eine Kalibrierung dieser erfolgen [86]. Unter der Annahme, dass während der Beleuchtung Umladungen der Oberflächenzustände vernachlässigbar sind, lässt sich bei genauer Kenntnis der Überschussladungsträgerkonzentration Δp sowie der Dotierkonzentration auf die Ausgangsbandverbiegung zurückschließen [86, 144]:

$$\varphi_0 = \ln[a - \text{sgn}(\Delta\varphi)\sqrt{(a^2 + 2b)}]. \quad (3.6)$$

Darin werden die dimensionslosen Potentiale $\varphi_0 = \frac{q\Phi_0}{k_B T}$ und $\Delta\varphi = \frac{q\Delta\Phi}{k_B T}$ eingeführt. Die Größen a und b sind wiederum Funktionen von Δp , $\Delta\varphi$ und dem Dotierungsfaktor $\lambda = p_b/n_i$, wobei p_b die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration im Volumen bezeichnet [145]. Realerwise kann während der Beleuchtung eine Umladung von Zuständen in der Bandlücke stattfinden. Dies resultiert in einer als zu klein bestimmten Ausgangsbandverbiegung [86]. Der entstehende Fehler nimmt mit zunehmender Zustandsdichte zu [86]. Der Einfluss von Umladungen kann jedoch durch die Verwendung hoher Anregungsdichten minimiert werden [86].

Um zusätzlich Aussagen zur energetischen Verteilung der Oberflächenzustände zu gewin-

nen, können feldabhängige SPV-Messungen durchgeführt werden. Dazu wird ein externes, variierendes elektrisches Feld U_F angelegt, welches das Oberflächenpotenzial verändert. Der Einfluss der Feldspannung auf das Oberflächenpotenzial hängt von der Ladung Q_{it} in den Oberflächenzuständen ab [14]. Die Zustandsdichteverteilung D_{it} kann dann in Abhängigkeit der Änderung des Oberflächenpotentials unter der Feldspannung U_F berechnet werden:

$$D_{it}(\Phi_0) = \frac{1}{q} C_i \left(\frac{dU_F}{d\Phi_0} - 1 \right) + \frac{dQ_{RLZ}(\Phi_0)}{qd\Phi_0}. \quad (3.7)$$

Die Änderung des Oberflächenpotentials mit der Feldspannung $\frac{d\Phi_0}{dU_F}$ wird aus der SPV-Messung mittels Gl. 3.6 gewonnen. In Gl. 3.7 bezeichnen weiterhin q die Elementarladung, Q_{RLZ} die Ladung in der Raumladungszone und C_i die Kapazität des Isolators.

Zur Messung der Photospannung wird die zu untersuchende Probe, wie in Abb. 3.5 dargestellt, in eine künstliche MIS-Struktur (von engl. **m**etal **i**nsulator **s**emiconductor) eingebunden. Dazu wird die Probe auf einen vergoldeten Probenteller aufgebracht, mittels Unterdruck fest angesaugt und von unten durch zwei Nadeln ankontaktiert [86]. Die Probe wird von oben durch eine transparente Elektrode mit einem gepulsten Laser beleuchtet ($\lambda = 905 \text{ nm}$, $t_{Puls} = 30\text{-}123 \text{ ns}$, $P_{max} = 225 \text{ W}$, max. Wiederholrate 25 kHz [86]). Die transparente Elektrode besteht aus mit einem TCO (von engl. **t**ransparent **c**onductive **o**xid) beschichtetem Quarzglas. Als Isolator wird auf die Probe eine dünne Mica-Folie aufgelegt. Die durch die Überschussladungsträgerdichte erzeugte Photospannung zwischen oberer Elektrode und unterer Kontaktierung wird durch einen Messverstärker zum Oszilloskop geleitet und kann dort zeitlich aufgelöst vermessen werden [86]. Die Messungen erfolgen unter trockenem Reinststickstoff [145]. An dem am HZB befindlichen Messplatz können Proben mit Dotierkonzentrationen bis 10^{16} cm^{-3} vermessen werden.

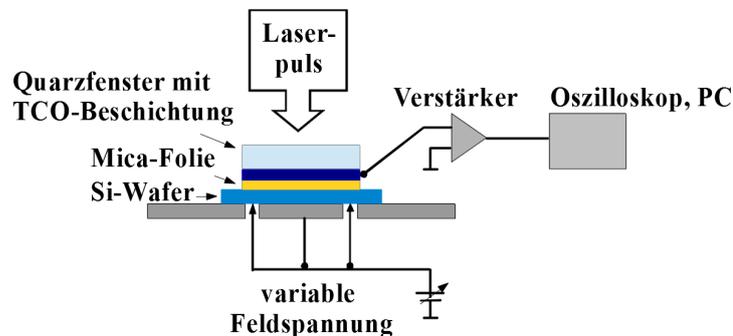


Abb. 3.5.: Schematische Darstellung des SPV-Messplatzes, nach [14].

3.3. Charakterisierung von Kristallschäden

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verfahren der Ionenimplantation genutzt, um gezielt Defekte in den Siliziumkristall einzubringen. Um deren Einfluss auf die Kristallstruktur sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden verschiedene Methoden verwendet, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

3.3.1. Rutherford-Rückstreuspektroskopie (RBS)

Bei der RBS wird die zu untersuchende Probe mit leichten Ionen hoher Energie (Primärionen) beschossen. Diese werden elastisch an den Atomen des Festkörpers gestreut. Gemessen wird die Rückstreuerausbeute (Anzahl und Energie) der Primärionen [146]. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3.6(a) gezeigt, auf eine ausführliche Darstellung sei an dieser Stelle auf [147] verwiesen. Die RBS ermöglicht insbesondere Aussagen über die Kristallschädigung unter Nutzung des Kanalisierungseffektes [148]. Dabei wird ausgenutzt, dass die Rückstreuerausbeute der Ionen bei kristallinen Festkörpern von der Einschussrichtung relativ zu Achsen und Ebenen des Kristalles abhängt. In dem resultierenden RBS-Spektrum wird dann die Rückstreuerausbeute über der Energie der rückgestreuten Ionen aufgetragen [149].

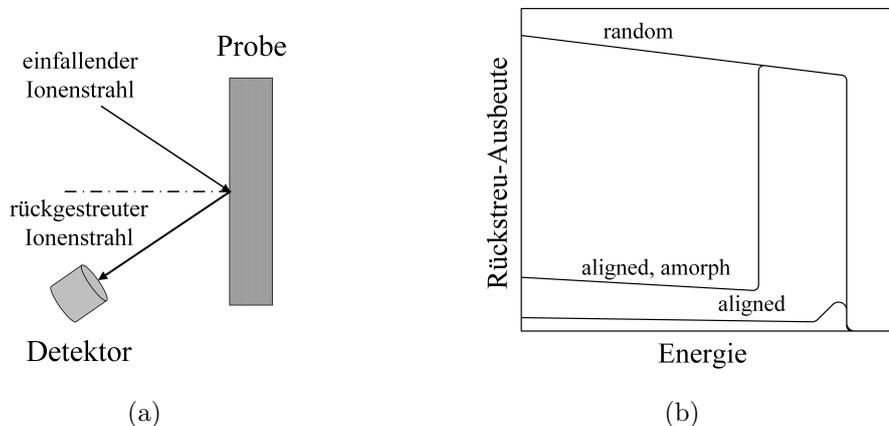


Abb. 3.6.: Veranschaulichung des Prinzips der RBS (a) und (b) schematische Darstellung eines RBS-Spektrums von einem defektfreien Einkristall, der einmal in zufälliger Richtung “random” und einmal in einer Kristallrichtung “aligned” orientiert ist. Weiterhin ist vergleichsweise das Spektrum eines Einkristalls mit einer amorphen Oberflächenschicht “aligned, amorph” dargestellt, nach [149].

Bei Einschuss entlang einer Kristallachse werden die Primärionen entlang des Potentials der Gitterachse geführt und die Rückstreuerausbeute ist minimal. Dies ist schematisch in Abb. 3.6(b) anhand des Rückstreuspektrums eines ausgerichteten Einkristalls (“aligned”) dargestellt. Eine Rückstreuung erfolgt nur durch die thermische Bewegung der

Gitteratome sowie an Oberflächenatomen, was zu einer leichten Dekanalisation der Ionen und somit zu einem Anstieg der Rückstreausbeute mit wachsender Tiefe und einem Oberflächenpeak führt [149]. Hingegen erhöht sich bei zufälliger Einschussrichtung die Rückstreausbeute durch die Stöße mit den Gitteratomen drastisch, wie in Abb. 3.6(b) am Rückstreupektrum eines zufällig orientierten Einkristalls (“random”) verdeutlicht ist. In einem gestörten Kristall erhöht sich die Rückstreausbeute im Vergleich zum ungestörten Kristall aufgrund der Streuung an Gitterdefekten. Dies ist in Abb. 3.6(b) schematisch anhand eines Kristalls mit einer amorphen Oberflächenschicht (“aligned, amorph”) dargestellt (s. auch [149]). Als Maß für die Kristallinität des Festkörpers kann die Minimalausbeute χ_{min} herangezogen werden. Sie beschreibt das Verhältnis aus der Rückstreausbeute bei Einschuss in Kanalrichtung (Y_{al}) zu der in Zufallsrichtung (Y_{ra}):

$$\chi_{min}(z) = \frac{Y_{al}}{Y_{ra}}, \quad (3.8)$$

Die Kanalisierungsmessungen wurden innerhalb dieser Arbeit eingesetzt, um eine Aussage über die tiefenabhängige Verteilung der Strahlenschäden nach der Ionenimplantation zu erhalten. Die Untersuchungen wurden von Dr. Frank Schrepel am 3 MV Tandetron-Beschleuniger des Instituts für Festkörperphysik (IFK) der Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena bei Raumtemperatur unter Verwendung von 1,4 MeV He-Ionen durchgeführt. Der Rückstreuwinkel betrug 170° und die rückgestreuten Ionen wurden mit einem Halbleiterdetektor entsprechend ihrer Energie registriert. Die Messwertaufnahme erfolgte mit dem Programm RUBSODY. Aus der Minimalausbeute wurde nachfolgend die Defektkonzentration als Funktion der Tiefe mittels des Programmes DICADA (Dechanneling in Crystals and Defect Analysis) berechnet.

3.3.2. Transiente Photoreflektivitätsmessung (TP)

Zur Untersuchung des Einflusses der Ionenimplantation auf die Ladungsträgerdynamik wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Esser et al. [81] in Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Photonische Technologien in Jena (IPHT) transiente Photoreflektivitätsmessungen ausgewählter Proben durchgeführt. Dabei wird der Abfall eines durch einen Pumplaser erzeugten Elektronen-Loch-Plasmas zeitlich aufgelöst untersucht, indem die durch das Plasma hervorgerufene zeitabhängige Reflexionsänderung vermessen wird. Im Falle eines nahezu senkrechten Einfallswinkels hängt die Änderung der Reflexion ΔR näherungsweise linear von der zeitabhängigen Änderung des Brechungsindex Δn ab [80]:

$$\Delta R \approx \frac{4\Delta n}{n_0^2 - 1} \cdot R_0, \quad (3.9)$$

wobei R_0 und n_0 die ungestörten Werte von Reflexion und Brechungsindex beschreiben. Die Änderung des Brechungsindex wird mittels des Drude-Modells beschrieben, woraus sich eine lineare Abhängigkeit zur Dichte des erzeugten Plasmas N_p^2 ergibt [81]:

$$\Delta n = -\frac{1}{2n_0} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \propto N_p, \quad (3.10)$$

Der zeitliche Verlauf von N_p wird dann durch die Dynamik der Ladungsträger in der Probe bestimmt. Ein defekt-induziertes Abklingen der Plasmadichte kann im einfachsten Fall durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Gl. 3.10 zeigt, dass die induzierte Brechungsindexänderung eine Abnahme der Reflexion bewirkt. Zudem besteht durch die direkte Abhängigkeit von der induzierten Ladungsträgerdichte das Problem, dass auch mit Ladungsträgerdichten von bis zu 10^{18} cm^{-3} nur geringe Unterschiede im Bereich von 10^{-4} auftreten. Weiterhin wird die Überschussenergie eingefangener Ladungsträger an das Gitter abgegeben, was ein Ansteigen der Gittertemperatur und damit eine positive Änderung des Brechungsindex nach sich zieht [80, 81].

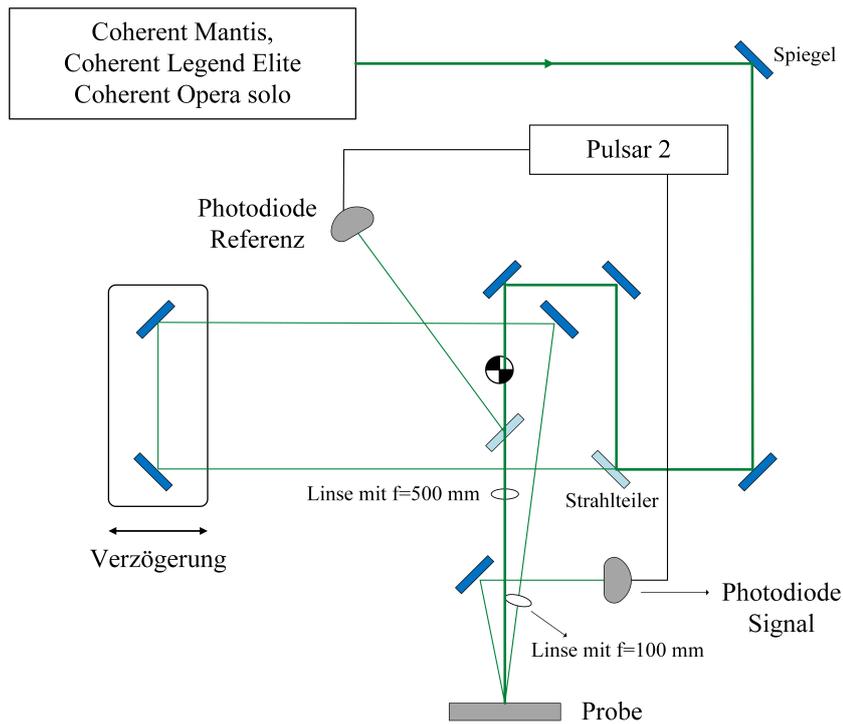


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung des experimentellen Setups zur Untersuchung der transienten Photorefektivität, nach [150].

Die Messungen wurden am IPHT Jena von Christian Karras durchgeführt [150]. Zur Anregung wurde ein verstärktes fs-Lasersystem (Coherent Mantis Oszillator und Cohe-

²Um eine Verwechslung mit dem Brechungsindex zu vermeiden wird hier die ansonsten mit einem kleinen n bezeichnete Elektronendichte mit einem großen N bezeichnet. Die Einheit bleibt $1/\text{cm}^3$.

rent Legend Elite Amplifier) in Kombination mit einem OPA (Coherent Opera Solo) bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm und einer Repetitionsrate von 1 kHz verwendet. Die Pulsdauer betrug etwa 70 fs. Der Puls wurde in einen Pumpimpuls mit einer Energie von etwa 600 nJ und einen Probestimpuls von etwa 10 nJ Energie aufgespalten. Der Probestimpuls wurde mittels einer Delayline gegenüber dem Pumpimpuls verschoben. Beide Pulse wurden auf die Probe fokussiert, wobei der Probestimpuls einen Winkel von etwa 4° gegenüber dem senkrecht einfallenden Pumpimpuls besaß. Der durchschnittliche Spotdurchmesser (FWHM) des Pump- bzw. Probestimpulses betrug $150 \mu\text{m}$ bzw. $32 \mu\text{m}$. Der Pumpimpuls wurde mechanisch mit einer Frequenz von 37 Hz gechoppt. Das reflektierte Signal und der Pumpimpuls wurden jeweils mit einer Photodiode detektiert und mittels eines OPHIR Pulsar AD Konverters, der mit einem PC verbunden war, ausgelesen. Bei jedem induzierten Delay wurden etwa 5000-10000 Pulse aufgenommen [150]. Die geringen Reflexionsunterschiede wurden unter Nutzung des Referenzsignals mit einer vom IPHT selbstgebauten Lock-In-Methode extrahiert. Die geringsten mit diesem System detektierbaren Reflexionsunterschiede betragen etwa $5 \cdot 10^{-4}$.

4. THz-Emission von Siliziumeinkristallen

Silizium ist der dominierende Halbleiter der Mikroelektronik- und Solarzellenindustrie. Insbesondere der Grenzflächen- und Kontaktpräparation siliziumbasierter Bauelemente kommt eine große technologische Bedeutung zu.

Die Sensitivität der THz-Emission gegenüber den an Halbleitergrenzflächen existierenden elektrischen Feldern besitzt das Potential einer zerstörungsfreien Grenzflächencharakterisierung. Vor allem bei III-V-Halbleitern konnte gezeigt werden, dass aus der THz-Emission Aussagen zur Art und Höhe der Dotierung, dem Einfluss der Grenzflächenpräparation oder der Feldstruktur an Halbleiterübergängen abgeleitet werden können [24, 25, 114, 128, 151, 152].

Aufgrund der geringen Konversionseffizienz für THz-Strahlung bei Anregungswellenlängen um 800 nm finden sich bislang jedoch, im Gegensatz zu den III-V-Halbleitern, kaum Grundlagenuntersuchungen zu den Erzeugungsmechanismen von THz-Strahlung in Silizium.

Unkontaktiertes Silizium stellt meistens eine Grenzfläche zwischen Silizium und einer Siliziumdioxidschicht SiO_2 dar, die spezifische Grenzflächendefekte und präparationsbedingte Oxidladungen aufweisen kann. Die wenigen existierenden, experimentellen Untersuchungen betrachten in erster Linie komplett prozessierte Bauelemente und den Einfluss externer elektrischer Felder auf deren THz-Emission [52, 101, 153, 154]. Dabei steht vor allem die Demonstration einer orts aufgelösten Detektion der emittierten THz-Strahlung im Vordergrund, um prozessinduzierte Defekte in Solarzellen oder integrierten Schaltkreisen sichtbar zu machen [52, 55, 153]. Untersuchungen an unkontaktiertem Silizium existieren bislang nicht.

Dementsprechend stellt sich die Frage, ob die THz-Emission an unkontaktierten Siliziumgrenzflächen, vergleichbar zu Studien an III-V-Halbleitern mit großer Bandlücke, ebenfalls den Transport photogenerierter Ladungsträger in dem durch Grenzflächenladungen verursachten Oberflächenpotential widerspiegelt und somit für eine Charakterisierung dieser Grenzflächen genutzt werden kann.

Daher soll in dem folgenden Kapitel die THz-Emission unkontaktierter Si/SiO₂-Grenz-

flächen analysiert werden. Durch die Untersuchung unterschiedlich dotierter Si-Wafer werden in Kapitel 4.1 zunächst die bei der THz-Emission zugrunde liegenden Anregungsmechanismen eruiert. In Abschnitt 4.2 wird schließlich die Bedeutung der Grenzflächenbeschaffenheit auf die THz-Emission diskutiert. Um quantitative Aussagen zur Höhe der Oberflächenpotentiale zu erhalten werden vergleichend Untersuchungen der Oberflächenphotospannung herangezogen.

4.1. Einfluss der Dotierkonzentration

Silizium weist, im Gegensatz zu InAs mit einer direkten Bandlücke von 0,35 eV [155], eine indirekte Bandlücke von 1,12 eV auf [156]. Bei einer Anregung mit 800 nm (1,55 eV) besitzen die Elektronen nur eine geringe Überschussenergie. Der geringe Mobilitätsunterschied zwischen Elektronen und Löchern $\mu_n/\mu_p \approx 3$ [6] im Vergleich zu InAs $\mu_n/\mu_p \approx 72$ und GaAs $\mu_n/\mu_p \approx 20$ [6] lässt erwarten, dass sich Silizium wie ein Oberflächenfeldemitter verhält. Darauf deutet auch eine Untersuchung von Zhang et al. unter Anregung mit 625 nm hin, bei der eine entgegengesetzte Polarität p- und n-dotierten Siliziums beschrieben wurde [25]. Um den Einfluss des Oberflächenfeldes auf die THz-Emission von Silizium genauer zu analysieren, wurden unterschiedlich dotierte Siliziumwafer untersucht. Um die vom Hersteller angegebenen spezifischen Widerstandswerte abzugleichen, wurden die Wafer zunächst elektrisch charakterisiert.

4.1.1. Elektrische Charakterisierung der verwendeten Siliziumwafer

Für die Experimente standen p(Bor)- und n(Phosphor)-dotierte Wafer mit spezifischen Widerständen von 3000 Ωcm bis 0,01 Ωcm zur Verfügung. Bei den Wafern handelte es sich vordergründig um Czochalski-Silizium (Cz) mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung. Die Wafer waren einseitig oder beidseitig poliert. Die optische Anregung erfolgte ausschließlich auf der polierten Seite. Die Wafer wurden elektrisch mittels Vier-Spitzen und Van-der-Pauw-Methode charakterisiert [157]. Beide Verfahren sind Standardverfahren der Halbleitercharakterisierung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes und basieren auf einer elektrischen Widerstandsmessung, die zwar eine Ankontaktierung der Probe, jedoch insgesamt einen geringen experimentellen Aufwand erfordert. Eine genaue Darstellung der Messverfahren findet sich in [10]. Für die elektrische Charakterisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Vier-Spitzen-Messplatz aufgebaut [157]. Eine genaue Auflistung aller Waferspezifikationen befindet sich zusammen mit den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung in Anhang B. In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der Vier-Spitzen-Messung aufgelistet. Zusätzlich sind die aus den spezifischen Widerständen berechneten Ladungs-

trägerkonzentrationen aufgeführt. Die für diese Berechnung notwendigen Mobilitäten wurden mittels des von Thurber et. al. ermittelten empirischen Zusammenhangs zwischen spezifischem Widerstand und Ladungsträgermobilität bestimmt [158, 159] (s. Anhang B). Die elektrische Charakterisierung und die Untersuchungen zum Einfluss der Dotierkonzentration auf die THz-Emission wurden an den Wafern direkt "Out-of-the-box" durchgeführt.

| ρ (Ωcm) Hersteller | ρ (Ωcm) 4-Spitzen ^a | n (cm^{-3}) Thurber ^b | ρ (Ωcm) Hersteller | ρ (Ωcm) 4-Spitzen ^a | p (cm^{-3}) Thurber ^b |
|--|--|--|--|--|--|
| <i>n-Silizium</i> | | | <i>p-Silizium</i> | | |
| > 3000 | 3700 ± 400 | $1,2 \cdot 10^{12}$ | 10 - 20 | 12 ± 1 | $1,1 \cdot 10^{15}$ |
| 10 - 20 | 11 ± 1 | $4 \cdot 10^{14}$ | 5 - 10 | $5,8 \pm 0,6$ | $2,3 \cdot 10^{15}$ |
| 1 - 5 | $4,4 \pm 0,4$ | 10^{15} | 1 - 3 | $1,5 \pm 0,2$ | $9,4 \cdot 10^{15}$ |
| 1 - 3 | $3,2 \pm 0,3$ | $1,4 \cdot 10^{15}$ | 0,5 - 1 | $0,88 \pm 0,09$ | $1,7 \cdot 10^{16}$ |
| 0,1 - 1 | $0,51 \pm 0,05$ | 10^{16} | 0,2 - 0,4 | $0,25 \pm 0,02$ | $7,3 \cdot 10^{16}$ |
| 0,008 - 0,02 | $0,01 \pm 0,001$ | $4,4 \cdot 10^{18}$ | 0,01 - 0,02 | $0,012 \pm 0,001$ | $6 \cdot 10^{18}$ |

Tab. 4.1.: Die mittels Vier-Spitzen-Methode ermittelten spezifischen Widerstände der verschiedenen Dotierkonzentrationen im Vergleich zu den Herstellerangaben.

^aFür die Widerstandswerte gilt eine relative Unsicherheit von 10% (s. Anhang B), [157].

^bBerechnung mittels des empirischen Zusammenhangs von Thurber et. al (s. Anhang B), [158].

4.1.2. Untersuchung der THz-Emission

Die Untersuchungen zum Einfluss der Dotierkonzentration wurden bei einer mittleren Anregungsleistung von 430 mW und einer Anregungsgröße von $A = (2,92 \pm 0,04) \text{ mm}^2$ durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit p-Polarisation und einer Anregungswellenlänge von 791 nm. In Abb. 4.1(b) sind die am stärksten emittierenden p- und n-dotierten Siliziumproben im Vergleich zu unterschiedlich dotierten InAs und GaAs-Proben dargestellt (Abb.4.1(a)). Die Siliziumwafer weisen eine entgegengesetzte Polarität auf, wie sie typisch für Oberflächenfeldemitter mit Verarmungszonen ist und auch für unterschiedlich dotierte GaAs-Wafer im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde. Im Gegensatz zu GaAs wies InAs, wie in Abb. 4.1(a) anhand der p-dotierten Probe dargestellt, die gleiche Polarität unabhängig von der Art und Höhe der Dotierung auf. Dies steht ebenfalls im Einklang zu bestehenden Untersuchungen, die InAs unter vergleichbaren Anregungsbedingungen vordergründig als Demberemitter beschreiben. Die Signale der InAs, GaAs, und Si-Proben wurden zur besseren Sichtbarkeit jeweils untereinander normiert und gegeneinander verschoben, sodass die dargestellten Signale nicht den realen Amplitudenverhältnissen entsprechen. Alle THz-Signale zeigen eine bipolare Pulsform. Die in Abb. 4.1(a) dargestellte p-dotierte InAs-Probe weist von allen zur Verfügung stehenden Proben die höchste THz-Emission auf. Die Amplituden der Siliziumsignale betragen nur 0,16 %

der InAs-Amplitude. Damit liegt das Verhältnis der Konversionseffizienzen im Bereich von 10^{-6} und begründet das geringe Interesse an Silizium als klassischen Oberflächenemitter bei einer Anregung um 800 nm^1 . Im Gegensatz zu InAs weist Silizium längere Pulsdauern auf ($t_{FWHM-InAs} = 0,6 - 0,8\text{ ps}$ und $t_{FWHM-Si} = 1 - 1,4\text{ ps}$). Dies schlägt sich auch im Amplitudenspektrum nieder (s. Abb. 4.1(f)). Während InAs ein Maximum bei etwa $0,4\text{ THz}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,67\text{ THz}$ aufweist, liegt das Maximum von Silizium nur bei etwa $0,2\text{ THz}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,43\text{ THz}$.

In Abb. 4.1(c) und 4.1(d) sind die THz-Signale der unterschiedlichen Dotierkonzentrationen dargestellt. Alle Signale wurden auf die höchste Signalamplitude, die bei einer p-Dotierung/n-Dotierung von $0,25\ \Omega\text{cm}$ ($7,3 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$)/ $0,51\ \Omega\text{cm}$ (10^{16} cm^{-3}) beobachtet wurde, normiert. Zur besseren Veranschaulichung der Abhängigkeit der THz-Amplitude von der Dotierkonzentration ist in Abb. 4.1(e) die Amplitude des vorderen Pulsabschnittes in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aufgetragen. Die Fehlerbalken zur Unsicherheitsangabe des bestimmten Amplitudenwertes wurden als Standardabweichung der Amplitude aus einer Messreihe mit zehn unterschiedlichen Bruchstücken eines p-dotierten Wafers mit $5,8\ \Omega\text{cm}$ unter vergleichbaren Anregungs- und Messbedingungen gewonnen. Die p-dotierten Proben zeigen eine deutliche Abhängigkeit des THz-Signals von der Dotierkonzentration. Besonders auffällig ist dabei, dass Proben mit Dotierkonzentrationen bis $1,5\ \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) die gleiche Polarität wie die n-dotierten Wafer aufweisen. Dies widerspricht dem Verhalten eines Oberflächenfeldemitters mit Verarmungszonen für p- und n-Dotierung. Der vordere negative Pulsabschnitt nimmt mit zunehmender Dotierkonzentration ab und resultiert für Dotierkonzentrationen größer als 10^{16} cm^{-3} in einer Umpolung des THz-Signals.

Die n-dotierten Proben zeigen die gleiche Polarität unabhängig von der Höhe der Dotierkonzentration. Eine Unterscheidung zwischen Dembereffekt und Oberflächenfeldanteil auf Basis der Polarität kann bei ihnen nicht erfolgen. Amplitude und Pulsform weisen keine signifikante Abhängigkeit von der Dotierkonzentration auf. Eine leichte Zunahme der THz-Amplitude lässt sich nur für die mit 10^{16} cm^{-3} dotierte Probe beobachten. Die am höchsten p- und n-dotierten Proben ($\approx 0,01\ \Omega\text{cm}$) weisen, vergleichbar zu den Proben in Abb. 4.1(b), ebenfalls eine entgegengesetzte Polarität auf. Das Signal war jedoch kaum aus dem Rauschen herauszulösen, sodass auf eine entsprechende Auswertung der Pulsamplitude verzichtet wurde.

¹Das in Abb. 4.1(a) dargestellte InAs besaß eine Kristalloreintierung von $\langle 111 \rangle$ und wies im Gegensatz zu Silizium eine starke azimuthale Winkelabhängigkeit der THz-Emission auf. Die dargestellte Messung enthält diesen Anteil der optischen Gleichrichtung. Durch eine entsprechende Orientierung des InAs-Wafers lässt sich der Anteil des Dember-Effektes extrahieren. Der Anteil des Dember-Effektes an der gesamten Signalstärke beträgt etwa 78%.

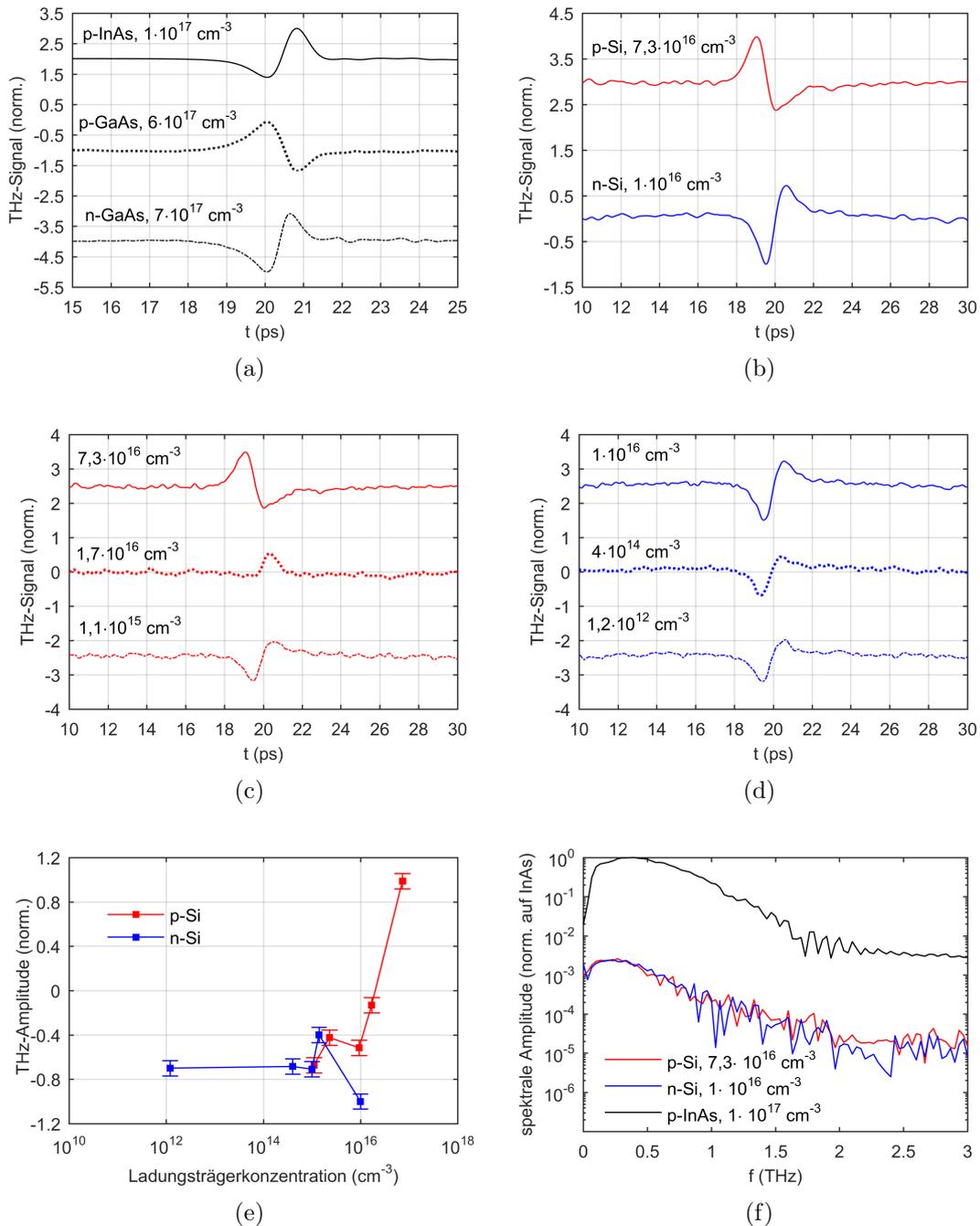


Abb. 4.1.: Untersuchung der THz-Emission unterschiedlich dotierter Siliziumwafer im Vergleich zu InAs und GaAs; a) THz-Signale unterschiedlich dotierter InAs und GaAs-Proben b) Vergleich der THz-Signale des am stärksten emittierenden p- und n-dotierten Siliziums c) Zeitaufgelöste THz-Signale unterschiedlich hoch dotierten p-Siliziums und d) n-Siliziums. Die THz-Signale der Siliziumproben wurden auf die Amplitude des am stärksten emittierenden Siliziums normiert. e) Abhängigkeit der THz-Amplitude von der Ladungsträgerkonzentration. f) Amplitudenspektren normiert auf InAs.

Insgesamt verhindert die geringe Sensitivität des THz-Signals gegenüber niedrigen Dotierkonzentrationen im Falle der n-dotierten Proben sowie die gleiche Polarität zwischen p- und n-dotierten Wafern für Dotierkonzentrationen bis 10^{16} cm^{-3} eindeutige Rückschlüsse über Art und Höhe der Dotierung anhand der THz-Emission zu ziehen. Insbesondere die konzentrationsbedingte Umpolung der p-dotierten Proben steht im Widerspruch zu dem Verhalten eines reinen Oberflächenfeldemitters. Eine Invertierung der Polarität in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration wurde in der Literatur bislang vordergründig auf die Abhängigkeit der Drift- und Diffusionsprozesse von der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt und konnte bspw. auch bei InN- und InN:Mg-Schichten beobachtet werden [125, 160].

Um den Einfluss des Oberflächenfeldes auf die THz-Emission im Silizium gegenüber dem Dember-Effekt abzuschätzen, wurde im Folgenden auf Basis einer analytischen Näherung des Drift-Diffusions-Modells die THz-Emission im Silizium in Abhängigkeit der Dotierkonzentration betrachtet. Das dabei verwendete Modell basiert auf den Ausführungen von Ascázubi et. al zur Berechnung des Einflusses der Ladungsträgerkonzentrationen unterschiedlich dotierter GaSb-Proben [114, 115]. Die Herleitung der entsprechenden Gleichungen ist in Anhang C dargestellt. Grundlage des Modells ist die Betrachtung des Fernfeldbeitrages eines in z-Richtung (senkrecht zur Halbleiteroberfläche) orientierten Punktdipols im Vakuum. Der Fernfeldbeitrag wird durch das räumliche Integral der Stromdichteverteilung des Dipols bestimmt. Unter der Annahme einer zeitlich gaussförmigen Stromdichteverteilung kann die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Stromdichte voneinander separiert werden. Durch diesen Ansatz wird der Fernfeldbeitrag alleinig durch das Integral des z-abhängigen Anteils der Stromdichte bestimmt:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{A \cdot \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \cdot K \cdot \int_0^{Bulk} j(z) dz \right] \mathbf{e}_\theta. \quad (4.1)$$

In Gl. 4.1 beschreibt K die Ableitung des zeitabhängigen Anteils der Stromdichte, r den Abstand von der Quellverteilung zum Beobachtungspunkt und A die Anregungsfläche. Unter Nutzung der durch das Lambertsche Gesetz gegebenen Ortsabhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n = n_0 \cdot e^{-\alpha z}$ mit dem Absorptionskoeffizienten α und $\Delta n = \Delta p$ ergibt sich der Beitrag des Oberflächenfeldes unter Berücksichtigung von Gl. 2.12 zu:

$$\int_0^W j_{OA}(z) dz = \pm \frac{q^2(\mu_n + \mu_p)n_0 N_{D,A}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{1}{\alpha^2} [\alpha W + e^{-\alpha W} - 1]. \quad (4.2)$$

In Gl. 4.2 beschreiben W die Ausdehnung der RLZ entsprechend Gl. 2.13, n_0 die Überschussladungsträgerdichte für $z = 0$, q die Elementarladung, μ_n bzw. μ_p die Drift-

mobilitäten für Elektronen bzw. Löcher, $N_{D,A}$ die Dotierkonzentration und $\epsilon_r = 11,9$ die relative Dielektrizitätszahl von Silizium [6]. Das für die Berechnung der RLZ nach Gl. 2.13 erforderliche Oberflächenpotential ergibt sich unter der Annahme, dass das Fermi-niveau an der Si/SiO₂-Grenzfläche nahezu auf Bandmitte liegt. Somit entspricht die Höhe des Oberflächenpotentials der Höhe der Dotierkonzentration. Diese Annahme wird durch das Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche (s. Abschnitt 4.2.1) gestützt und hat die Entstehung von Verarmungsschichten und somit eine entgegengesetzte Bandverbiegung für p- und n-dotiertes Silizium zur Folge.

Die Berechnung des Stromdichteintegrals unter Berücksichtigung des Dember-Effektes führt unter Nutzung von Gl. 2.14 auf:

$$\int_0^{Bulk} j_D(z) dz = -\frac{(\mu_n + \mu_p)k_B(bT_n - T_p)}{(1 + b)} \left[\frac{p_b + bn_b}{1 + b} \ln \left(\frac{n_0(1 + b)}{p_b + bn_b} + 1 \right) - n_0 \right], \quad (4.3)$$

wobei p_b und n_b die Löcher- und Elektronendichte und $b = \mu_n/\mu_p$ das Mobilitätsverhältnis bezeichnen. Auf Grund des geringen Unterschiedes der Leitfähigkeitsmassen im Silizium wird im Gegensatz zu Gl. 2.14 nicht von einem kompletten Transfer der Überschussenergie an die Elektronen ausgegangen. In Gl. 4.3 wird daher sowohl die Löchertemperatur T_p als auch die Elektronentemperatur T_n berücksichtigt. Eine Abkühlung der zunächst heißen Ladungsträger wird nicht betrachtet, sodass Gl. 4.3 als eine obere Abschätzung des Anteils des Dembereffektes an der THz-Emission verstanden werden kann. Das Resultat der Berechnungen ist für Dotierkonzentrationen von $10^{12} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in Abb. 4.2 zusammengefasst. In Abb. 4.2(a) sind die Beträge der aus dem Oberflächenpotential resultierenden Feldstärken ($z=0$) sowie die Demberfeldstärken exemplarisch für p-Silizium dargestellt². Mit zunehmender Dotierkonzentration erhöht sich die an der Oberfläche befindliche Raumladung und somit das resultierende elektrische Feld. Gleichzeitig reduziert sich die Ausdehnung der RLZ. Das aus dem Anteil des Oberflächenfeldes nach Gl. 4.2 berechnete Stromdichteintegral ist in Abb. 4.2(b) dargestellt. Demnach steigt der Beitrag des Oberflächenfeldes bis zum Erreichen eines Maximums bei einer Dotierkonzentration von $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ an und fällt danach aufgrund der Reduktion der Ausdehnung der RLZ stetig ab. Wird zusätzlich eine Absättigung der Driftgeschwindigkeit für Dotierkonzentrationen $> 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ berücksichtigt, fällt der Abfall stärker aus, da das Stromdichteintegral alleinig durch die Ausdehnung der RLZ determiniert wird (s. Anhang C). Die Berechnungen in Abb. 4.2(b) zeigen jedoch auch, dass sich aufgrund des nahezu symmetrischen Verhaltens des Oberflächenfeldanteils um den Maximalwert bei $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ eine quantitative

²Die Demberfeldstärke im n-Silizium ist geringer als in p-Silizium, der prinzipielle Verlauf ist jedoch gleich, s. Anhang C.

Aussage zur Höhe der Dotierkonzentration auf Basis der THz-Emission eher schwierig gestaltet. Insbesondere im Falle des n-Siliziums mindert das gleiche Vorzeichen der Demberfeldstärke und des Oberflächenfeldes die Abhängigkeit von der Dotierkonzentration im Bereich geringer bis mäßiger Dotierung in Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen. Analog zu Untersuchungen an GaAs [25] wäre somit eine sinnvolle Aussage zur Höhe der Dotierkonzentration nur für Dotierkonzentrationen $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ über eine Abnahme der THz-Emission zu treffen, wobei zusätzlich für hohe Dotierkonzentrationen mit einer verstärkten Absorption der emittierten THz-Strahlung zu rechnen ist. Dies stellt einen entscheidenden Nachteil der THz-Emission gegenüber Verfahren wie der THz-Transmissions- bzw. Reflexionsspektroskopie dar, die aufgrund der monotonen Abhängigkeit der Absorption von der Ladungsträgerdichte eine quantitative Analyse von Materialparametern wie Ladungsträgerdichte und Mobilität ermöglichen [22, 41].

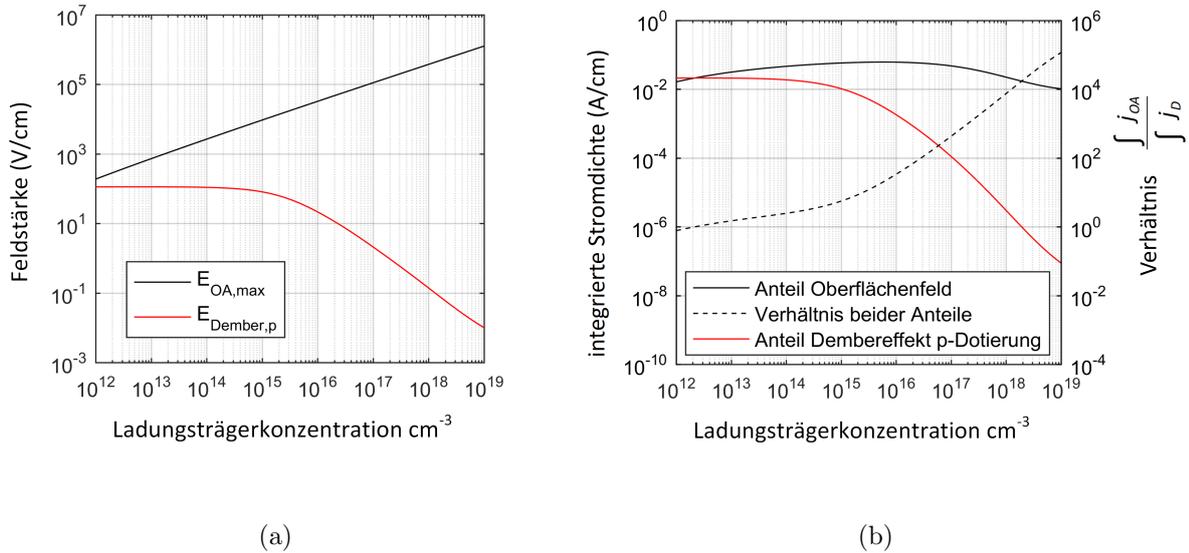


Abb. 4.2.: Vergleich der durch das Oberflächenpotential und den Dembereffekt zu erwartenden Beiträge zur THz-Emission von Silizium bei einer Anregung mit 791 nm; a) Feldstärken, b) resultierende Stromdichteintegrale und das Verhältnis der Stromdichteintegrale $\int j_{\text{OA}} / \int j_{\text{D}}$. Zur Berechnung wurden die experimentellen Anregungsbedingungen verwendet.

In Abb. 4.2 wird ebenfalls deutlich, dass der Beitrag des Dember-Effektes an der THz-Emission von Silizium mit zunehmender Dotierkonzentration abnimmt. Die Demberfeldstärke folgt im Bereich niedriger Dotierkonzentrationen v.a. dem Verhältnis der Driftmobilitäten und bleibt für Dotierkonzentrationen bis etwa 10^{14} cm^{-3} nahezu konstant. Die Streuung an ionisierten Störstellen führt jedoch zu einer deutlichen Abnahme des Mobilitätsverhältnisses für Dotierkonzentrationen ab 10^{16} cm^{-3} [6]. Vor allem begrenzt jedoch die durch einen einzelnen Laserpuls erzeugte Überschusskonzentration

$n_0 = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ die Höhe des Demberfeldes und führt zu einem Abfall der Demberfeldstärke für Dotierkonzentrationen $> n_0$. Weiterhin ist, aufgrund der stärkeren Abschirmung im Falle n-dotierter Proben, mit einem höheren Anteil des Dembereffektes für p-dotierte Proben zu rechnen [117]. Die durch das Oberflächenpotenzial und den Dembereffekt hervorgerufenen Feldstärken gleichen sich nur für äußerst geringe Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10^{12} cm^{-3} aneinander an. Dies spiegelt sich auch in dem resultierenden Integral der Stromdichte wider, das in Abb. 4.2(b) dargestellt ist. Dort zeigt sich, dass der Beitrag des Dembereffektes zur THz-Emission nur bis zu einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ über den Anteil des Oberflächenfeldes dominiert. Während der Beitrag des Demberfeldes bis zu einer Konzentration von etwa 10^{14} cm^{-3} nahezu unverändert bleibt, steigt der Anteil des Oberflächenfeldes in diesem Bereich an. Weiterhin zeigen die Stromdichteintegrale, dass für hohe Dotierkonzentrationen für beide Beiträge mit einer Abnahme der zu beobachtenden THz-Emission zu rechnen ist. Diese wird zusätzlich durch die erhöhte Absorption freier Ladungsträger verstärkt [22, 41]. In Abb. 4.2(b) ist weiterhin das Verhältnis der Stromdichteintegrale ($\int j_{OA} / \int j_D$) aufgetragen. Dieses lässt erwarten, dass der Dembereffekt nur für geringe Ladungsträgerkonzentrationen $< 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ einen signifikanten Beitrag zur THz-Emission leisten kann. Für Dotierkonzentrationen $> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sollte die Drift im Oberflächenfeld den Einfluss des Dembereffektes übersteigen. Dies bestätigt, dass sich Silizium bei den vorhandenen Anregungsbedingungen und Dotierkonzentrationen wie ein Oberflächenfeldemitter verhalten sollte.

Auch experimentelle Studien an MOS-Strukturen (von engl. **metal-oxide-semiconductor**) auf Basis n($9,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)- und p($5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)-dotierten Siliziums unterstützen diese Schlussfolgerung [154]. Mochizuki et al. untersuchten MOS-Strukturen, die aus einer mit ITO (von engl. **indium tin oxide**) beschichteten Si/SiO₂-Grenzfläche aufgebaut waren [154]. Das Oberflächenfeld der Si/SiO₂-Grenzfläche wurde dabei durch ein externes elektrisches Feld variiert um die Si/SiO₂-Grenzfläche gezielt von der Akkumulation in die Verarmung und die Inversion zu treiben. Die Untersuchungen ergaben, dass eine Inversion der THz-Polarität beim Übergang von der Akkumulation zur Verarmung/Inversion sowohl bei p- als auch an n-dotierten Proben detektierbar ist [154]. Die THz-Signale wurden mit C-V-Messungen (von engl. **CapacitanceVoltage**) der MOS-Struktur verglichen und das spannungsabhängige Oberflächenpotential theoretisch berechnet. Die THz-Emission zeigte eine starke Korrelation zur Kapazität der Raumladungzone und eine lineare Abhängigkeit von der Höhe des Oberflächenpotentials nahe dem Flachbandfall für $-0,1\text{V} < \Phi_0 < 0,1\text{V}$. Die Sensitivität gegenüber einer Variation des Oberflächenpotentials nahm jedoch für größere Spannungswerte ab und das THz-Signal stellte sich, analog zur ermittelten Kapazität der RLZ, im Falle akkumulierter und invertierter Oberflächen auf

einen nahezu konstanten Wert ein [154]. In allen Fällen bildete die Polarität des THz-Signals jedoch die Richtung der Bandverbiegung ab. Nur für den Flachbandfall (Einstellung der externen Spannung so, dass $\Phi_0 = 0$) wurde, vergleichbar zu den Ergebnissen in Abb. 4.1, ein THz-Signal mit gleicher Polarität für p- und n-Dotierung beobachtet.

Insgesamt unterstützen die theoretischen Berechnungen und die Untersuchungen von Mochizuki et al., dass Änderungen des Oberflächenpotentials bspw. durch Änderung des Ladungscharakters in der RLZ detektierbar sein sollten.

Die in Abb. 4.1 gezeigten experimentellen Ergebnisse unterschiedlich stark dotierter Siliziumwafer stehen jedoch nur für Dotierkonzentrationen $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im Einklang zu den theoretischen Berechnungen. Die Ergebnisse der p-dotierten Wafer mit Dotierkonzentrationen im Bereich von 10^{15} cm^{-3} widersprechen hingegen der Existenz einer Verarmungszone an der Si/SiO₂-Grenzfläche. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten nativ oxidierten Grenzflächen stellt sich daher die Frage, ob die zur Berechnung verwendeten Annahmen zur Höhe des Oberflächenpotentials für die hier verwendeten Grenzflächen gerechtfertigt sind. Legt man die feldabhängigen Untersuchungen von Mochizuki et al. zugrunde [154] könnten die in Abb. 4.1(c) für Dotierkonzentrationen $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beobachteten Polaritäten auch durch die Existenz einer Akkumulationsschicht an der Grenzfläche bedingt sein. Das Entstehen von Akkumulationsschichten wurde bspw. von Brown et al. für p-Silizium mit Dotierkonzentrationen von $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für $T = 300 \text{ K}$ berechnet [161]. Dies erfolgte jedoch auf Basis der Oberflächenladung atomar sauberer $\langle 111 \rangle$ -Siliziumoberflächen [161].

Die Oberflächen bzw. Grenzflächenladungen werden jedoch entscheidend durch die Präparation der Si/SiO₂-Grenzfläche beeinflusst. Daher soll der Einfluss der Grenzflächenpräparation im nachfolgenden Abschnitt näher beleuchtet werden. Nach einer kurzen Einführung in das Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche, werden zunächst Messungen der Oberflächenphotospannung herangezogen, um die Frage nach der Existenz von Akkumulationsschichten an den untersuchten nativ oxidierten Siliziumwafern eindeutig beantworten zu können. Anschließend wird der Einfluss der Grenzflächenbeschaffenheit auf die THz-Emission anhand ausgewählter Beispiele diskutiert.

4.2. Einfluss von Grenzflächendefekten auf die THz-Emission

Der Einfluss der Grenzflächenpräparation auf die elektronischen Eigenschaften siliziumbasierter Bauelemente ist aus der Mikroelektronik und Photovoltaik bekannt und Gegenstand langjähriger Forschung und wissenschaftlicher Auseinandersetzungen [162]. Die Be-

deutung der Oberflächenbehandlung für die THz-Emission wurde ebenfalls vereinzelt bei der Untersuchung direkter Halbleiter beschrieben [128, 129, 163–166], wobei sich jedoch nur in wenigen Veröffentlichungen eine genauere Analyse der experimentellen Beobachtungen finden lässt [128, 165, 166]. Eine Analyse zum Einfluss der Grenzflächendefekte auf die THz-Emission von Silizium findet sich bislang in der Literatur nicht. Auf Grundlage des Defektmodells der Si/SiO₂-Grenzfläche wird im folgenden Abschnitt zunächst die Defektverteilung der nativ oxidierten, unterschiedlich dotierten Siliziumwafer beschrieben und anschließend der Einfluss spezieller Grenzflächenpräparationen auf die THz-Emission diskutiert.

4.2.1. Das Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche

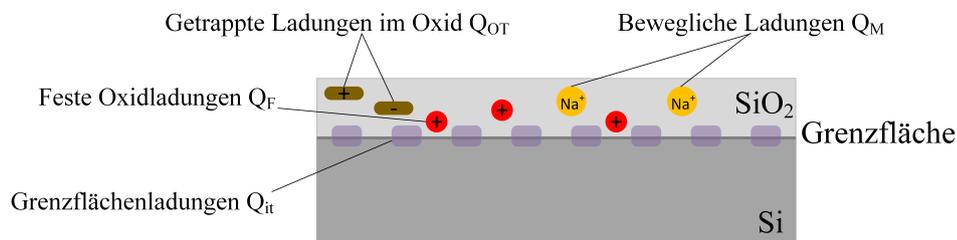


Abb. 4.3.: Kategorisierung der Grenzflächenladungen der Si/SiO₂-Grenzfläche, nach [10, 167].

In Abschnitt 2.3 wurde beschrieben, wie Ladungen an der Oberfläche eines Halbleiters auf Grund der Ladungsneutralität im thermischen Gleichgewicht zur Kompensation dieser Ladungen und damit zur Ausbildung einer Raumladungszone führen. Das Si/SiO₂-System kann verschiedene Ladungen aufweisen, die ihre Ursache in strukturell und präparationsbedingten Defekten bzw. Verunreinigungen haben. In Abb. 4.3 ist eine Kategorisierung dieser Ladungsbeiträge dargestellt. **Grenzflächenladungen** Q_{it} sind an der Si/SiO₂-Grenzfläche lokalisiert. Die Bindungsstruktur der Si/SiO₂-Grenzfläche erzeugt Defekte an der Grenzfläche, die zu lokalisierten Zuständen mit Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone führen und deren energetische Zustandsdichteverteilung mittels C-V- oder SPV-Messungen gewonnen werden kann. Ihre Besetzung hängt von der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche ab und kann durch ein externes elektrisches Feld oder Beleuchtung verändert werden [10]. Unter Berücksichtigung einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten wurde ein Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche entwickelt [13], das schematisch in Abb. 4.4 dargestellt ist. Dabei wird zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten der Grenzfläche unterschieden. Bei den intrinsischen Defekten handelt es sich um aus der Bindungsstruktur bzw. der fehlenden Anpassung des Si-Gitters an das SiO₂ resultierende Defekte, die durch verspannte Si-Si-Bindungen (stretched bonds)

als auch aufgebrochene Bindungen (dangling bonds) verursacht werden. Die verspannten Siliziumbindungen führen, vergleichbar zu amorphem Silizium, zu einer an den Bandkanten auslaufenden Zustandsfunktion mit einem exponentiellen Anstieg in Richtung der Bandkanten (U_T) [13]. Die dangling-bond-Defekte an nicht oxidierten Si-Atomen resultieren in einer symmetrischen Verteilung der Zustände U_M um die Mitte der Bandlücke und reichen von etwa 0,1 bis 0,15 eV an die Bandkanten heran [145]. Die intrinsischen Defekte besitzen einen amphoteren Charakter und verursachen insgesamt eine U-förmige Zustandsdichteverteilung. Der Symmetriepunkt der Verteilung liegt etwa 40 meV unterhalb der Bandmitte und determiniert als Neutralitätslevel E_0 die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche für hohe Konzentrationen intrinsischer Defekte ($N_{it} > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [13]. Daraus resultiert näherungsweise ein Oberflächenpotenzial Φ_0 welches der Höhe der Dotierkonzentration entspricht:

$$|q\Phi_0| \approx k_B T \cdot \ln \left(\frac{n_b, p_b}{n_i} \right), \quad (4.4)$$

wobei n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte und n_b, p_b die Elektronen- bzw. Löcherdichte beschreibt [14].

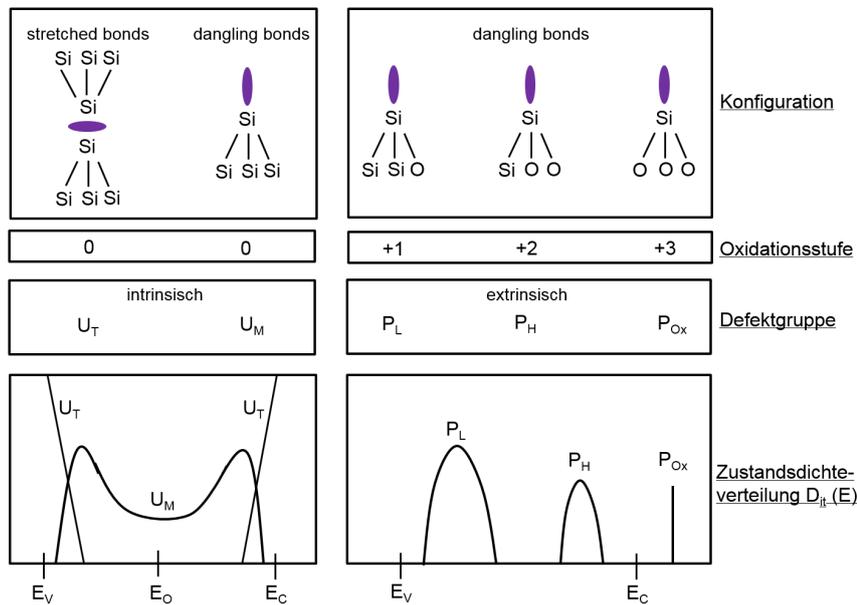


Abb. 4.4.: Defektmodell der Si-SiO₂-Grenzfläche, nach [13, 145].

Die U-förmige Zustandsdichteverteilung kann weiterhin durch verschiedene gaußförmige Verteilungen weiterer Zustände überlagert werden. Diese Zustände können ebenfalls durch Si-dangling-bond-Defekte hervorgerufen werden. Dabei handelt es sich um Siliziumatome, die an ein oder mehrere Sauerstoffatome gebunden sind (s. Abb. 4.4). Die P_L ($Si_2O \equiv Si-$) und P_H -Defekte ($SiO_2 \equiv Si-$) bilden dabei innerhalb der verbotenen

Zone ausschließlich donatorartige Zustände aus und zeigen gaussförmige Verteilungen im unteren (P_L) und oberen (P_H) Bereich der Bandlücke [13, 145]. Die entsprechenden akzeptorartigen Zustände werden im Leitungsband vermutet [13, 145]. Die P_L -Defekte werden vor allem an Grenzflächen thermisch oxidiert Siliziumwafer beobachtet [13, 145]. Während die Bandäusläufer eher insensitiv gegenüber der Oberflächenbehandlung reagieren, sind die dangling-bond-Defekte chemisch sehr reaktiv. So reagieren die U_M , P_L und P_H -Defekte besonders gut auf die Absättigung mit Wasserstoff. Die Zustandsdichteverteilung einer H-terminierten Siliziumoberfläche ist in Abb. 4.5 dargestellt. Sie zeigt eine U-förmige energetische Verteilung der umladbaren Zustände, wie sie für eine nahezu intrinsische Defektverteilung typischerweise aus SPV-Messungen ermittelt wird. Die Oxidation in Wasser oder in Reinraumluft führt zu einer Verteilung mit zusätzlichen Gruppen von Zuständen, die aus Defekten niedrigerer Oxidationsstufe (P_L - und P_H -Defekte) resultieren [13].

Die Zeitkonstanten der an der Si/SiO₂-Grenzfläche und im Oxid auftretenden Zustände reicht von weniger als 10⁻⁶ s zu mehreren Stunden [168]. Die Grenzflächenzustände wirken als Rekombinationszentren, wobei v.a. die in der Mitte der Bandlücke aktiven U_M -Defekte für die Rekombination an der Grenzfläche verantwortlich gemacht werden [169]. Trapping-Prozesse³ werden hingegen von allen Defekten verursacht, wobei das Auftreten von gaussförmigen Zustandsverteilungen v.a. mit einer Verkürzung der Zeitkonstanten verbunden ist [169]. Für die Grenzflächenzustände wurden Zeitkonstanten im Bereich von 10⁻⁸ s - 10⁻² s ermittelt [170]. Dabei verkleinern sich die Zeitkonstanten um mehrere Größenordnungen mit zunehmenden energetischen Abstand von der Bandmitte [6, 169, 171].

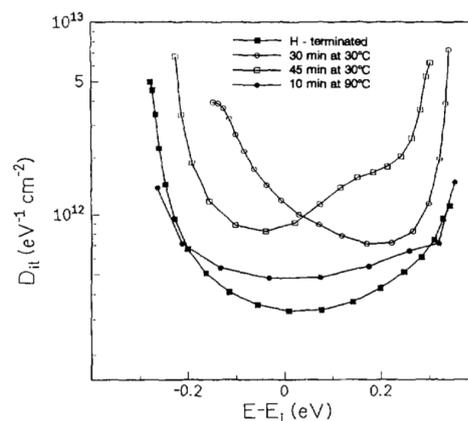


Abb. 4.5.: Zustandsdichteverteilung einer Probe während der Wachstumsphase einer nativen Oxidschicht in deionisiertem Wasser, entnommen aus [13].

Neben den Grenzflächendefektzuständen weisen oxidierte Siliziumoberflächen **“feste”**

³Die Begrifflichkeiten Rekombination und Trapping werden in Anhang E erläutert.

Ladungen Q_F auf. Im engeren Sinne wird darunter eine speziell bei thermisch oxidierten Si/SiO₂-Grenzflächen beobachtete positive Ladung verstanden, die von der Kristallorientierung und den Oxidationsbedingungen abhängt [172, 173]. Die Ursache dieser Festladung wird bei dem dangling-bond-Defekt mit drei gebundenen Sauerstoffatomen (P_{OX} in Abb.4.4) vermutet, dessen donatorartiger Zustand im Leitungsband liegt und somit im Gleichgewicht unbesetzt und positiv geladen ist [13, 169]. Im Allgemeinen werden darunter alle Defekte zusammengefasst deren Besetzung nicht direkt von der Position des Fermi-niveaus abhängt [10, 174]. Einige dieser Defekte entstehen durch höherenergetische Photonen, Injektion heißer Ladungsträger oder Tunnelprozesse [10, 13, 167]. Mit der damit verbundenen Änderung des Ladungszustandes können sie ebenfalls auf die Bandverbiegung zurückwirken. Diese Defekte werden daher oftmals auch als **“getrappte Ladungen”** Q_{OT} bezeichnet. Als Beispiel sei an dieser Stelle das E'-Zentrum ($O_3 \equiv Si^+ \bullet Si_3 \equiv O_3$) genannt, das durch das Einfangen von Löchern nach UV-Bestrahlung an einer Sauerstoffvakanz im SiO₂ entsteht und damit zur festen positiven Oxidladung beiträgt [145, 175]. Die E'-Zentren sind meist sehr grenzflächennah im SiO₂ lokalisiert [176] und können durch Elektroneninjektion ausgeheilt werden [175].

Weiterhin können auch durch die Präparation der Oxidschichten Verunreinigungen mit Metallionen (Na^+, K^+) auftreten. Diese Ionen können sich innerhalb des Isolators, in Abhängigkeit der Temperatur, frei bewegen (**bewegliche Ladungen Q_M**) und dadurch die Wirkung auf die Bandverbiegung an der Oberfläche verändern [145, 167]. Bei Raumtemperatur sind die Ionen jedoch meist an der Grenzfläche gebunden und fungieren damit ebenfalls als feste Oxidladungen [167]. Eine weitere in Abb. 4.3 nicht dargestellte Ladungskomponente kann durch Adatome induzierte Dipole auftreten (Q_{Ad}). Sie entstehen bei der Oberflächenreinigung durch Anlagerung von Fremdatomen an offene Siliziumbindungen, die eine große Elektronegativitätsdifferenz gegenüber dem Silizium aufweisen. Die entsprechende Ladungskomponente tritt dann zusätzlich zur Festladung auf [107, 145]. Die Gesamtladungsbilanz der Grenzfläche muss damit erweitert werden zu:

$$Q_{it} + Q_{RLZ} + Q_{Isolator} = 0 \text{ mit } Q_{Isolator} = Q_F + Q_{OT} + Q_M + Q_{Ad} \quad (4.5)$$

4.2.2. Untersuchung der Oberflächenphotospannung dotierter Siliziumwafer

Für die Berechnungen in Abschnitt 4.1 wurde von einer intrinsischen Defektverteilung an der Si/SiO₂-Grenzfläche ausgegangen, die in der Ausbildung von Verarmungsschichten an der Grenzfläche p- und n-dotierter Wafer resultiert. Die experimentellen Ergebnisse widersprechen jedoch dieser Annahme. Um die Lage des Fermi-Niveaus der an Labor-

luft (21°C, durchschnittliche Luftfeuchtigkeit 47 %) gelagerten Wafer zu bestimmen erfolgte die Messung der Oberflächenphotospannung an unterschiedlich dotierten Wafern “Out-of-the-box”. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten SPV-Messung ohne externes Feld sind in Abb. 4.6(a) exemplarisch für jeweils zwei verschiedene p- und n-Dotierungen dargestellt. Der Abbau der Photospannung erfolgt auf einer Zeitskala von etwa 1 ms und veranschaulicht die, im Gegensatz zu direkten Halbleitern, lange Rekombinationszeit der photogenerierten Ladungsträger im Silizium⁴ [76, 77, 177]. Die SPV-Transienten weisen entgegengesetzte Vorzeichen für p- und n-dotiertes Silizium auf, was auf eine entgegengesetzte Bandverbiegung der unterschiedlichen Dotiertypen schließen lässt.

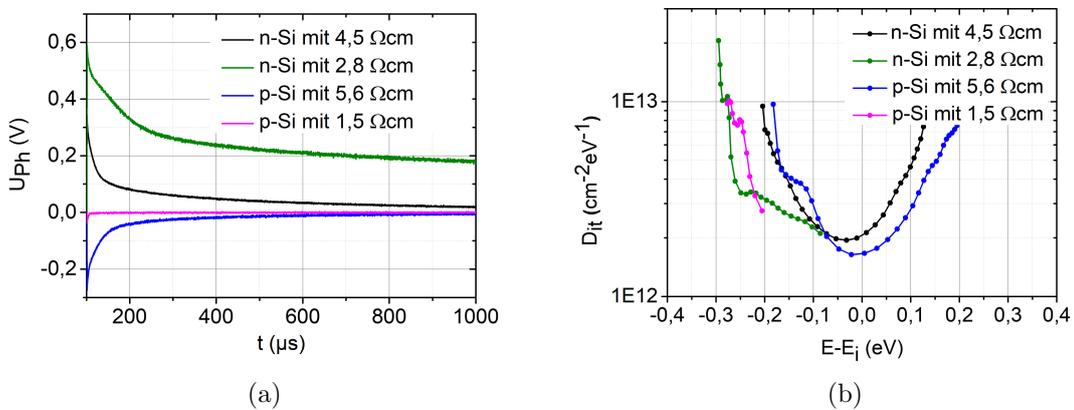


Abb. 4.6.: Ergebnisse der SPV-Untersuchung; a) Transienten unterschiedlicher Dotierkonzentrationen; b) Die aus feldabhängigen Messungen gewonnene Zustandsdichteverteilung.

Die aus dem maximalen SPV-Wert berechnete Höhe der Bandverbiegung ist für die untersuchten Dotierungen zusammen mit dem Charakter der Raumladungszone in Tab. 4.2 aufgeführt. Für ein besseres Verständnis der aus der Messung folgenden Bandparameter sind diese in Abb. 4.7 für p- und n-Dotierung veranschaulicht. Die Definition der eingeführten Größen ist zusätzlich in den Fußnoten von Tab. 4.2 aufgeführt. Für die Bezeichnung der Art der RLZ wird die für MIS-Bauelemente übliche Bezeichnung verwendet [6]. Für einen p-Halbleiter, für den $q\Phi_B < 0$ gilt, bedeutet dies beispielhaft, dass er sich für $q\Phi_0 < 0$ in Akkumulation, für $|q\Phi_B| > q\Phi_0 > 0$ in Verarmung und für $|2q\Phi_B| > q\Phi_0 > |q\Phi_B|$ in Inversion befindet. Dabei wird von starker Inversion gesprochen, falls $q\Phi_0 > |2q\Phi_B|$ ist. Für $q\Phi_0 = |q\Phi_B|$ liegt das Fermi-niveau an der Oberfläche genau auf Bandmitte. Bei n-Silizium müssen die Vorzeichen entsprechend invertiert werden.

Aus den Ergebnissen in Tab. 4.2 wird ersichtlich, dass die meisten Proben ein Oberflächenpotential $q\Phi_0$ vergleichbar zur Höhe des Dotierniveaus aufweisen. Für die n-dotierte

⁴Eine genauere Beschreibung des Abklingverhaltens der Transienten findet sich in Anhang D.

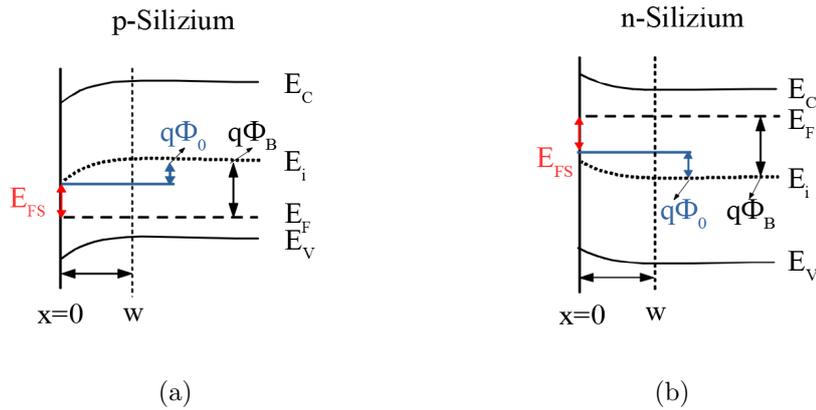


Abb. 4.7.: Banddiagramm im a) *p*- (nach [14]) und b) *n*-Halbleiter mit Verarmungszone.

Probe mit $\rho = 2,8 \Omega\text{cm}$ ($1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) lässt sich eine deutliche Zunahme des SPV-Signals und der Bandverbiegung beobachten. Jedoch weicht für diese Probe die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche stark von der Bandmitte ab. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die *p*-dotierte Probe mit $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) bei der aber, im Gegensatz zu der *n*-dotierten Probe mit $\rho = 2,8 \Omega\text{cm}$, nur ein geringes SPV-Signal zu beobachten war. Das berechnete Oberflächenpotenzial $q\Phi_0$ beträgt bei dieser Probe nur etwa ein Drittel der Dotierkonzentration.

| ρ (Ωcm) | $q\Phi_0^a$ (eV) | $q\Phi_B^b$ (eV) | E_{FS}^c (eV) | Art der RLZ |
|------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|
| n-Typ | | | | |
| 2,8 | -0,542 | 0,314 | -0,228 | Inversion |
| 4,5 | -0,288 | 0,302 | 0,014 | Verarmung |
| 8,1 | -0,288 | 0,287 | -0,001 | Verarmung/schwache Inversion |
| p-Typ | | | | |
| 1,5 | 0,103 | -0,358 | -0,255 | Verarmung |
| 5,6 | 0,36 | -0,324 | 0,036 | schwache Inversion |
| 14,7 | 0,349 | -0,3 | 0,049 | schwache Inversion |

Tab. 4.2.: Bandverbiegung und Position des Fermi-Niveaus an der Oberfläche verschiedenartig dotierter Siliziumwafer. Die Berechnung der Bandverbiegung aus dem SPV-Signal erfolgte durch das HZB.

$$^a q\Phi_0 \equiv E_i(\infty) - E_i(0) \equiv E_{FS} - q\Phi_B$$

$$^b q\Phi_B \equiv E_F - E_i(x > w)$$

$$^c E_{FS} \equiv E_F - E_i(x = 0)$$

Für die Berechnung der energetischen Zustandsdichteverteilung wurden die Proben mit Bias-Spannungen U_F zwischen -800 V und +800 V vermessen und die mittels Vier-Spitzen-Methode gewonnenen Widerstandswerte für die Dotierung zu Grunde gelegt [178]. Keine der an den Proben gemessenen U_{Ph} vers. U_F -Kurven wies dabei eine ausgeprägte Hy-

stereseerscheinung auf. Die erhaltenen Zustandsdichteverteilungen sind in Abb. 4.6(b) dargestellt. Die Proben mit $4,5 \Omega\text{cm}$ (n-Typ mit 10^{15}cm^{-3}) und $5,6 \Omega\text{cm}$ (p-Typ mit $2,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) zeigen beide eine symmetrische Verteilung der Grenzflächenzustände um die Mitte der Bandlücke wie sie für natürlich oxidierte Oberflächen ohne zusätzliche Festladungen üblicherweise ermittelt worden sind [145, 169, 178]. Das Minimum der Verteilung liegt im Bereich von $D_{it} \approx 1 - 2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$. Im Gegensatz zu H-terminierten Oberflächen zeigt sich jedoch eine vergleichsweise schmale Verteilung, die auf eine erhöhte Menge an P_H - und P_L -Defekten schließen lässt (s. Abb. 4.5 bzw. [13]). In Abb. 4.6(b) wird deutlich, dass bei den Proben mit $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$ (p-Typ mit $9,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) und $\rho = 2,8 \Omega\text{cm}$ (n-Typ mit $1,6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) keine komplette Zustandsdichteverteilung berechnet werden konnte. Dies lag in der starken Verschiebung der durch die feldabhängigen Messungen erhaltenen U_{Ph} vers. U_{F-} Kurven begründet [178]. Die Ursache für solche Messergebnisse liegt meistens in festen zusätzlichen Oberflächenladungen begründet (s. z. Bsp. Ergebnisse in [145]). Die schwache Verarmungszone des mit $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) dotierten p-Siliziums und die Inversionsschichten des n-Siliziums weisen auf eine zusätzliche, feste negative Oberflächenladung hin.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die vom Hersteller bezogenen Wafer eine Oberflächenqualität mit für natürlich oxidierten Wafern typischen Defektverteilungen und einer entgegengesetzten Bandverbiegung für p- und n-dotiertes Silizium aufweisen. Die von der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen intrinsischen Defektverteilung abweichenden Defektverteilungen werden durch eine unvollständige Oxidation der Oberfläche und zusätzliche Festladungen an der Si/SiO₂-Grenzfläche verursacht. Die SPV-Messungen weisen nicht auf die Existenz einer Akkumulationsschicht an der Oberfläche der p-dotierten Proben hin. Eine erneute Berechnung der Stromdichteintegrale unter Berücksichtigung der aus der SPV-Messung berechneten Oberflächenpotentiale ändert jedoch nichts an den prinzipiellen Aussagen des theoretischen Modells in Abb. 4.2(b). Im Falle des mit $1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) dotierten p-Siliziums zeigt die Berechnung unter Berücksichtigung des deutlich geringeren Oberflächenpotentials, dass der Anteil des Dembereffektes nicht die Drift im Oberflächenfeld dominieren sollte (das Verhältnis j_{OA}/j_D würde etwa 10 betragen). Somit spiegelt das THz-Signal für Dotierkonzentrationen unterhalb von 10^{16}cm^{-3} nicht die Richtung der Ausgangsbandverbiegung der Si/SiO₂-Grenzfläche wider. Ob dieses Ergebnis mit den unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften in Verbindung gebracht werden kann, soll im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert werden.

4.2.3. Einfluss der Si/SiO₂-Grenzfläche

Die vom Hersteller bezogenen und unter Laborbedingungen gelagerten Siliziumwafer besitzen nativ gewachsene SiO₂-Schichten mit einer durch extrinsische Defekte dominierten Defektverteilung. Um die Selektivität der THz-Emission gegenüber der Grenzflächenkonditionierung experimentell nachzuweisen wird im folgenden Abschnitt der Einfluss unterschiedlich präparierter Si/SiO₂-Grenzflächen auf die THz-Emission bei gleichbleibender Dotierung untersucht. Vordergründig sollen dabei typische Reinigungsprozesse der Halbleiterindustrie untersucht werden, die vergleichbar zu den Wafern mit nativer Oxidschicht, in der Ausbildung einer sehr dünnen Oxidschicht resultieren. Dazu wurde die RCA-Reinigung ausgewählt. Diese weit verbreitete Reinigungsprozedur ist eine von der Firma **R**adio **C**orporation of **A**merica entwickelte nasschemische Technologie für Si-Wafer (auch “Kern-Reinigung” genannt) [179], deren einzelne Reinigungsstufen in Oxidschichten mit spezifischen Grenzflächenladungen und somit unterschiedlichen Bandverbiegungen resultieren.

Grenzflächenpräparation und resultierende Defektverteilung

Der RCA-Prozess beinhaltet zwei Ätzschritte. Bei dem “Standard Clean 1” (RCA-I) wird die Probe in einer basischen Ätzlösung behandelt. Der “Standard Clean 2” (RCA-II) verwendet dagegen eine saure Lösung. Die oxidierende Wirkung des H₂O₂ und die solvatisierende Wirkung des NH₄OH führen während des RCA-I-Prozesses zur Ablösung organischer Rückstände und Partikel. Weiterhin führt das NH₄OH durch Komplexbildung zur Entfernung metallischer Rückstände (vornehmlich Gruppe 11 und 12) [180]. Der nachfolgende RCA-II-Schritt wird zur Lösung und Entfernung alkalischer und metallischer Kontaminationen sowie von Metallhydroxiden durchgeführt [180]. Beide Prozesse resultieren in der Bildung dünner Oxidschichten auf der Siliziumoberfläche [145]. HF-haltige Lösungen unterschiedlicher Verdünnung werden in der Si-Technologie zum Ätzen von thermischen Oxidschichten verwendet und können ebenso zum Lösen nativer Oxidschichten als Zwischenprozess während der RCA-Reinigung und zur abschließenden Konditionierung nach der nasschemischen Vorreinigung angewendet werden [145]. Diese drei nasschemischen Grenzflächenpräparationen sind zusammenfassend in Tab. 4.3 dargestellt.

| Lösung | Oberflächenbehandlung | Durchführung |
|--------|--|--------------|
| RCA-I | H ₂ O : NH ₄ OH : H ₂ O ₂ = 5 : 1 : 1 , 75-80°C für 10 min | HZB [145] |
| RCA-II | H ₂ O : HCl : H ₂ O ₂ = 6 : 1 : 1 , 75-80°C für 10 min | HZB [145] |
| HF-Dip | 1%-ig, Raumtemperatur für 60 s | HZB, IAP |

Tab. 4.3.: Grenzflächenpräparation nach dem RCA-Verfahren.

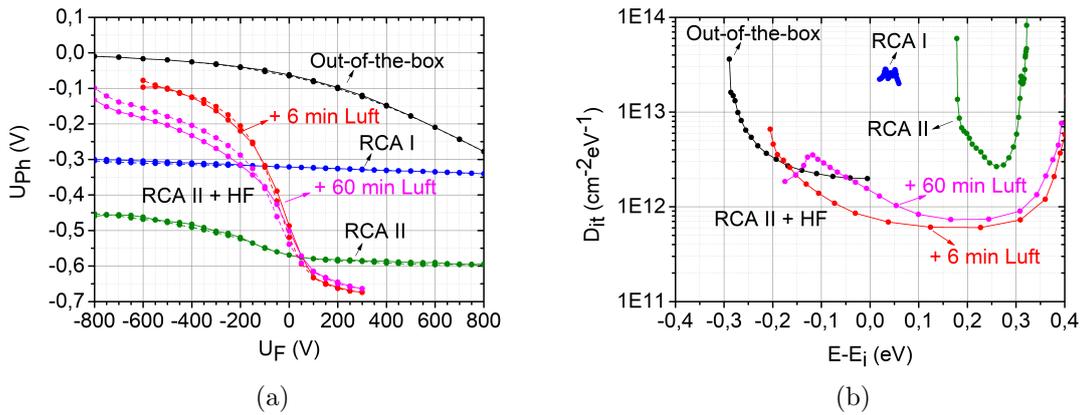


Abb. 4.8.: Defektverteilung nasschemischer Oxide; a) SPV-Messung unter variabler Feldspannung. Die gestrichelten Linien stellen die rückwärtige Spannungsmessung dar. b) Aus den feldabhängigen Messungen berechnete Zustandsdichteverteilung. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die einzelnen Messpunkte miteinander verbunden.

Für alle Präparationen wurde das mit 1-3 Ωcm p-dotierte Silizium ausgewählt. Der Wafer stammte aus der gleichen Charge wie für die Versuche aus Abschnitt 4.1 bzw. 4.2.2. Er wurde in verschiedene Probenstücke zerlegt. Ein Stück wurde jeweils zur Vermessung des spezifischen Widerstandes am IAP behalten. Die Präparation der nasschemischen Oxide sowie deren nachfolgende SPV-Charakterisierung erfolgte erneut am HZB durch Frau Dr. Heike Angermann. Um Kontaminationen durch die SPV-Messung selbst zu vermeiden wurde jeweils eine Probe für die SPV-Messung und eine Probe für die Untersuchung der THz-Emission vorbereitet, wobei alle Proben vom selben Wafer stammten. Die Präparationen wurden am HZB unter Reinraumbedingungen durchgeführt und zwei Tage nach der Präparation am HZB in Jena einer THz-Messung unterzogen. Es wurde jeweils eine Probe mit dem RCA-I-Reinigungsschritt und zwei Proben mit RCA-I/RCA-II-Reinigung vorbereitet. Die jeweils zweite der mit der kompletten RCA-Reinigung vorbehandelten Proben wurde nach Rücksendung am IAP einem HF-Ätzschritt unter Reinraumbedingungen unterzogen und in einem Zeitfenster von maximal 30 min nach der Präparation auf ihre THz-Emission untersucht. Bei diesen Proben erfolgte, um Kontaminationen durch das Handling der Proben zu vermeiden, vor der HF-Behandlung weder eine SPV- noch eine THz-Messung. Der gleiche HF-Ätzschritt wurde an einer gleich präparierten Ausgangsprobe auch am HZB durchgeführt und dort nach einem vergleichbaren Zeitfenster einer SPV-Messung unterzogen. In Abb. 4.8 sind die feldabhängigen Messungen der Photospannung sowie die daraus berechnete Zustandsdichteverteilung für die nasschemisch präparierten Si/SiO₂-Grenzflächen dargestellt. Die berechneten Ausgangsbandverbiegungen sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

Analog zu den unterschiedlich p-dotierten Proben aus Abb. 4.6 tragen die Photospannungssignale alle das gleiche Vorzeichen, keine der Vorbehandlungen resultiert in der Ausbildung einer Akkumulationsschicht. Das maximale SPV-Signal und die daraus resultierende Höhe der Bandverbiegung hängt jedoch stark von der Oberflächenbehandlung ab. Bei der RCA-I behandelten Probe zeigt die äußere Feldspannung nahezu keine Wirkung auf die sich ausbildende Photospannung. Auch bei der unbehandelten Referenzprobe lässt sich der Wendepunkt der U_{Ph} vers. U_F -Kurve in dem zur Verfügung stehenden Feldspannungsbereich nicht erreichen, sodass eine Extraktion der minimalen Zustandsdichte bei diesen Proben nicht erfolgen konnte. Die mit dem RCA-II-Schritt behandelte Probe zeigt ebenfalls nur eine vergleichsweise geringe Modulation der Photospannung $U_{Ph}(U_F)$, jedoch lässt sich hier ein Wendepunkt in dem vorgegebenen Feldspannungsbereich durchfahren. Keine der Messreihen zeigt eine ausgeprägte Hystereseerscheinung.

| Präparation | Bandverbiegung $q\Phi_0$ (eV) | $D_{it,min}$ ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$) |
|---------------------------------|-------------------------------|---|
| Out-of-the-box | 0,128 | $2 \cdot 10^{12}$ |
| RCA-I | 0,401 | $>1,5 \cdot 10^{13}$ |
| RCA-I+RCA-II | 0,648 | $2,5 \cdot 10^{12}$ |
| RCA-I+RCA-II+1%-ig HF+6 min | 0,537 | $6 \cdot 10^{11}$ |
| RCA-I+RCA-II+1%-ig HF+60 min | 0,589 | $7 \cdot 10^{11}$ |

Tab. 4.4.: Bandverbiegung und minimale Zustandsdichte unterschiedlich nasschemisch präparierter Si/SiO₂-Grenzflächen einer mit $1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) p-dotierten Probe.

Die geringe Änderung der Photospannung während der feldabhängigen Messungen der Proben nach der RCA-I und RCA-II-Behandlung weist auf eine hohe Dichte an Grenzflächendefekten [6] hin, deren energetische Verteilung und Dichte in Abb. 4.8(b) und Tab. 4.4 dargestellt ist. Morphologische Untersuchungen nasschemisch behandelter Oberflächen zeigen ein inhomogenes Oxidwachstum mit einer Aufrauhung der Si/SiO₂-Grenzfläche durch Oxidinseln, die eine defektreiche Grenzfläche bewirken [145, 181]. Die an der RCA-II gereinigten Probe extrahierte schmale U-förmige Zustandsdichteverteilung weist auf eine unvollständige Oxidation der Oberfläche mit einer hohen Dichte an extrinsischen Defektzuständen hin (s. z. Bsp. [145]). Für die RCA-II-Behandlung wurde des Weiteren eine deutlich höhere Bandverbiegung als für die RCA-I-Behandlung berechnet. Dies ist auf den unterschiedlichen pH-Wert der beiden Ätzlösungen zurückzuführen [145]. Die RCA-I-Reinigung in basischer Lösung kann die Ausbildung einer negativen Ladungskomponente an der Si-Oberfläche bewirken, deren Ursprung in der Dissoziation von Hy-

droxylgruppen im nichtstöchiometrischen Oxid vermutet wird [145]:



Diese sollte durch eine zunehmende Oxidation der Oberfläche abgebaut werden, was bei SPV-Untersuchungen unterschiedlich lange gelagerter Proben auch beobachtet wurde [145]. Allerdings können auch Metallkontaminationen (Al, Fe und Cu) in der alkalischen RCA-Lösung zur Ausbildung einer negativen Ladungskomponente führen [182, 183]. Die RCA-II-Behandlung in saurer Lösung resultiert hingegen in der Ausbildung einer positiven Ladung in der Oxidschicht wie sie auch für thermisch oxidierte Grenzflächen typisch ist [184].

Im Gegensatz zu den RCA-behandelten Proben weist die Feldabhängigkeit der Probe mit abschließendem HF-Dip auf eine niedrige Defektdichte hin. Die energetische Verteilung in Abb. 4.8(b) zeigt eine nahezu von intrinsischen Defekten dominierte Zustandsdichteverteilung mit U-förmigen Verlauf. Die geringe Defektdichte resultiert aus der Absättigung von dangling-bond-Defekten an der Si-Oberfläche mit Wasserstoff und erklärt die an HF-behandelten Oberflächen beobachtete geringe Oberflächenrekombination [145]. Die im Gegensatz zu einer H-terminierten Probe (s. Abb. 4.5) fehlende Symmetrie der Verteilung weist auf eine erhöhte Menge an P_L -Defekten hin, deren Ausbildung sich durch Lagerung an Luft verstärkt. Das Auftreten von P_L -Defekten an RCA-gereinigten Proben mit abschließender HF-Ätzung wird durch den Dotiertyp der Wafer sowie die Konzentration der HF-Lösung und die Dauer des Ätzschrittes beeinflusst [145]. Insbesondere lassen sie sich bei der Ausbildung der ersten Monolage Oxid nach einem HF-Ätzschritt beobachten [145]. Die Zunahme der Defektdichte bewirkt eine Verschiebung des Wendepunktes und eine minimale Hysterese im feldabhängigen Verlauf der Messungen [145, 174]. Trotz der deutlich geringeren Defektdichte wurde für die HF-behandelte Oberfläche eine vergleichbar hohe Bandverbiegung wie für die RCA-II behandelte Oberfläche (Tab. 4.4) berechnet. Die Ursache liegt auch hier in einer positiven Ladung begründet, die jedoch durch Adatom-induzierte Dipole hervorgerufen werden kann [145, 184]. Diese Komponente wird ebenfalls durch Lagerung und der damit verbundenen Oxidation der Oberfläche abgebaut [145, 184].

Untersuchung der THz-Emission

In Abb. 4.9 sind die zeitaufgelösten THz-Signale nach den einzelnen Stufen der RCA-Behandlung dargestellt. Diese zeigen, dass die Polarität und Signalstärke des THz-Signals durch die Konditionierung der Si/SiO₂-Grenzfläche determiniert wird. Dabei muss jedoch, analog zu den Untersuchungen unterschiedlicher Dotierungen, festgestellt werden, dass

sich die THz-Emission deutlich von den Ergebnissen der SPV-Messung unterscheidet. Die RCA-I behandelte Probe zeigt trotz der höheren Bandverbiegung im Vergleich zur Probe "Out-of-the-box" ein vergleichbares THz-Signal und die Polarität beider Signale spiegelt nicht die Richtung der mittels SPV-Messung ermittelten Bandverbiegung Φ_0 wider. Erst nach dem RCA-II-Prozess zeigt sich eine Invertierung der Polarität mit einer Erhöhung der Signalamplitude wie sie anhand des SPV-Signals zu erwarten wäre. Besonders auffällig ist das Verhalten der HF geätzten Probe. Trotz der hohen Bandverbiegung, die sich nach einem HF-Ätzschritt einstellt, weist das THz-Signal eine sehr schwache Amplitude auf, die kaum aus dem Rauschen herauszulösen ist. Dabei lässt das Signal eine Polarität entsprechend der RCA-II behandelten Probe erkennen.

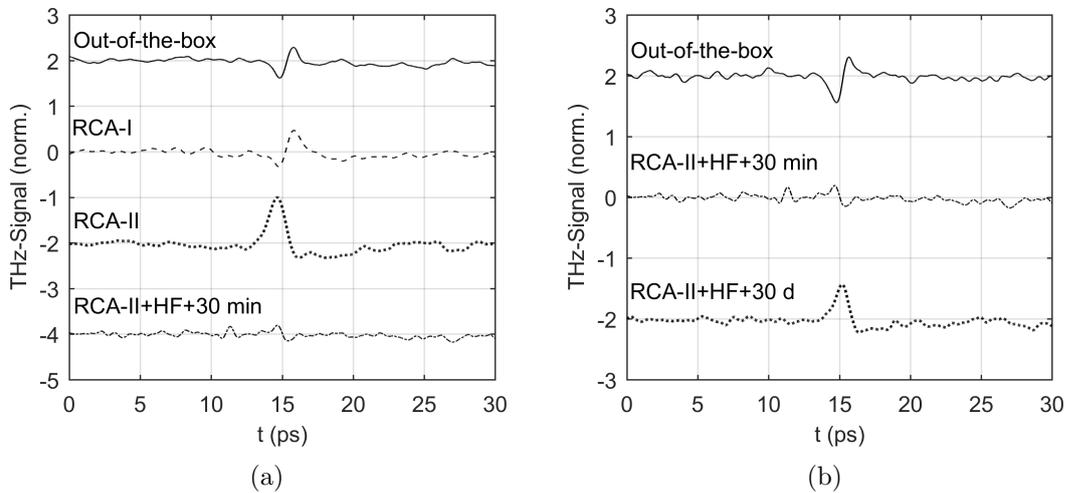


Abb. 4.9.: Einfluss der Si/SiO₂-Grenzflächenpräparation auf die THz-Emission von p -dotiertem Silizium ($1,5\Omega\text{cm}$ bzw. $9,4\cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$) a) THz-Emission nach Präparation nass-chemischer Oxide entsprechend Tab. 4.3; b) THz-Signal einer HF geätzten Probe nach einmonatiger Lagerung an Laborluft. Alle Signale wurden auf die mit dem RCA-II-Schritt behandelte Probe normiert und zur besseren Vergleichbarkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Der Vergleich mit der Höhe der entsprechenden Oberflächenpotentiale in Tab. 4.4 verleitet zu der Schlussfolgerung, dass dieses Verhalten eindeutig mit der Zunahme der Bandverbiegung verbunden ist und das Oberflächenpotenzial der HF geätzten Probe eine Art Umkehrpunkt darstellt. Dies muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da weitere Experimente mit HF geätzten Oberflächen eine Zunahme der THz-Amplitude nach mehrstündiger Lagerung und einer damit verbundenen Reoxidation der Oberfläche ergaben (unabhängig von der Art der Vorbehandlung). Die Polarität des THz-Signals entsprach dabei dem der RCA-II-behandelten Probe und bleibt über einen längeren Zeitraum stabil (s. Abb. 4.9(b)). Da sich das Fermi-niveau an der Oberfläche mit zunehmender Oxidation jedoch in Richtung der Bandmitte verschiebt und somit das Oberflächenpotential

mindert, spricht dies nicht dafür, dass hier allein die Höhe der Bandverbiegung für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist. Es deutet eher darauf hin, dass der Oxidschicht bei der Emission eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die Ursachen für die beobachteten Abweichungen zwischen SPV- und THz-Messung sind zum derzeitigen Stand weitestgehend ungeklärt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass den veränderten Anregungsbedingungen bei der THz-Messung im Vergleich zur SPV-Messung sowie der im Gegensatz zu den III-V-Halbleitern langen Rekombinationsdauer im Silizium eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die unterschiedlichen Anregungsbedingungen beider Messverfahren sind schematisch in Abb. 4.10 dargestellt. Bei der in Kapitel 3.1 beschriebenen zeitlichen Abtastung eines THz-Pulses ergibt sich der Photostrom in der THz-Antenne zu einem Zeitpunkt t durch eine zeitliche Mittelung über mehrere tausend THz-Pulse. Dabei wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass jeder Laserpuls einen identischen THz-Puls generiert. Diese Betrachtung ist jedoch nur zulässig, wenn von einer vollständigen Wiederherstellung des Ausgangszustandes zwischen nachfolgenden Laserpulsen ausgegangen werden kann (“Einpulsexperiment”) [185]. Dies ist im Falle kurzer Rekombinationsdauern ($\tau_r \ll 1/f_{Rep}$ [185]) wie sie für typische Emittmaterialien wie RD-SOS oder LT-GaAs sowie einige der direkten Halbleiter gelten, für $f_{Rep} = 76$ MHz auch erfüllt. Die THz-Emission wird in diesem Fall, entsprechend des Drude-Modells, maßgeblich durch die zeitliche Dynamik des lokalen Feldes an der Halbleiteroberfläche bestimmt, das sich aus einer Überlagerung des Oberflächenfeldes und der durch die Ladungsträgertrennung verursachten Abschirmpolarisation ergibt (s. Kapitel 2.2, [89, 110, 186]). Diese wird durch die Rekombination der Ladungsträger zwischen den Laserpulsen abgebaut, sodass sich wieder die Ausgangsbandverbiegung Φ_0 einstellt. Im Falle von Silizium konnte jedoch gezeigt werden, dass selbst Wiederholraten im Bereich von 100 kHz keine vollständige Rekombination der Ladungsträger zwischen den Laserpulsen erlauben [187]. Daher ist bei einer Repetitionsrate von 76 MHz von einer Akkumulation der Ladungsträger auszugehen, die die effektive Ladungsträgerdichte gegenüber der Anregungsdichte eines einzelnen Laserpulses deutlich erhöht (Abb. 4.10(b)) [188]. Dies ist bei der SPV-Anregung nicht zu erwarten, da diese als “Einzelschussexperiment” betrachtet werden kann (Abb. 4.10(a)).

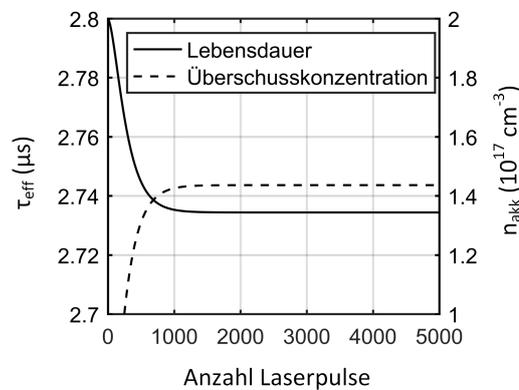
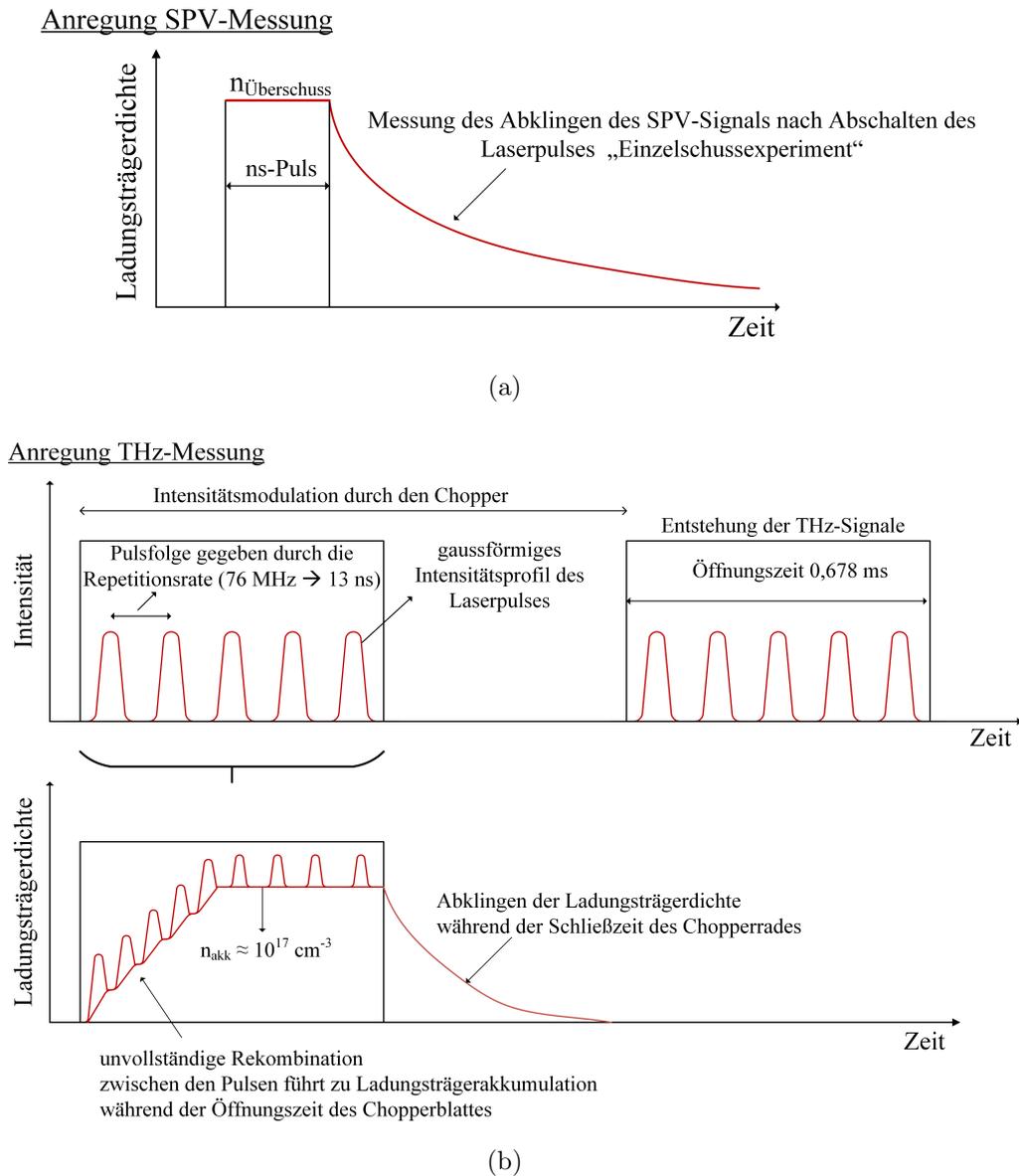


Abb. 4.10.: Vergleich der Anregungsbedingungen zwischen a) SPV-Methode und b) Messung der THz-Emission. In c) ist die Abschätzung der Ladungsträgerakkumulation n_{akk} für die mit $1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) p-dotierte Probe dargestellt.

Um eine Abschätzung der Ladungsträgerakkumulation für die bei der THz-Emission gegebenen Anregungsbedingungen zu ermöglichen, wurde eine Berechnung unter Berücksichtigung von Störstellen- und Auger-Rekombination auf die Lebensdauer der Ladungsträger im Silizium durchgeführt. Es wurde davon ausgegangen, dass entsprechend der experimentellen Anregungsbedingungen, ein Laserpuls $6,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ Ladungsträger generiert. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 4.10(c) dargestellt, eine ausführlichere Darstellung findet sich in Anhang D. Während der Öffnungszeit des Chopperrades ($f = 737 \text{ Hz} \rightarrow 0,678 \text{ ms}$) treffen etwa 52154 Laserpulse auf die Siliziumgrenzfläche. Unter Annahme einer anfänglichen Rekombinationsdauer von $2,8 \mu\text{s}$ (s. Anhang D) zeigt die Berechnung, dass sich die Überschussladungsträgerdichte bereits innerhalb der ersten 1000 Laserpulse auf einen konstanten Wert von etwa $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ einstellt. Dieser Wert übersteigt deutlich die durch einen einzelnen Laserpuls erzeugte Ladungsträgerdichte sowie einen Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Dotierkonzentrationen. Die so erzeugte "akkumulierte" Ladungsträgerdichte n_{akk} könnte wie eine konstante Hintergrundbeleuchtung fungieren auf die die einzelnen Laserpulse aufmoduliert werden. Diese stationäre Hintergrundbeleuchtung würde dann zur Ausbildung eines Nichtgleichgewichtspotentials Φ_{NG} an der Siliziumgrenzfläche führen, das sich deutlich vom Oberflächenpotential im Gleichgewicht Φ_0 unterscheiden kann. Die THz-Emission bildet in dieser Modellvorstellung den Transport, der durch den Laserpuls "aufmodulierten" Ladungsträgerdichte in einem sich durch n_{akk} ausbildenden Nichtgleichgewichtspotential ab. Dies würde sie maßgeblich von der als "Einzelpulsexperiment" zu betrachtenden Untersuchung bei III-V-Halbleitern unterscheiden, die vor allem die zeitliche Dynamik der Abschirmung des durch Φ_0 erzeugten elektrischen Feldes an der Oberfläche vor Einstellen eines "stationären" Nichtgleichgewichtszustandes Φ_{NG} beschreibt. Dieser Unterschied ist noch einmal schematisch in Abb. 4.11 veranschaulicht. Im Gegensatz zur THz-Messung bildet die SPV-Messung die mit der optischen Anregung verbundene, resultierende Änderung der Ausgangsbandverbiegung und nicht das Oberflächenpotential an sich ab (Abb. 4.11(a)). Die SPV-Transienten erfassen zusätzlich das Abklingen der Ladungsträgerdichte und den damit verbundenen Abbau der erzeugten Photospannung.

Das in Abschnitt 4.1 beschriebene Modell betrachtet die THz-Emission ebenfalls als Einzelpulsexperiment, in dem der Transport der photogenerierten Ladungsträger im Oberflächenpotential Φ_0 die THz-Emission determiniert.

Im Rahmen dieses Modells lässt die Interpretation der THz-Signale der p-dotierten Proben somit derzeit zwei Interpretationen zu. Entweder die von der Dotierkonzentration und Oberflächenbehandlung abhängige Signalumkehr ist tatsächlich auf eine Dominanz des Dembereffektes für Dotierkonzentrationen $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zurückzuführen, die durch die Betrachtung in Abschnitt 4.1 nicht erfasst wird, oder das Potential an der Halbleiter-

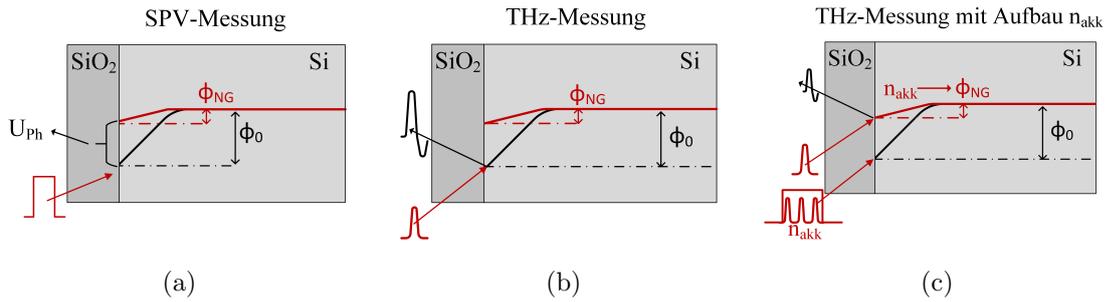


Abb. 4.11.: Vergleich der durch die SPV- und THz-Messung erhaltenen Sensitivität gegenüber der Ausgangsbandverbiegung Φ_0 in Abhängigkeit der Anregungsbedingungen. a) SPV-Messung, b) THz-Messung als Einzelpulsexperiment und c) THz-Messung unter Berücksichtigung der Entstehung von n_{akk} .

grenzfläche wird, bedingt durch die veränderten Anregungsbedingungen im Vergleich zur SPV-Messung und dem damit verbundenen Aufbau von n_{akk} so verändert, dass effektiv eine Richtungsänderung des Photostromes erfolgt.

Eine Dominanz des Dembereffektes für Dotierkonzentrationen unterhalb von 10^{16} cm^{-3} würde die Umpolung der THz-Signale in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und der Höhe der Bandverbiegung, wie sie in Abb. 4.1(c) und Abb. 4.9(a) beobachtet wird, durchaus erklären. Daher wurde zunächst die Auswirkung der akkumulierten Ladungsträgerdichte $n_{akk} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf die Höhe des Oberflächenpotenzials berechnet. Die Berechnung basiert auf einer stationären Betrachtung, die für die Herleitung der Photospannung verwendet wird [11, 189]. Sie ist ausführlicher in Anhang E dargestellt. Die daraus resultierenden Nichtgleichgewichtspotentiale $\Phi_{NG}(D_{it} = 0 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1})$ sind in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration in Abb. 4.12(a) dargestellt. Die Ausgangsbandverbiegung Φ_0 wurde, analog zu den Annahmen aus Abschnitt 4.1, aus der Dotierkonzentration gemäß Gl. 4.4 bestimmt. Es zeigt sich, dass die durch die Ladungsträgerakkumulation erzeugte Hintergrunddichte eine starke Reduktion der Bandverbiegung erwarten lässt. Für Dotierkonzentrationen bis 10^{15} cm^{-3} resultiert dies in einer kompletten Abflachung der Bandverbiegung. In Abb. 4.12(b) ist das daraus resultierende Verhältnis der integrierten Stromdichten im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abb. 4.2(b) dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die akkumulierte Ladungsträgerdichte keinerlei Einfluss auf die Ausbildung der Demberfeldstärke besitzt. Mit dieser Annahme wäre eine Dominanz des Dembereffektes auf die THz-Emission bis zu einer Dotierkonzentration von $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zu erwarten. Dies ist vergleichbar zu den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.1, bei denen eine Umpolung des THz-Signals der p-dotierten Proben ab einer Dotierkonzentration von $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet wurde (s. Abb. 4.1(c)).

Die Annahme, dass die Demberfeldstärke durch die als konstante Hintergrundbeleuchtung

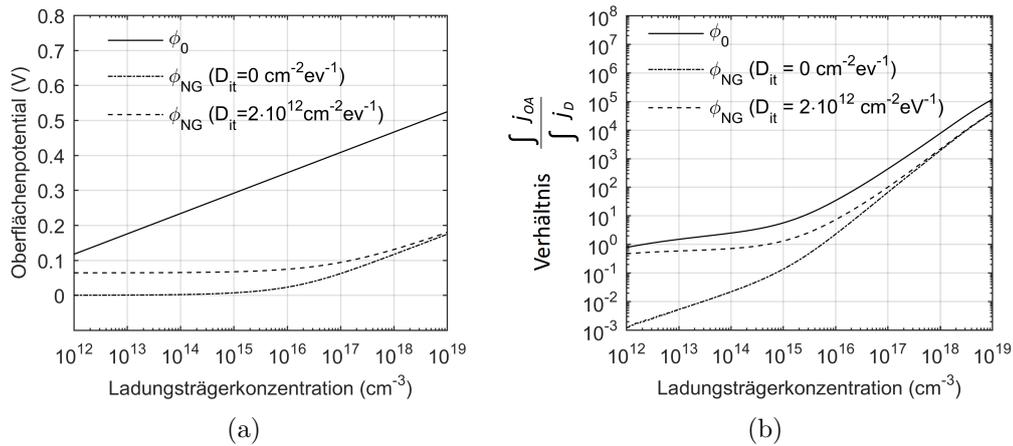


Abb. 4.12.: Anteil des Oberflächenfeldes an der THz-Emission im Silizium unter Annahme eines durch eine konstante Hintergrunddichte abgeschirmten Oberflächenpotentials, a) Berechnung der resultierenden Nichtgleichgewichtspotentiale ohne und mit Berücksichtigung von Umladungen in Defektzuständen. b) Unter Berücksichtigung der Nichtgleichgewichtspotentiale berechnetes Verhältnis der integrierten Stromdichten $\int j_{OA} / \int j_D$ analog zu Abb. 4.2(b). Der Stromdichteanteil des Dembereffektes wurde mittels Gl. 4.3 berechnet.

fungierende akkumulierte Ladungsträgerdichte unbeeinflusst bleibt, ist jedoch sehr optimistisch. Einerseits ist im Falle der Hochinjektion mit einer Minderung der Mobilitäten durch Streuprozesse zwischen den Ladungsträgern zu rechnen [190]. Zusätzlich ist es fraglich, ob die Ausbildung des Ladungsträgerdichtegradienten, wie in Gl. 2.14 beschrieben, von der durch die Ladungsträgerakkumulation erzeugten Hintergrunddichte unbeeinflusst bleibt. Die Betrachtung in Abb. 4.12(b) ist daher wieder als obere Abschätzung für den Anteil des Dembereffektes an der THz-Emission zu deuten.

Weiterhin wurde in der bisherigen Betrachtung des Nichtgleichgewichtspotentials noch nicht die Auswirkung von Grenzflächenzuständen berücksichtigt. Die durch eine Beleuchtung resultierende Höhe von Φ_{NG} wird jedoch stark von diesen beeinflusst und die SPV-Untersuchungen ergaben zum Teil sehr hohe Zustandsdichten (s. Tab. 4.4).

Entsprechend des Drude-Modells wird der Aufbau der Abschirmpolarisation durch Trapping-Prozesse mit Zeitkonstanten, die deutlich kürzer als die Lebensdauer sind, entscheidend vermindert. Daher spielt dieser Effekt vor allem bei kurzen Zeitkonstanten (ps-ns) eine Rolle, wie sie beispielsweise in durch Ionenimplantation stark geschädigten Halbleiterkristallen auftreten (s. Kapitel 5 und Abschnitt 2.2).

Die Grenzflächenzustände verändern durch das Einfangen von Elektronen und Löchern jedoch auch ihren Ladungszustand. Damit bewirken sie eine Änderung der Ladungsbilanz, die sich wiederum auf die Barrierhöhe der Grenzfläche auswirkt [191, 192]. Sind die Zeitkonstanten schnell genug, dass eine Umladung mit der Frequenz der äußeren Anregung

erfolgen kann, fungieren die Zustände wie eine zur Raumladungszone parallel geschaltete Kapazität, die die Gesamtkapazität der Grenzfläche erhöht [6]. Somit muss für eine Änderung des Oberflächenpotenzials mehr Ladung aufgewendet werden [6]. In CV- und SPV-Messungen wird dies an einer Streckung der entsprechenden spannungsabhängigen Kurven sichtbar [6] (s. Abb. 4.8(a)). Die Umladungen an Grenzflächenzuständen wirken somit der Änderung des Oberflächenpotenzials entgegen und können die Abflachung der Bänder durch eine externe Beleuchtung vermindern [86, 189]. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben reichen die Zeitkonstanten der an der Si/SiO₂-Grenzfläche befindlichen Zustände von 10⁻⁸ s bis 10⁻² s. Daher muss durch die verhältnismäßig lange Beleuchtungszeit von 0,678 ms während der Öffnungsphase des Chopperrades davon ausgegangen werden, dass Umladungen an Grenzflächenzuständen erfolgen und das Oberflächenpotential während der Anregung beeinflussen können.

Um den Einfluss von Umladungen auf das Oberflächenpotential im Nichtgleichgewicht Φ_{NG} für die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen besser abschätzen zu können, wurde ein auf [189] und [11] basierendes Modell genutzt. Dazu wurde erneut die akkumulierte Ladungsträgerdichte von $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ als Anregungsdichte verwendet und vereinfachend von einer über die Bandlücke verteilten konstanten Zustandsdichte ausgegangen [189]. Als Zustandsdichte wurde in Übereinstimmung zu den SPV-Untersuchungen der unterschiedlich dotierten Wafer $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ angesetzt [178]. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in Anhang E. Die sich aus dieser Berechnung ergebenden Nichtgleichgewichtspotentiale sind zusammen mit dem resultierenden Stromdichteverhältnis in Abb. 4.12 aufgeführt. Obwohl die Berechnung immernoch ein deutlich vermindertes Oberflächenpotential gegenüber der Ausgangsbandverbiegung zeigt, reicht die geringe Höhe der so erhaltenen Nichtgleichgewichtspotentiale trotzdem aus, um den Anteil des Oberflächenfeldes an der THz-Emission für Dotierkonzentrationen $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ um etwa zwei Größenordnungen zu erhöhen. In diesem Szenario würde der Anteil des Dembereffektes nur noch bis zu einer Dotierkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ über den Anteil des Oberflächenfeldes dominieren. An dieser Aussage ändert sich auch unter Berücksichtigung der geringen Ausgangsbandverbiegung der unbehandelten mit $9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierten Probe nichts. Unter diesen Gesichtspunkten kann eine Dominanz des Dembereffektes für die niedrigen Dotierkonzentrationen derzeit nicht ausgeschlossen werden. Er muss jedoch insbesondere für das in Abb. 4.9 beobachtete Verhalten der mit $9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierten Probe als Ursache der Polaritätsumkehr in Abhängigkeit der Höhe des Oberflächenpotentials und damit der Oberflächenbehandlung skeptisch betrachtet werden.

Die Ursache für das beobachtete Emissionsverhalten ist somit wahrscheinlicher in einer Änderung des lokalen Feldes an der Grenzfläche zu suchen. In Abb. 4.13 ist daher noch einmal die Berechnung des Nichtgleichgewichtspotentials für eine Dotierkonzentration von

$9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in Abhängigkeit der Ausgangsbandverbiegung unter Annahme verschiedener Defektdichten dargestellt. Als Ladungsträgerdichte wurde wieder $n_{akk} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Die rot markierten Punkte repräsentieren Berechnungen auf Basis der Daten in Tab. 4.4. Die Berechnungen verdeutlichen wie eine hohe Defektdichte der Minderung des Oberflächenpotentials durch Beleuchtung entgegenwirkt. Im Falle der oberflächenbehandelten Proben würde sich für die RCA-behandelten Proben mit ihren relativ hohen Defektdichten ein weniger stark abgeschirmtes Potential als für die gereinigten und HF behandelten Proben mit vergleichsweise geringen Defektdichten ergeben. Dies lässt für die defektreiche Grenzfläche der RCA-behandelten Proben ein höheres THz-Signal erwarten, was auch beobachtet wurde (s. Abb. 4.9(a)). Zusätzlich ließe sich damit auch erklären, warum eine Nachoxidation HF geätzter Oberflächen, die mit einer Abnahme des Oberflächenpotentials aber im Anfangsstadium mit einer Zunahme der Defektdichte verbunden ist [145] in einer Erhöhung des THz-Signals resultiert. Dennoch weisen die berechneten Nichtgleichgewichtspotentiale in Abb. 4.13 alle das gleiche Vorzeichen wie die Ausgangsbandverbiegung ($\Phi_0 > 0$) auf, sodass alle der oberflächenbehandelten Proben eigentlich eine Polarität entsprechend der RCA-II-behandelten Probe erwarten lassen würden. Daher gibt auch diese Betrachtung keine Antwort auf die entgegengesetzte Polarität der THz-Signale nach der RCA-I und RCA-II-Behandlung.

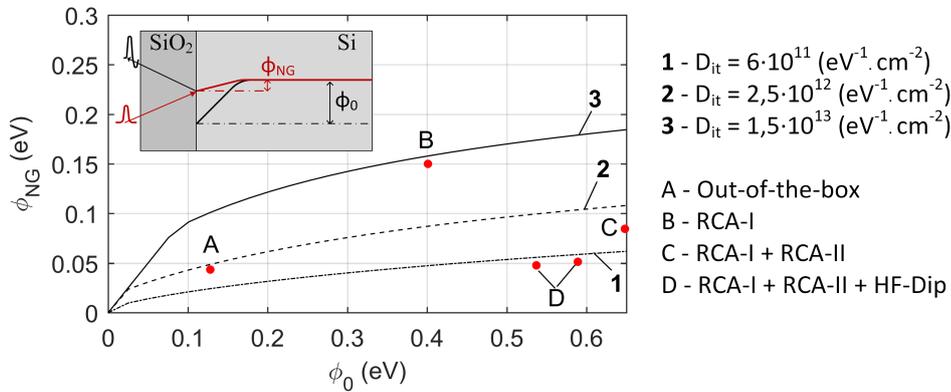


Abb. 4.13.: Einfluss der akkumulierten Ladungsträgerdichte n_{akk} auf die Bandverbiegung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ausgangspotentiale und Defektdichten. Die Nichtgleichgewichtspotentiale wurden für eine p-Dotierung von $9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Die Richtung der resultierenden Bandverbiegung für das betrachtete Szenario ist in der eingesetzten Skizze dargestellt.

Diese ließe sich innerhalb des betrachteten Modells nur über die Umkehr der Richtung des Photostromes, wie sie bspw. durch die Existenz bzw. die Entstehung einer negativen Ladungskomponente verursacht werden könnte, erklären. Einige in den bisherigen Betrachtungen unberücksichtigte Faktoren könnten dabei an dem Aufbau einer effektiven negativen Oberflächenladung im Nichtgleichgewichtszustand beteiligt sein. So wurde für die in Abb. 4.12(a) und Abb. 4.13 zugrunde liegenden Berechnungen in Anlehnung an [189] angenommen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit der Oberflächenzustände unter Beleuchtung abnimmt, was mit dem Einfangen eines Lochs durch die entsprechenden Defektzustände assoziiert werden kann (Gl. E.24 in Anhang E). In [193] wurde gezeigt, dass die an einer Halbleiteroberfläche unter Beleuchtung entstehende Photospannung davon beeinflusst wird ob die an der Grenzfläche befindlichen Defektzustände vornehmlich als Einfangzentren für Elektronen oder Löcher fungieren. Weitere experimentelle Untersuchungen an unterschiedlich passivierten Siliziumgrenzflächen haben gezeigt, dass die Entstehung positiver als auch negativer Grenzflächenladungen durch Trapping-Prozesse photogenerierter Ladungsträger in langsamen Grenzflächenzuständen möglich ist und entscheidend durch die Zusammensetzung der Passivierungsschicht beeinflusst wird [194]. In [194] wurde ebenfalls gezeigt, dass die Menge an getrappten Ladungsträgern durch eine Verlängerung der Anregungspulse erhöht wird. Somit kann die Möglichkeit der Entstehung einer negativen Ladungskomponente durch Trapping-Prozesse zum derzeitigen Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden.

Weiterhin wurde in den bisherigen Betrachtungen der Einfluss fester Ladungen im Oxid nicht berücksichtigt. In Abschnitt 4.2.1 wurde gezeigt, dass die Oxidschicht ebenfalls Träger von Ladungen ist, deren Ladungszustand jedoch meist nicht direkt von der Lage des Fermi-niveaus abhängt. Die damit verbundenen Defekte können auch ihren Ladungszustand durch Tunnelprozesse [195, 196] oder Photoinjektion [15, 17] ändern, allerdings sind diese Prozesse mit höheren Zeitkonstanten verbunden [168]. Tatsächlich weisen einige der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit stark auf einen dominierenden Einfluss dieser "Festladungen" auf die THz-Emission hin. So spiegelt die Polarität der RCA-I und RCA-II behandelten Probe in Abb. 4.9(a) den unterschiedlichen Ladungscharakter der nach den beiden RCA-Behandlungen auftretenden Oxidladungen wider (negativ bei RCA-I und positiv bei RCA-II). Dies würde auch die negative Signalamplitude der Probe "Out-of-the-box" erklären, deren SPV-Untersuchung ebenfalls auf einen Anteil negativer Festladungen hindeutet. Weitere experimentelle Hinweise, die diese These unterstützen sind in Abb. 4.14 dargestellt. Bei der RCA-I behandelten Probe konnte eine Abnahme der negativen Pulsamplitude mit Lagerung an Luft beobachtet werden. Dies steht im Einklang zu der Beobachtung in [145]. Dort wurde der Abbau der negativen Oxidladung über einen Zeitraum von etwa 2 Wochen durch eine Verschiebung des Fermi-niveaus an der

Si/SiO₂-Grenzfläche beobachtet. Am deutlichsten wird dieser Effekt jedoch an Siliziumwafern mit unterschiedlichen Passivierungsoxiden. In Abb. 4.14 sind die THz-Signale einer mit AlO_x- und thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht beschichteten Probe dargestellt. Die mit AlO_x beschichtete Probe wurde an der Martin-Luther-Universität Halle von Martin Otto mittels Atomic Layer Deposition präpariert. Die Probe mit thermisch gewachsenem SiO₂ stammt aus dem IAP. Beide Schichten werden zur Feldeffektpassivierung von Solarzellen verwendet [197, 198]. Während die AlO_x-Schichten Träger einer negativen Oxidladung sind [198, 199], zeichnen sich die thermischen Oxide durch eine positive Oxidladung aus [173]. Dies spiegelt sich, analog zu den RCA behandelten Proben, eindeutig in den THz-Signalen wider. Ob diese Empfindlichkeit gegenüber Oxidladungen genutzt werden kann, um damit auch Aussagen zur Qualität von Passivierungsschichten, wie sie bspw. in der Photovoltaik genutzt werden, zu ermöglichen, könnte durch Experimente an Oxidschichten mit unterschiedlich hohen Ladungsdichten gezeigt werden.

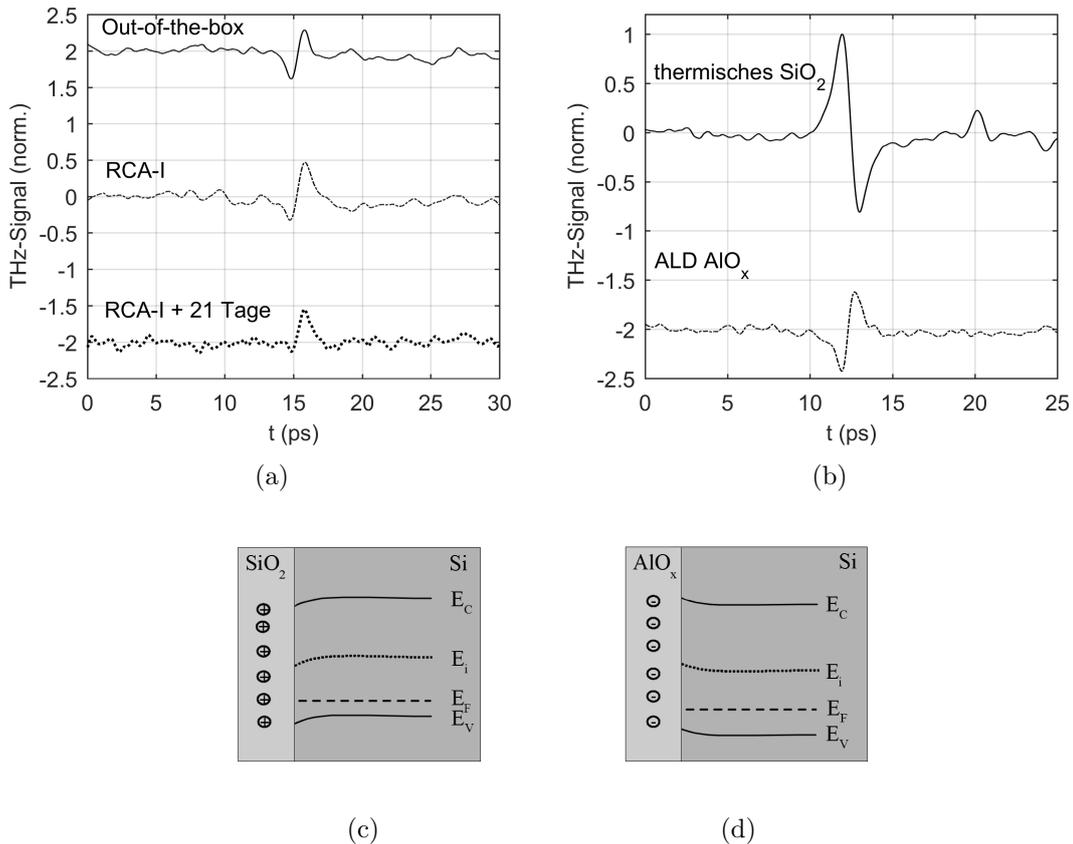


Abb. 4.14.: Einfluss von Oxidladungen auf die THz-Emission p-dotierten Siliziums mit $1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$); a) RCA-I-behandelte Probe nach etwa dreiwöchiger Lagerung; b) Einfluss dicker Oxidschichten mit unterschiedlichen Festladungen, c) Banddiagramm mit positiver und d) negativer Oxidladung.

Insgesamt bestätigen die durchgeführten Experimente, dass die THz-Emission sehr empfindlich auf die Konditionierung der Si/SiO₂-Grenzfläche reagiert, wobei sie jedoch unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur bedingt die Richtung der Ausgangsbandverbiegung an den entsprechenden Grenzflächen abbildet. Die Auswertung der Polarität und Amplitude der THz-Signale unkontaktierter Siliziumgrenzflächen ermöglicht somit derzeit nur begrenzt Rückschlüsse über die Höhe und Richtung der Ausgangsbandverbiegung. Das dabei beteiligte Zusammenspiel aus Anregungsbedingungen, Grenzflächendefekten und festen Oxidladungen konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Eine detaillierte theoretische Analyse des Ladungsträgertransportes unter Berücksichtigung eines kompletten Grenzflächendefektmodells wird zukünftig notwendig sein, um eine möglichst realistische Beschreibung der an der THz-Emission beteiligten Erzeugungsmechanismen zu gewährleisten. Die vorgestellten Ergebnisse und Erklärungsmodelle könnten dabei auch Ansatzpunkte für Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung von III-V-Halbleitern liefern. Für eine experimentelle Verifikation der dargelegten Erklärungsmodelle, sollten nachfolgende Experimente den Einfluss der Repetitionsrate an speziell konditionierten Si/SiO₂-Grenzflächen näher untersuchen. Zusätzlich könnten dabei auch verifizierte experimentelle Anordnungen wie bspw. das von Pedersen und Jepsen beschriebene Dreipulsexperiment zur Untersuchung der lokalen Feldstruktur herangezogen werden [186]. Um die Versuche in Richtung eines "Einzelpulsexperimentes" zu treiben um damit eine genauere Abbildung der Ausgangsbandverbiegung Φ_0 zu gewährleisten, wäre es auch denkbar vergleichsweise mit einer starken Minderung der Anregungsleistung zu arbeiten, wobei hier jedoch verstärkte Probleme mit dem Signal-Rausch-Verhältnis zu erwarten sind. Dies könnte durch die Verwendung kurzweiligerer Strahlung (600 nm - 700 nm) und einem damit verbundenen höheren Anteil erzeugter Ladungsträger im Bereich der Raumladungszone gemindert werden. Die Verwendung zusätzlicher Charakterisierungsverfahren wie SPV- oder C-V-Messungen bleibt empfehlenswert, um eine eindeutige Interpretation der THz-Messungen zu sichern und gleichzeitig die Leistungsfähigkeit der THz-Emission zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften gegenüber etablierten Verfahren der Halbleiteranalyse zu eruieren.

Neben einer Optimierung der experimentellen Gegebenheiten, die eine Abbildung der Ausgangsbandverbiegung unter niedrigen Anregungsdichten ermöglicht, wäre zusätzlich auch denkbar unter Nutzung sehr hoher Anregungsdichten die nichtlineare THz-Erzeugung zur Grenzflächenanalyse zu nutzen. Hierzu könnte ein direkter Vergleich zur **E**lectric **F**ield **I**nduced **S**econd **H**armonic **G**eneration (EFISH) zusätzliche Informationen zur Dynamik von Umladungen an Defekten der Si/SiO₂-Grenzfläche geben (s. z. Bsp. [200]). Um den Einfluss der Festladungen zu analysieren, könnten speziell präparierte H-terminierte Oberflächen, wie in [145] beschrieben, als Ausgangspunkt für die Präparation unterschiedlicher

Passivierungsschichten analog zu [194] dienen. Generell sollten weiterführende Untersuchungen mit wohl definierten Si/SiO₂-Grenzflächen erfolgen, um den Einfluss der Grenzflächendefekte vom Einfluss der Oxidladungen zu separieren. Der Einfluss der Festladung könnte dabei über die chemische Zusammensetzung der Passivierungsschicht und/oder deren Präparationsbedingungen variiert werden ⁵. Dies wäre jedoch mit dem Aufbau einer entsprechenden Infrastruktur zur Reinraumpräparation und Charakterisierung vor Ort verbunden oder müsste auch zukünftig weiterhin in Kooperation mit anderen Instituten erfolgen.

⁵Die Passivierungswirkung kann meist aus Kombination einer Feldeffektpassivierung und einer chemischen Passivierung beschrieben werden. Die Feldeffektpassivierung erfolgt durch Ladungen in der Oxidschicht, während die chemische Passivierung v.a. auf einer Absättigung offener Bindungen an der Grenzfläche basiert. Eine vordergründig chemische Passivierung wird beispielsweise über die in der Solarzellenfertigung verwendeten Siliziumnitridschichten erreicht. Bei thermischen Oxiden kann die Ladungsmenge in der Oxidschicht über die Oxidationsbedingungen beeinflusst werden.

5. Charakterisierung von Kristallschäden mittels THz-Emission

In Kapitel 4 wurde demonstriert wie stark die THz-Emission durch Defekte und Ladungen an Grenzflächen beeinflusst werden kann. Neben den Grenzflächendefekten spielen auch Kristalldefekte in ihrer Wirkung auf die Position des Fermilevels und die Relaxationsdynamik im Halbleiter eine entscheidende Rolle bei der Emission von THz-Strahlung. Dies wurde ansatzweise bereits in Abschnitt 2.1 und 2.2 beschrieben.

Daraus lässt sich umgekehrt die Fragestellung ableiten, ob die Detektion der zeitaufgelösten THz-Emission auch für eine Analyse der Defektkonzentration in geschädigten Halbleitern herangezogen werden kann. Dazu muss zunächst geklärt werden, ob sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Defektkonzentration und THz-Emission herstellen lässt. Dieser Frage soll im folgenden Kapitel nachgegangen werden. Dazu werden mittels Ionenimplantation gezielt verschiedene Defektkonzentrationen in den Siliziumkristall eingebracht und deren Auswirkung auf die THz-Emission untersucht. Um eine bessere Interpretation und Einordnung der Ergebnisse der THz-Emission zu ermöglichen, werden diese mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Verfahren zur Defektcharakterisierung verglichen.

5.1. Erzeugung von Kristallschäden mittels Ionenimplantation

Für die Untersuchungen wurden p- und n-dotiertes Silizium mit einer Dicke von $375 \mu\text{m}$, $\langle 100 \rangle$ -Orientierung und einem spezifischen Widerstand von $1\text{-}3 \Omega\text{cm}$ genutzt. Die Implantationen wurden an dem 400 kV Implanter des Instituts für Festkörperphysik der FSU Jena durchgeführt. Alle Implantationen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Proben wurden mit Argonionen (100 keV) und Fluenzen im Bereich von $F = 10^{10}$ bis $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Edelgasionen wurden verwendet, um die Veränderung von elektrischen Ei-

genschaften des Materials durch eine zusätzliche Dotierung zu vermeiden. Die verwendete Ionenenergie erzeugt eine oberflächennahe Schädigung des Kristalls. Das zu erwartende Profil der erzeugten Leerstellen wurde mittels SRIM-2013 simuliert [201] und ist in Abb. 5.1 dargestellt.

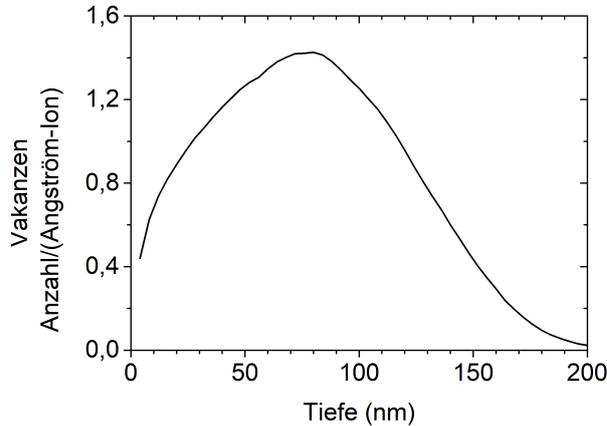


Abb. 5.1.: Tiefenabhängige Verteilung erzeugter Vakanzen nach Beschuss mit 100 keV Argon-Ionen. Die Simulation erfolgte mittels SRIM-2013 [201].

SRIM nutzt die Monte-Carlo-Methode und simuliert die Trajektorien vieler Ionen im Targetmaterial. Die Richtung der Ionen wird dabei durch eine Folge von voneinander unabhängigen Kollisionen mit jeweils einem Atom des Targetmaterials bestimmt, wobei die Bewegung der Teilchen zwischen den Kollisionen geradlinig verläuft¹ [203]. Aus Abb. 5.1 geht hervor, dass sich das Profil bis 150 nm in den Kristall erstreckt und eine maximale Vakanzenkonzentration in einer Tiefe von etwa 80 nm aufweist.

Die THz-Emission der implantierten Proben wurde mit einer Anregungswellenlänge von 800 nm und 400 nm untersucht. Während die optische Eindringtiefe bei 800 nm mit etwa 10 μm ([204, 205]) deutlich über den geschädigten Kristallbereich hinausgeht, findet die Absorption bei 400 nm (Eindringtiefe etwa 100 nm, [204]) hauptsächlich im implantierten Bereich statt. Damit ermöglicht die gewählte Ionenenergie von 100 keV die Absorption eines Großteils der einfallenden Lichtleistung in dem implantierten Oberflächenbereich im Falle einer Anregung mit 400 nm.

Die bei der Implantation entstehenden Kristallschäden sind stark von den Implantationsparametern Temperatur, Ionenmasse und Fluenz abhängig [206, 207]. Im Rahmen dieser Arbeit soll über die Fluenz eine Akkumulation von Defekten bis hin zur Amorphisierung

¹Das Programm ermöglicht Aussagen zur dreidimensionalen Verteilung der Ionen im Targetmaterial und eine tiefenabhängige Angabe der Dichte an erzeugten Vakanzen. Trotzdem kann aus der Simulation keine Aussage über eine mögliche Rekombination entstehender Defekte oder Defektreaktionen gewonnen werden, die letztlich entscheidend für die reale Defektverteilung im Targetmaterial sind [202].

erfolgen. Ein Großteil der bei Raumtemperatur-Implantationen erzeugten Defekte heilt bereits während der Implantation aus [208, 209]. Der Rest geht in stabile punktartige Defekte bzw. Defektcluster unter Beteiligung mehrerer Vakanzen oder Zwischengitteratome über [206–208, 210]. Die Dotanden (wie Phosphor und Bor) und Verunreinigungen (wie Kohlenstoff und Sauerstoff) des Halbleiters sind ebenfalls entscheidend an der Bildung von Defektkomplexen beteiligt [148, 206, 208, 211]. Die resultierenden Defektniveaus verteilen sich über die gesamte Bandlücke [208, 212, 213]. Punktartige Defekte lassen sich besonders nach Elektronenbestrahlung und Niedrigdosisimplantationen $F \leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ leichter Ionen, bei denen der Überlapp einzelner Stoßkaskaden vernachlässigt werden kann, nachweisen [208, 210, 211, 214, 215]. Bei mittelschweren Ionen wie dem hier verwendeten Argon, vor allem jedoch bei schweren Ionen wie Arsen oder Xenon, bilden sich dichtere Stoßkaskaden aus, die die Bildung größerer gestörter Kristallbereiche mit Defektkomplexen sowie amorphen Bereichen begünstigt [206–208]. Die Erhöhung der Fluenz und eine damit verbundene Akkumulation von Defekten sowie ein Überlapp bereits geschädigter Bereiche mündet schließlich in einer Amorphisierung des Materials. Bestehende Untersuchungen zur Amorphisierungsdosis für Ar-Implantationen in Silizium ergaben in Abhängigkeit der Energie und der Substrattemperatur kritische Dosen im Bereich von $10^{14} \text{ cm}^{-2} < F_{krit} < 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [146, 216–218]. Dementsprechend sollte es der gewählte Fluenzbereich ermöglichen die Akkumulation von Defekten bis hin zur Amorphisierung zu verfolgen.

Mathematisch lässt sich die Ausbildung amorpher Bereiche in Abhängigkeit der Implantationsdosis beispielsweise mittels des Gibbons-Modells beschreiben [206]. Dabei wird angenommen, dass jedes einfallende Ion einen zylindrischen, geschädigten Bereich mit einer Querschnittsfläche A_i erzeugt. Für schwere Ionen wird davon ausgegangen, dass jedes einfallende Ion bereits diesen Bereich amorphisiert. Leichte Ionen benötigen hingegen das Überlappen einzelner geschädigter Zylinder, um amorphes Material zu erzeugen. Eine Verallgemeinerung dieses Modells führt zur Beschreibung der Bildung amorpher Materials in Abhängigkeit der Fluenz F , wobei eine Überlappung von bis zu n Clustern zur Amorphisierung berücksichtigt werden kann:

$$\frac{A_A}{A_0} = \left[1 - \left(\sum_{k=0}^n \frac{(A_i \cdot F)^k}{k!} \cdot \exp(-A_i \cdot F) \right) \right]. \quad (5.1)$$

In Gl. 5.1 beschreiben A_A die Fläche amorpher Materials und A_0 die gesamte implantierte Fläche. Für $n = 0$ ergibt sich der Spezialfall für schwere Ionen, $n = 1$ beschreibt den Fall eines einfachen Überlapps zwischen den Zylindern.

5.2. Defektcharakterisierung

Um ein besseres Verständnis über die Auswirkungen der Kristallschädigungen auf die optischen, strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften des Siliziums zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Ellipsometrie (SE), Rutherford-Rückstreuung (RBS) und Transiente Photoreflektivitätsmessung (TP) zur Charakterisierung der durch die Implantation hervorgerufenen Kristallschädigung verwendet.

5.2.1. Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die RBS-Spektren der implantierten Proben sind in Abb. 5.2(a) über der Energie der rückgestreuten Ionen aufgetragen. Weiterhin sind die Spektren eines nichtimplantierten Siliziumkristalls dargestellt, der einmal in zufälliger Richtung (“random”) und einmal entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung (“aligned”) orientiert wurde. Das in Achsenrichtung gemessene Spektrum der nicht-implantierten Siliziumprobe dient als Referenz für einen ungeschädigten Siliziumkristall. Für den ungeschädigten Kristall lässt sich trotzdem eine von Null verschiedene Rückstreausbeute ausmachen. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, tritt auch im nichtimplantierten Material eine leichte Dekanalisierung durch Defekte und thermisch ausgelenkte Gitteratome auf. Weiterhin weist das Spektrum bei einer Energie um 750 keV den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Oberflächenpeak auf, der durch die Rückstreuung der Primärionen an den Oberflächenatomen bedingt ist.

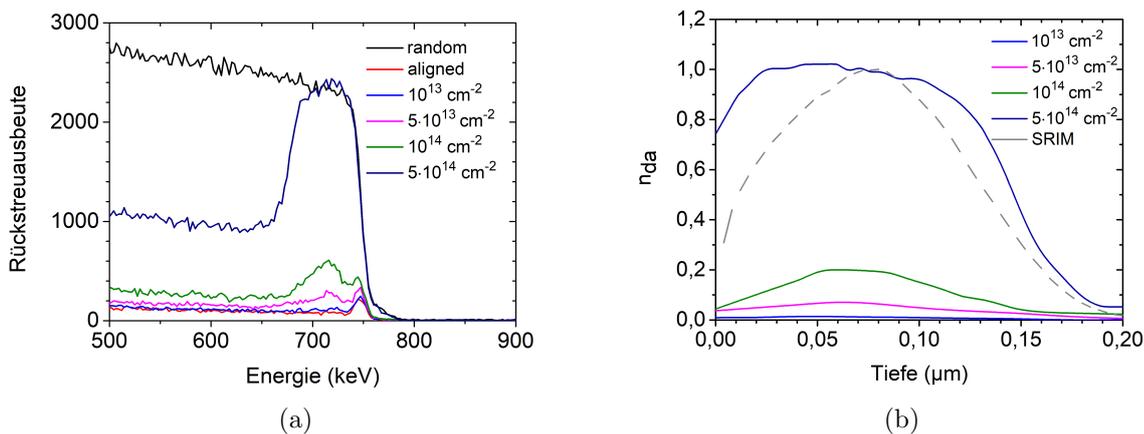


Abb. 5.2.: Ergebnisse der RBS-Untersuchung. a) RBS-Spektren der implantierten Siliziumproben. b) Darstellung der mittels DICADA berechneten relativen Defektkonzentration n_{da} über der Tiefe. Die gestrichelte Linie gibt die mittels SRIM-2013 simulierte Verteilung der deplatzierten Gitteratome wieder.

Aus Abb. 5.2(a) geht hervor, dass erst ab einer Fluenz von 10^{13} cm^{-2} eine Zunahme der Rückstreausbeute im Bereich der Oberfläche zu verzeichnen ist. Für Fluenzen

unterhalb von 10^{13} cm^{-2} kann kein Unterschied zum nicht-implantierten Kristall registriert werden. Eine deutliche Zunahme der Rückstreuerausbeute lässt sich ab einer Fluenz von $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ für Energien größer als 670 keV beobachten, mit einem Maximum der Ausbeute bei einer Energie von 716 keV. Diese Erhöhung der Rückstreuerausbeute ist eine direkte Folge der Dekanalisation an deplatzierten Gitteratomen und weist auf eine bereits stark geschädigte Schicht mit Defektclustern jedoch ohne amorphe Bereiche hin [148]. Die Existenz des Maximums deutet weiterhin daraufhin, dass es sich bei den Defekten hauptsächlich um statistisch verteilte deplatzierte Atome handelt [219]. Die Rückstreuerausbeute erhöht sich mit zunehmender Fluenz und gleicht sich für eine Fluenz von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ an das Rückstreupektrum in Zufallsrichtung an. Dies weist auf einen amorphen Charakter der Oberfläche hin und ist konsistent mit den in anderen Arbeiten angegebenen Amorphisierungsdosen, die je nach Implantationsparametern im Bereich von $10^{14} \text{ cm}^{-2} < F_{krit} < 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lagen [146, 216–218]. Auch für Energien unterhalb von 670 keV erhöht sich die Rückstreuerausbeute mit zunehmender Fluenz. Durch die Dekanalisation der Primärionen im Bereich der geschädigten Oberfläche erhöht sich auch die Stoßwahrscheinlichkeit im Bereich des ungeschädigten Siliziumkristalls. Aus den RBS-Spektren wurde mit Hilfe des Modells DICADA (Dechanneling of Ions in Crystals And Defect Analysis) [220] die relative Defektkonzentration n_{da} über der Tiefe berechnet (Abb. 5.2(b)). Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei den vorliegenden Defekten um zufällig verteilte Punktdefekte handelt. Dies lässt sich anhand der RBS-Spektren rechtfertigen. Die Probe mit der höchsten Fluenz von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ weist eine maximale relative Defektkonzentration von $n_{da} = 1$ auf. Dies ist gleichbedeutend mit dem Vorhandensein einer amorphen Schicht im implantierten Kristallbereich. Die Dicke der amorphen Schicht ergibt sich aus der Halbwertsbreite des erhaltenen Tiefenprofils zu 147 nm. Die SRIM-Simulation zeigt hinsichtlich der räumlichen Ausdehnung des implantierten Bereiches eine gute Übereinstimmung zur RBS-Messung (Abb. 5.2(b)).

Die aus der RBS-Messung berechnete relative Defektkonzentration n_{da} wurde in Abb. 5.3 noch einmal über der Fluenz dargestellt. Dabei handelt es sich um den Wert im Maximum der tiefenabhängigen Defektverteilung (Mittelung der Daten in einer Tiefe von 63–67 nm). Der Anstieg der relativen Defektkonzentration in Abhängigkeit der Fluenz kann mittels des Gibbons-Modells unter Verwendung von $n = 1$ beschrieben werden. Zusammen mit der resultierenden Querschnittsfläche steht dieses Verhalten im Einklang zu bestehenden Untersuchungen zur Amorphisierung von Silizium durch mittelschwere und schwere Ionen [218].

Neben dem Aufbrechen der Gitterstruktur bewirkt die Amorphisierung eine Änderung des Absorptionsverhaltens. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich die Ellipsometrie eingesetzt, um den Fluenzbereich zu identifizieren, ab dem mit einer signifikan-

ten Änderung der optischen Eigenschaften der implantierten Proben zu rechnen ist. Um aus den Daten der SE-Messungen Aussagen über die Defektkonzentration zu gewinnen, wurden die untersuchten Proben mit einem sehr einfachen Schichtmodell angefittet (s. Abb. 5.3). Einzelheiten zu dem verwendeten Modell finden sich in [221]. Die aus der Fitprozedur erhaltenen Daten sind im Vergleich zur RBS-Messung in Abb. 5.3 dargestellt. Das Anstiegsverhalten kann mit dem Gibbons-Modell unter Verwendung von $n = 0$ wiedergegeben werden. Für kleine Fluenzen unterhalb von 10^{12} cm^{-2} entspricht das optische Verhalten dem der nichtimplantierten Probe. In diesem Dosisbereich ist eher mit dem Auftreten von Punktdefekten zu rechnen, die noch keine signifikante Änderung der Kristallstruktur bzw. eine mittels Ellipsometrie nachweisbare Änderung der optischen Eigenschaften bewirken. Der Vergleich zwischen RBS- und Ellipsometrie-Daten zeigt, dass die RBS-Daten einen steileren Anstieg für Fluenzen oberhalb von 10^{13} cm^{-2} aufweisen. Beide Verfahren können jedoch Defektkonzentrationen, die durch Fluenzen unterhalb von 10^{13} cm^{-2} hervorgerufen werden, nicht ausreichend identifizieren.

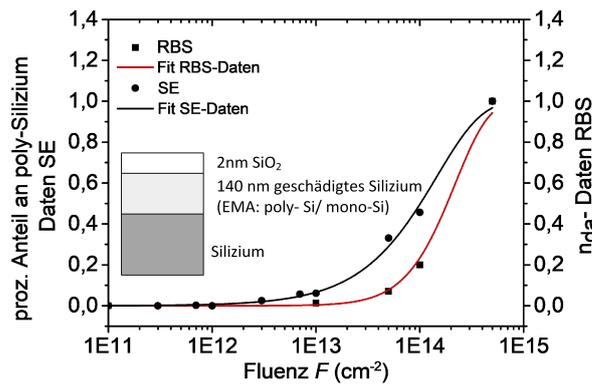


Abb. 5.3.: Relative Defektkonzentrationen, die aus den RBS-Messungen und den SE-Daten erhalten wurden. Die dargestellten Fitfunktionen ergeben sich aus dem Gibbons-Modell mit $n = 1 \rightarrow f = 1 - (1 + A_i \cdot F)e^{-A_i \cdot F}$ und $A_i = 9,17 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ für die RBS-Messungen und $n = 0 \rightarrow f = 1 - e^{-A_i \cdot F}$ und $A_i = 6,85 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ für die SE-Messungen. Das für die Auswertung der SE-Messungen zugrunde liegende Schichtmodell nutzt einen Effektivmedienansatz (EMA) zur Beschreibung des geschädigten Kristallbereiches [221].

5.2.2. Transiente Photoreflektivitätsmessung (TP)

Die Messung der zeitabhängigen Photoreflektivität gibt, anders als die RBS, nicht direkt die mit der Implantation verbundenen strukturellen Änderungen des Kristallgitters wieder, sondern bildet das daraus resultierende defekt-induzierte zeitliche Abklingen photogenerierter Ladungsträger ab. Die zeitliche Änderung der Photoreflektivität ist in Abb. 5.4 für die mit einer Fluenz von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlten Probe dargestellt. Die Reflexi-

onsänderung ist, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, negativ und erreicht nach etwa 0,5 ps ihren Maximalwert. Danach folgt ein exponentielles Abklingen mit einer Zeitkonstante von 3,4 ps. Der einfache exponentielle Abfall ist ein direkter Hinweis auf ein defektbedingtes Abklingen der Ladungsträgerdichte [80]. Bei einem Delay von etwa 8-9 ps stellt sich eine positive Reflexionsänderung ein, die durch Erwärmung der Probe gegeben ist [80, 81] und nicht in der Fitprozedur berücksichtigt wurde.

In Abb. 5.4 sind die in dieser Arbeit aus den exponentiellen Fits der Transienten erhaltenen Zeitkonstanten als blaue Messpunkte dargestellt. Zusätzlich sind Vergleichsdaten von Esser et al., die TP-Untersuchungen von unter vergleichbaren Bedingungen (Ar, 100 keV) implantierten einkristallinen Siliziumproben durchgeführt haben, dargestellt [81]. Beide Messdaten zeigen eine signifikante Abnahme der Zeitkonstanten mit zunehmender Fluenz. Insbesondere lässt sich bei den Daten von Esser et al. eine Sättigung der Zeitkonstanten ab einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} feststellen. Die Ergebnisse der RBS- und SE-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dieser Fluenz unter den verwendeten Implantationsbedingungen noch nicht mit einer amorphen Oberfläche zu rechnen ist. Dementsprechend findet die Sättigung der Zeitkonstanten bereits vor der Ausbildung einer amorphen Oberflächenschicht statt.

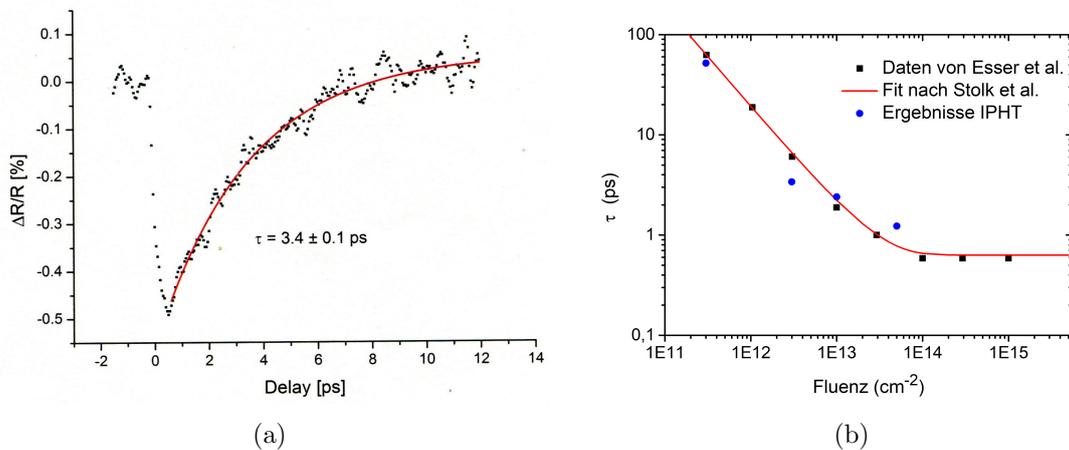


Abb. 5.4.: Zeitkonstanten implantierter Siliziumproben. a) Änderung der Reflektivität in Abhängigkeit des Pump-Probe-Delay für eine mit $F = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ implantierte Probe, entnommen aus [150]. b) Ermittelte Zeitkonstanten in Abhängigkeit der Fluenz im Vergleich zu Literaturdaten. Die rote Kurve stellt die mit Gl. 5.2 gefitteten Daten aus [81] dar, wobei sich $F_{\text{Sat}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und $\tau_{\text{Sat}} = 0,632 \text{ ps}$ ergaben.

Da die durch die Ionenschädigung hervorgerufenen Defekte teilweise in der Mitte der Bandlücke liegen stellen sie, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, besonders effektive Rekombinationszentren dar. Eine Verkürzung der Zeitkonstanten mit zunehmender Defektdich-

te bzw. Implantationsfluenz wurde von mehreren Autoren beobachtet [78–82]. Stolk et al. führten detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Implantationsdosis und Ionenmasse an unpassiviertem c-Si durch und beobachteten ebenfalls den hier beschriebenen exponentiellen Abfall mit Zeitkonstanten im ps-Bereich unter Verwendung transientser Photoreflektivitätsmessungen [80]. In Übereinstimmung zu den Arbeiten von Esser et al. beobachteten sie, dass mit einer zunehmenden Akkumulation der Strahlenschäden die Abnahme der Zeitkonstanten in Sättigung geht. Dieses Sättigungsverhalten wurde unabhängig von der verwendeten Ionenart beobachtet [80, 82] und auf eine Absättigung der Dichte an Defektzuständen, vor allem im Bereich der Bandmitte, zurückgeführt [80]. Stolk et al. beschrieben den experimentellen Zusammenhang zwischen den ermittelten Zeitkonstanten τ und der Fluenz F entsprechend:

$$\tau(F) = \frac{\tau_{Sat}}{1 + (\tau_{Sat}/\tau_0 - 1) \cdot \exp(-F/F_{Sat})}, \quad (5.2)$$

worin τ_0 die Lebensdauer des unimplantierten Materials ($F = 0$) und τ_{Sat} den entsprechenden Sättigungswert, der bei der Sättigungsfluenz F_{Sat} auftritt, bezeichnen. Unabhängig von der verwendeten Ionenmasse stellten Stolk et al. einen Sättigungswert der Zeitkonstante von etwa 0,8 ps fest [80]. Die zugehörige Sättigungsfluenz nahm dagegen mit zunehmender Ionenmasse ab. Gl. 5.2 wurde genutzt, um die in Abb. 5.4 aufgeführten Daten von Esser et al. anzufitten (rote Linie), woraus sich eine Sättigungsfluenz von $F_{Sat} = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und eine Sättigungszeitkonstante von $\tau_{Sat} = 0,632 \text{ ps}$ ergab.

Die in Abb. 5.4 aufgeführten Daten von Esser et al. wurden bei Anregungsdichten von etwa $7,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erhalten [81]. Die für die Durchführung der hier dargestellten Versuche genutzten Anregungsdichten lagen im Bereich von 10^{19} cm^{-3} und damit deutlich über denen, die von Esser und Stolk zur Bestimmung der defekt-induzierten Änderung der Zeitkonstante verwendet wurden. Stolk et al. beobachteten für Plasmadichten oberhalb von 10^{20} cm^{-3} in elektronisch unterschiedlichen a-Si-Substraten ein ähnliches Abklingverhalten der Reflexionsänderung. Sie begründeten dieses Verhalten mit der Dominanz direkter Rekombination für diese hohen Anregungsdichten [80]. Auch wenn die Ergebnisse der am IPHT durchgeführten TP-Messungen nicht exakt mit den Daten von Esser et al. übereinstimmen, kann eine vergleichbare Abnahme der Zeitkonstanten mit zunehmender Fluenz beobachtet werden. Dementsprechend kann hier trotz der hohen Anregungsdichten davon ausgegangen werden, dass das exponentielle Abklingen der Reflexionsänderung eindeutig auf das Einfangen der Ladungsträger durch Defektzustände hervorgerufen wird. Da die TP-Methode in erster Linie auf die durch die Kristallschäden veränderte Ladungsträgerdynamik reagiert, erweist sie sich, anders als die RBS und SE, empfindlich gegenüber elektrisch aktiven Defekten im Bereich niedriger Defektkonzentrationen. Die Sensitivität

gegenüber niedrigen Defektkonzentrationen und den damit verbundenen längeren Zeitkonstanten wird dabei vor allem durch die Länge der Verzögerungsstrecke begrenzt [81]. Bedingt durch das Sättigungsverhalten der Zeitkonstanten für $F > 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ kann sie jedoch, im Gegensatz zur RBS, die mit der Amorphisierung verbundenen strukturellen Änderungen der Kristallstruktur in diesem Fluenzbereich nicht erfassen.

5.3. Untersuchung der Defektakkumulation mittels THz-Emission

Die bisher vorgestellten Verfahren zur Defektcharakterisierung haben gezeigt, dass v.a. die auf die Ladungsträgerdynamik reagierende Photoreflektivitätsmessung eine hohe Sensitivität gegenüber Defektkonzentrationen deutlich unterhalb der Amorphisierungsschwelle besitzt. Um zu untersuchen ob die THz-Emission eine ähnliche Sensitivität gegenüber niedrigen Defektkonzentrationen aufweist, werden im folgenden Abschnitt zunächst die experimentellen Daten zur Fluenzabhängigkeit der THz-Emission vorgestellt.

5.3.1. Fluenzabhängigkeit der THz-Emission

Die Untersuchungen erfolgten für zwei verschiedene Anregungswellenlängen. Die langwellige Anregung mit 800 nm (Eindringtiefe etwa $10 \mu\text{m}$) ermöglicht v.a. die Auswirkung der Kristallschädigung unterhalb des geschädigten Kristallbereiches zu untersuchen. Die kurzwellige Anregung im Bereich von 400 nm (Eindringtiefe etwa 100 nm) ermöglicht eine direkte Erzeugung von Ladungsträgern innerhalb des geschädigten Kristallbereiches und soll v.a. die Auswirkung der veränderten Ladungsträgerdynamik auf die THz-Emission abbilden. Für beide Wellenlängen erfolgte die Anregung unter p-Polarisation und einem Einfallswinkel von 45 Grad.

Anregung mit 800 nm

Die langwellige Anregung erfolgte mit 797 nm bei einer mittleren Anregungsleistung von 350 mW und einer Anregungsgröße von $A = (3,064 \pm 0,031) \text{ mm}^2$.

Die THz-Emission des p- und n-dotierten Siliziums vor und nach der Implantation ist exemplarisch für eine Implantationsfluenz von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ in Abb. 5.5(a) dargestellt. Die THz-Signale des p- und n-dotierten Siliziums mit einem spezifischen Widerstand von $1\text{-}3 \Omega\text{cm}$ weisen vor der Implantation, wie in Kapitel 4 diskutiert, die gleiche Polarität auf. Der Ionenbeschuss führt zu einer eher unipolaren Pulsform mit deutlich erhöhter THz-Amplitude.

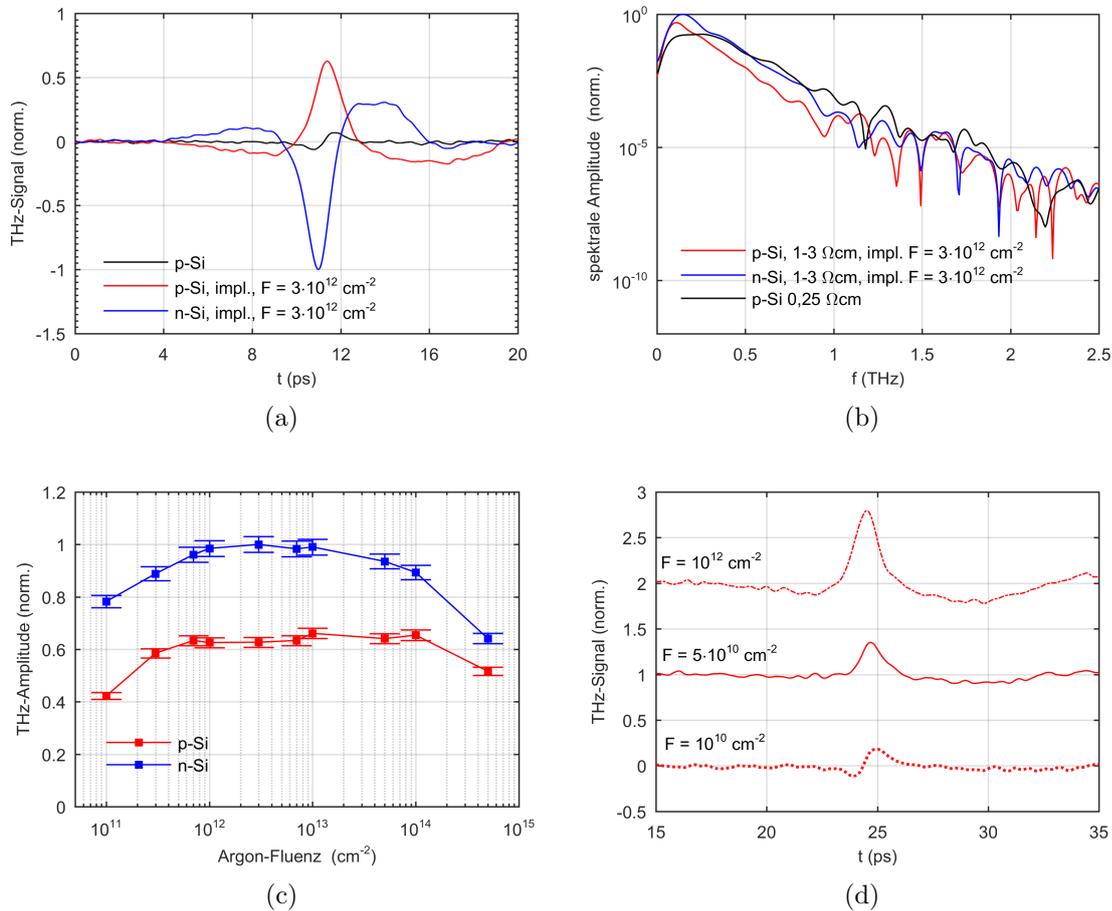


Abb. 5.5.: Einfluss von Ionenschädigung auf die THz-Emission von Silizium bei Anregung mit 797 nm. a) Zeit aufgelöste THz-Signale p- und n-dotierten Siliziums (1-3 Ωcm) vor und nach Ionenimplantation mit einer Fluenz von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und b) die zugehörigen THz-Spektren. c) Fluenzabhängigkeit der THz-Amplitude. Der angegebene Unsicherheitsbereich ergibt sich aus Wiederholbarkeitsmessungen ausgewählter implantierter Proben unter gleichen Anregungsbedingungen. Die Punkt-Liniendarstellung stellt keinen funktionalen Zusammenhang dar und dient nur der besseren Unterscheidbarkeit beider Messreihen. d) Fluenzabhängigkeit der THz-Signale der p-dotierten Proben im Bereich von 10^{10} cm^{-2} - 10^{11} cm^{-2} . Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Signale untereinander verschoben. Alle THz-Signale wurden auf das maximale Signal der jeweiligen Implantationsreihe, welches für n-Silizium bei einer Fluenz von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ beobachtet wurde, normiert.

Die Amplitude des ungeschädigten Siliziums beträgt weniger als 10 % im Vergleich zum geschädigten Silizium nach einer Implantation mit $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die resultierenden schmalbandigen Spektren in Abb. 5.5(b) besitzen ein ausgeprägtes Maximum bei 0,12 - 0,14 THz und eine Halbwertsbreite von 0,15 THz². Vergleichsweise ist in Abb. 5.5(b) noch einmal das Spektrum der mit 0,25 Ωcm ungeschädigten p-dotierten Probe dargestellt, deren spektrale Amplitude ein Maximum von 0,2 THz und eine Halbwertsbreite von 0,43 THz aufweist. Bei allen Proben fällt die abgestrahlte Leistung bis 0,5 THz ab. Die Spektren der implantierten Proben zeigten jedoch keine signifikanten Unterschiede, wenn die Fluenz von 10^{11} cm^{-2} bis $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ erhöht wurde. Nur die THz-Amplitude weist eine ausgeprägte Fluenzabhängigkeit auf (Abb. 5.5(c)). Für Fluenzen von 10^{11} cm^{-2} bis 10^{12} cm^{-2} steigt die Amplitude zunächst an, geht danach in eine Sättigung über und fällt nach dem Überschreiten einer Fluenz von $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ab. Dieses Verhalten kann sowohl bei p- und n-Silizium beobachtet werden, wobei die Signale eine Umkehr der Polarität zwischen p- und n-Silizium aufweisen und die Amplituden der p-dotierten Proben unterhalb der n-dotierten Proben liegen. In Abb. 5.5(d) sind die THz-Signale p-dotierter Proben einer zweiten Implantationsreihe dargestellt, bei der mit einer minimalen Fluenz von 10^{10} cm^{-2} implantiert wurde. Es ist deutlich erkennbar, dass die Veränderung in der Pulsform der p-dotierten Proben mit einer Erhöhung der positiven und Minderung der negativen Pulsamplitude einhergeht. Der Umschlagpunkt liegt zwischen einer Fluenz von 10^{10} cm^{-2} und $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Der Anstieg der THz-Amplitude für Fluenzen bis $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ lässt sich innerhalb dieser Implantationsreihe ebenfalls beobachten.

Anregung mit 400 nm

Die kurzwellige Anregung erfolgte mit 398 nm bei einer mittleren Anregungsleistung von 22 mW und einer Anregungsgröße von $A = (0,2733 \pm 0,0093) \text{ mm}^2$. Die THz-Emission des p- und n-dotierten ungeschädigten Siliziums sind zusammen mit dem Signal von InAs in Abb. 5.6(a) dargestellt. Vergleichbar zur Anregung bei 800 nm weisen alle Signale eine bipolare Pulsform mit gleicher Polarität auf. Augenscheinlich ist jedoch das veränderte Amplitudenverhältnis. Bei der Anregung mit 398 nm beträgt die Signalamplitude von Silizium etwa 16 % der Amplitude von InAs. Dieses veränderte Amplitudenverhältnis ist vordergründig auf die starke Abnahme der abgestrahlten THz-Leistung des InAs zurückzuführen, die auch in [222] für Anregungsenergien im Bereich von 3 eV beobachtet wurde. Eine ausführlichere Darstellung zur THz-Emission von Si bei 400 nm findet sich in Anhang F.

²Die angegebenen Werte stellen den Mittelwert über alle Proben dieser Implantationsreihe dar, da keine Tendenz der Pulsparameter mit zunehmender Implantationsfluenz beobachtet werden konnte. Die erste Angabe bei den Maximalwerten bezieht sich auf p-Si, die zweite auf n-Si.

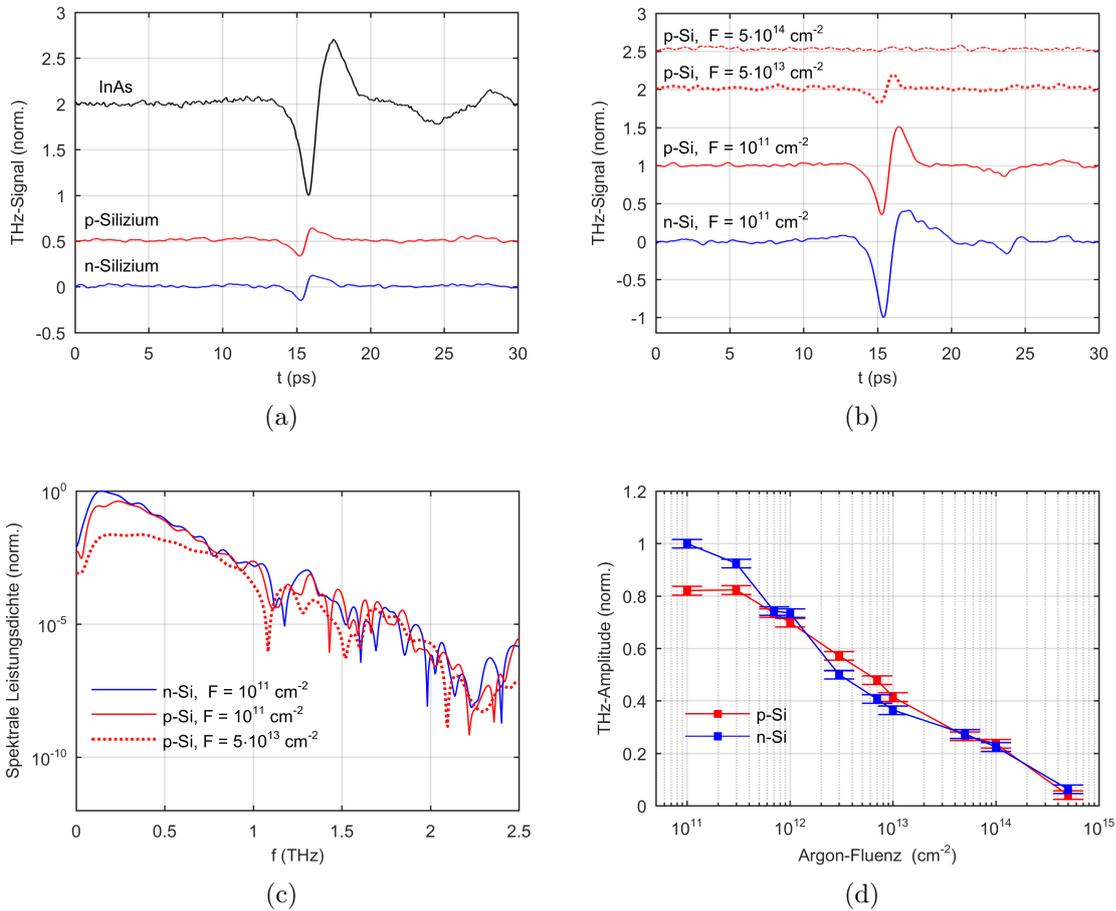


Abb. 5.6.: Einfluss von Ionenschädigung auf die THz-Emission von Silizium bei Anregung mit 398 nm. a) Zeitaufgelöste THz-Signale von InAs und ungeschädigtem p- und n-Silizium. Die Signale wurden auf InAs normiert und zur besseren Sichtbarkeit gegeneinander verschoben. b) THz-Signale nach Ionenimplantation, ebenfalls mit einem Offset zur besseren Unterscheidbarkeit versehen und c) zugehörige THz-Spektren. Alle THz-Signale wurden auf das maximale Signal, welches für n-Silizium bei einer Fluenz von 10^{11} cm^{-2} beobachtet wurde, normiert. d) Fluenzabhängigkeit der THz-Signale. Dargestellt sind die Spitze-Spitze-Werte, die ebenfalls auf die maximale THz-Signalstärke normiert wurden. Die Verbindungslinie stellt keinen funktionellen Zusammenhang dar und dient nur der besseren Unterscheidbarkeit beider Messreihen. Der angegebene Unsicherheitsbereich ergibt sich aus Wiederholbarkeitsmessungen ausgewählter implantierter Proben unter gleichen Anregungsbedingungen.

Die Auswirkung der Implantation auf die THz-Emission ist in Abb. 5.6(b)-Abb. 5.6(d) dargestellt. Alle Signale zeigen eine bipolare Pulsform, eine Polaritätsumkehr zwischen p- und n-Silizium ist nicht zu beobachten. Es lässt sich keine Unterscheidung zwischen p- und n-Silizium treffen, nur für Fluenzen $< 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ zeichnen sich die n-dotierten Proben durch eine geringere und leicht verbreiterte positive Pulsamplitude aus (Abb. 5.6(b)). Es zeigt sich ebenfalls eine starke Fluenzabhängigkeit der THz-Signalstärke (Abb. 5.6(d)). Die Untersuchung der zweiten Implantationsreihe aus Abb. 5.5(d) zeigte im Niedrigfluenzbereich bis 10^{11} cm^{-2} zunächst eine Zunahme des THz-Signals (nicht dargestellt in Abb. 5.6(d)). Die maximale Signalstärke (Spitze-Spitze) ist für beide Implantationsreihen bei einer Implantationsfluenz von 10^{11} cm^{-2} erreicht (Abb. 5.6(d)). Für höhere Fluenzen zeigt sich, unabhängig von der Art der Dotierung, eine Abnahme der THz-Signalstärke mit zunehmender Implantationsfluenz. Die höchste Implantationsfluenz von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ geht schließlich mit einem Zusammenbruch des THz-Signals einher (Abb. 5.6(b)).

5.3.2. Einfluss der Defektkonzentration auf die THz-Emission

Die Untersuchung der THz-Emission in Abhängigkeit der verwendeten Implantationsfluenz zeigt für beide verwendeten Anregungswellenlängen eine hohe Sensitivität gegenüber der eingebrachten Defektdichte, die im Gegensatz zur RBS und SE, auch im Bereich geringer Kristallschädigung sichtbar ist. Dies macht sie vergleichbar zur Messung der Photoreflektivität. Beide Untersuchungsmethoden reagieren vor allem auf die mit der Kristallschädigung verbundenen Änderungen elektrischer Parameter. Während die TP-Messungen das durch die Defekte bedingte veränderte Rekombinationsverhalten photogenerierter Ladungsträger abbilden, ist zu erwarten, dass die Amplitudenabhängigkeit der THz-Emission auch durch die Auswirkung der Defekte auf die Leitfähigkeit des implantierten Siliziums bestimmt wird.

Bei Silizium sowie III-V-Halbleitern wurde nach Ionenimplantation eine starke Zunahme des spezifischen Widerstandes beobachtet [223–227]. Die Minderung der Leitfähigkeit ist bedingt durch eine Kompensation der Ausgangsdotierung und der Abnahme der Ladungsträgermobilität. Vergleichbar zu den intrinsischen Defekten der Siliziumgrenzfläche besitzen viele der elektrisch aktiven Störstellen einen amphoteren Charakter und kompensieren die ursprüngliche Dotierung wodurch sie eine Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Bandmitte bewirken [227–230], wenn die Dichte der strahlungsinduzierten Defekte die anfängliche Dotierkonzentration übersteigt [228, 230]. Die verteilten, geladenen Punktdefekte können dabei in ihrer Wirkung vergleichbar zu ionisierten Störstellen betrachtet werden [231, 232].

Die mit der Defektakkumulation verbundene Ausbildung größerer ungeordneter Kristallbereiche und deren Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften des Materials wurde für Halbleiter nach Neutronenschädigung durch Gossick beschrieben [233]. Dabei wurde zunächst von sphärischen Clustern in der Größenordnung von 15-20 nm ausgegangen [233, 234]. Im Falle von Silizium können diese Bereiche als intrinsische Cluster innerhalb einer dotierten Matrix angesehen werden. Dementsprechend bildet sich im Übergangsbereich zum ungestörten Kristall eine Raumladungszone aus, sodass die Ladungsneutralität erhalten bleibt [233]. Solange die thermische Energie der Ladungsträger klein gegenüber der Tiefe des die Cluster umgebenden Potentialwalls ist, kann die Wirkung der Cluster auf die Leitfähigkeit vergleichbar zu einem isolierenden Hohlraum beschrieben werden [233]. Daher kann ein Effektivmedienansatz verwendet werden, um die Minderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllfaktors an Clustern zu beschreiben [234–236].

Experimentell resultieren die Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität in einer starken Abhängigkeit der resultierenden Widerstandsänderung von der Dotierkonzentration [227]. Dies ist exemplarisch in Abb. 5.7 für aus [227] entnommenen Daten zu Neon-Implantationen in unterschiedlich stark dotiertem n-Silizium dargestellt.

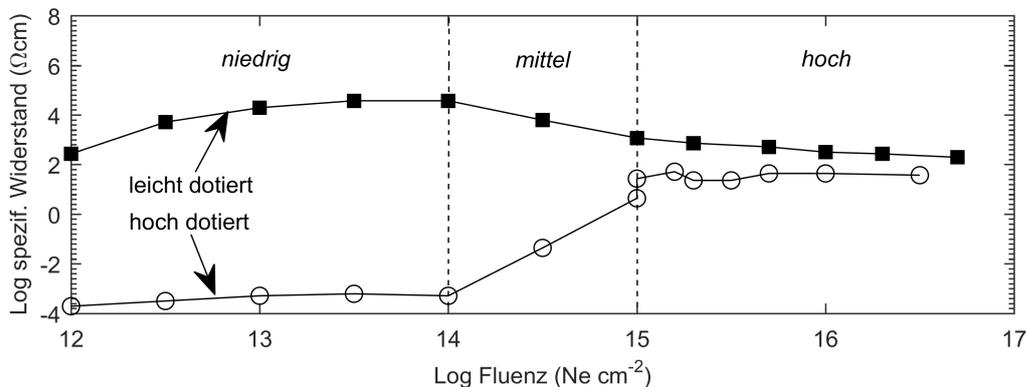


Abb. 5.7.: Auswirkung der Defektakkumulation auf den spezifischen Widerstand unterschiedlich stark dotierten n-Siliziums bei 300 K. Die Daten wurden aus Abb. 1 in [227] entnommen. Der Ausgangswiderstand der hoch dotierten Probe liegt in der Größenordnung von $10^{-4} \Omega\text{cm}$ [227]. Zum Ausgangswiderstand der niedrig dotierten Probe werden in [227] keine Angaben gemacht.

Während sich im Niedrigdosisbereich die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen unterscheidet, strebt sie im Hochdosisbereich einem von der Dotierung nahezu unabhängigen Sättigungswert zu. Im Niedrigdosisbereich sind die Defektdichten hoch genug um eine Kompensation der niedrig-dotierten Proben, jedoch nicht der hoch-dotierten Proben zu bewirken. Der Hochdosisbereich ist hingegen durch die Ausbildung einer amorphen Schicht gekennzeichnet. Die eigentliche Amorphisierung erfolgt im mittleren Dosisbereich, wo eine Sättigung der Defektdichten und ein struktureller Umbau des Gitters erfolgt [80, 227]. In

diesem Bereich erfolgt auch eine grundlegende Änderung der optischen Eigenschaften des Materials. Betrachtet man die Fluenzabhängigkeit der THz-Emission bei 800 nm zeigt sich zunächst ein vergleichbarer Verlauf zum spezifischen Widerstand der leicht dotierten Probe in Abb. 5.7. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die THz-Emission den Transport der photogenerierten Ladungsträger abbildet und damit durch das Zusammenspiel aus veränderter Ladungsträgerdynamik, spezifischem Widerstand und Optik der implantierten Proben entsteht.

Die beschriebene Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Bandmitte innerhalb des implantierten Bereiches hat die Ausbildung einer Verarmungsschicht im darunterliegenden, größtenteils ungeschädigten Siliziumkristall zur Folge. Dies ist schematisch in Abb. 5.8 dargestellt und wurde vergleichbar auch in [237] beschrieben. Bei einer Anregung mit 800 nm werden aufgrund der großen optischen Eindringtiefe nur etwa 1,5 % der Ladungsträger innerhalb des geschädigten Kristallbereiches erzeugt. Ein Großteil der Ladungsträger kann somit im elektrischen Feld der darunter liegenden durch die Implantation entstandenen Raumladungszone beschleunigt werden. Dies würde, wie in Abb. 5.5(a) beobachtet wurde, zu einer entgegengesetzten Polarität der THz-Signale führen.

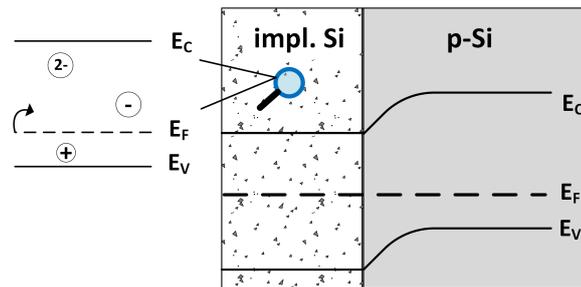


Abb. 5.8.: Ausbildung einer Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen implantiertem und nichtimplantiertem Silizium. Punktdefekte führen im implantierten Silizium zu einem Shift des Fermi-niveaus in Richtung Bandmitte und damit zur Ausbildung einer Raumladungszone im ungeschädigten Kristallbereich.

Aufgrund fehlender Kenntnisse zur genauen Höhe der Konzentration elektrisch aktiver Defekte der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben kann jedoch keine Aussage gemacht werden bei welcher Fluenz mit einem Pinnen des Fermi-niveaus im implantierten Bereich zu rechnen ist. Die von Müller unter vergleichbaren Implantationsparametern durchgeführten Untersuchungen des spezifischen Widerstandes in unterschiedlich stark dotiertem Silizium (s. [227] bzw. Abb.5.7) zeigen das Auftreten von nahezu intrinsischen Widerstandswerten in der Größenordnung von $10^4 \Omega\text{cm}$ im Falle leicht dotierter Proben bereits bei Ne-Dosen von $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Dies legt für die im Vergleich zum Neon höhere Ionenmasse von Argon nahe, dass für eine Kompensation der Ausgangsdotierung im Falle der hier verwendeten Dotierkonzentrationen ebenfalls Fluenzen im Bereich von maximal

$10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ausreichen sollten. Es ist daher anzunehmen dass eine Kompensation der Ausgangsdotierung auf jeden Fall in einem Fluenzbereich unterhalb von 10^{13} cm^{-2} stattfindet. Darauf deutet auch die in Abb. 5.5(d) beobachtete Umpolung des THz-Signals im Falle des p-dotierten Siliziums ab Fluenzen von $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ hin. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Fermi-Level-Pinning-Mechanismus allein nicht für das in Abb. 5.5(c) beobachtete Anstiegs- und Sättigungsverhalten der THz-Amplitude für Fluenzen bis 10^{13} cm^{-2} verantwortlich ist, sondern dass auch die veränderte Ladungsträgerdynamik und ihre Auswirkung auf die Abschirmung des Grenzflächenpotenzials sowie die Rekombination der Ladungsträger die Amplitude der THz-Signale mitbestimmen [238].

Für Fluenzen oberhalb von 10^{13} cm^{-2} muss zusätzlich mit einer deutlichen Änderung der optischen Konstanten innerhalb der implantierten Schicht gerechnet werden [221]. Die Amorphisierung führt zu einer erhöhten Absorption im implantierten Bereich und ist mit einer starken Abnahme der THz-Emission verbunden (s. Abb. 5.5(c)). Die optischen Konstanten von amorphem Silizium variieren je nach Herstellungsart sehr stark [239, 240]. Insbesondere hängen die optischen Konstanten von durch Ionenimplantation erzeugten amorphen Silizium stark von dessen thermodynamischen Zustand ab [240, 241]. So haben optische Untersuchungen gezeigt, dass der Übergang von relaxiertem zu nicht relaxiertem amorphem Silizium bei 800 nm mit einem Anstieg des Brechungsindex von $n \approx 4,1$ auf 4,4 und des Absorptionskoeffizienten $k \approx 0,05$ bzw. $\alpha \approx 7,85 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ auf $k \approx 0,35$ bzw. $\alpha = 5,5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ verbunden ist [240, 241]. Die starke Abnahme der THz-Emission für Fluenzen oberhalb von 10^{14} cm^{-2} ist daher auf die erhöhte Absorption der einfallenden Photonen innerhalb der amorphen, unrelaxierten Oberflächenschicht zurückzuführen. Der erhöhte Anteil der in dieser Schicht generierten Ladungsträger kann somit nicht mehr zum Stromtransport innerhalb der darunterliegenden Raumladungszone beitragen [221].

Auch die THz-Emission bei einer Anregung mit 400 nm wird vordergründig durch die veränderte Ladungsträgerdynamik nach der Implantation dominiert werden. Die Untersuchungen ungeschädigten Siliziums weisen auf einen starken Beitrag des Dember-Effektes bei Anregung mit 400 nm hin (s. Anhang F). Dies gilt umso mehr im Falle der implantierten Proben. Für eine Anregung mit 400 nm werden nahezu alle erzeugten Ladungsträger innerhalb des implantierten Bereiches generiert und das in Abb. 5.4 beobachtete Abklingen der Photoleitfähigkeit mit Zeitkonstanten im ps-Bereich sollte den Einfluss von Akkumulationseffekten durch die Repetitionsrate des Lasersystems mindern und somit eine näherungsweise Beschreibung als Einzelpulsexperiment ermöglichen. In diesem Fall zeigt die Berechnung auf Basis des Drift-Diffusionsmodells, dass eine Dominanz des Dember-Effektes mindestens bis zu einer Dotierkonzentration von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu erwarten wäre (s. Anhang F). Damit ist bei den implantierten Proben in Verbindung mit der

durch die Ionenschädigung bedingten Kompensation der Ausgangsdotierung von einer Dominanz des Dembereffektes bei Anregung mit 400 nm auszugehen. Dies wird durch die experimentelle Beobachtung gestützt, dass bei keiner der Proben eine Änderung der Polarität der THz-Signale beobachtet wurde. Ein direkter Einfluss der defektbedingten verkürzten Zeitkonstanten der Photoleitfähigkeit auf die Amplitude der THz-Signale ist, entsprechend des Drude-Modells, vor allem für Implantationsfluenzen oberhalb von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zu erwarten, wenn die Zeitkonstanten den Wert von 5 ps unterschreiten [221]. Der Dember-Effekt wird jedoch auch durch die Hintergrundkonzentration und vor allem die Ladungsträgermobilität determiniert. In Abb. 5.9 ist die Auswirkung der durch die Implantation verminderten Ladungsträgerkonzentrationen sowie Driftmobilitäten auf den spezifischen Widerstand und den Beitrag des Dember-Effektes zur Stromdichte dargestellt. Für die Beschreibung der Dotierkonzentration und Mobilitäten der implantierten Proben in Abhängigkeit der Fluenz wurde dazu, in Übereinstimmung zu Ausführungen zur Defektakkumulation im Niedrigdosisbereich (s. z. Bsp. [207, 209]), zunächst vereinfachend angenommen, dass für Fluenzen unterhalb von 10^{13} cm^{-2} eine lineare Abnahme der Ladungsträgerkonzentration stattfindet, die in Anlehnung an [227] in einem spezifischen Widerstandswert von $10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ für eine Fluenz von 10^{13} cm^{-2} mündet. Weiterhin wurde im Schädigungsbereich bis 10^{12} cm^{-2} zunächst von isolierten Punktdefekten und vereinfachend von einer vernachlässigbaren Minderung der Ladungsträgermobilitäten ausgegangen. Diese Annahme stützt sich auf Messungen der Hall-Mobilität in dotiertem Silizium nach Elektronenbestrahlung, bei der vor allem isolierte Punktdefekte erzeugt werden und die nur einen geringen Einfluss der Bestrahlung auf die Mobilität unter Raumtemperatur zeigten [231]. Auch die Betrachtung des implantierten Siliziums als kompensierter Halbleiter lässt eine ähnliche Schlussfolgerung zu. Die Kompensation der Ausgangsdotierung durch die eingebrachten Defekte führt zu einer starken Minderung freier Ladungsträger bei gleichzeitiger Erhöhung ionisierter Störstellen. Die Berücksichtigung der veränderten Störstellen- und Ladungsträgerstreuung in der Modellierung der Mobilität bei kompensiertem Silizium zeigte bei Raumtemperatur nur eine geringe Minderung der Mobilität in Abhängigkeit des Kompensationsverhältnisses (etwa 11 % bei vollständiger Kompensation der Ausgangsdotierung bei Annahme einer Ausgangskonzentration an Akzeptoren von 10^{17} cm^{-3}) [242]. Auch Untersuchungen von unterschiedlich stark kompensiertem n-Germanium zeigten für Temperaturen $> 80 \text{ K}$ keine signifikante Abhängigkeit der Mobilität vom Kompensationsverhältnis [243], da in diesem Temperaturbereich die Mobilität vor allem durch die Streuung an akustischen und optischen Phononen bestimmt wird [243].

Es wurde hingegen angenommen, dass eine deutliche Änderung der Ladungsträgermobilität vor allem durch das Auftreten ungeordneter Kristallbereiche auftritt. Dementspre-

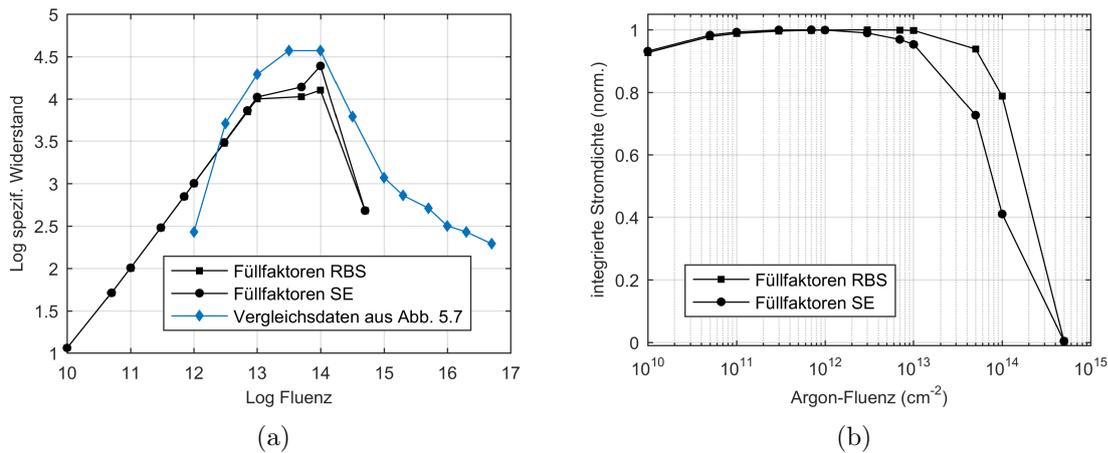


Abb. 5.9.: Fluenzabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und des durch den Dember-Effekt verursachten Stromdichteanteils unter Annahme unterschiedlicher Füllfaktoren für die Berechnung der Driftmobilitäten mittels Effektivmedienansatz. a) Berechneter spezifischer Widerstand im Vergleich zu den experimentellen Daten von [237] aus Abb. 5.7; b) Berechnete integrierte Stromdichte entsprechend Gl. 4.3. Die Werte für *a*-Si bei der höchsten Implantationsfluenz von $5 \cdot 10^{14}$ cm⁻² basieren auf Daten aus [244] für Ladungsträgerkonzentration und Mobilität sowie aus [241] zur Berechnung der optischen Eigenschaften.

chend wird zur Beschreibung der Mobilitätsänderung ein Effektivmedienansatz gewählt [236]³, bei dem in Übereinstimmung zu [233] ungeordnete Bereiche mit hohen Defektdichten als isolierender Hohlraum betrachtet werden. Der für diese Beschreibung notwendige Füllfaktor wurde aus den mittels des Gibbons-Modells angefitzten Daten der RBS- bzw. SE-Messung gewonnen (s. Abb. 5.3). Die so beschriebene Photostromdichte (Abb. 5.9(b)) zeigt zunächst, in Übereinstimmung zu den in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen und in Abb. 5.6(d) dargestellten experimentellen Beobachtungen, eine Zunahme im Fluenzbereich zwischen 10^{10} cm⁻² und 10^{11} cm⁻² und eine durch die Mobilitätsminderung hervorgerufene Abnahme für Fluenzen oberhalb von 10^{12} cm⁻². In Abb. 5.9(b) wird jedoch deutlich, dass die Abnahme stark durch die angenommenen Füllfaktoren und somit durch die Sensitivität der RBS und Ellipsometriemessungen gegenüber den eingebrachten Kristalldefekten bedingt ist. Die experimentell beobachtete deutlich stärkere Abnahme der THz-Emission im Fluenzbereich zwischen 10^{11} cm⁻² und 10^{13} cm⁻² legt somit nahe, dass der Einfluss der Defekte auf die Mobilitätsänderung in diesem Fluenzbereich unterschätzt wird. Um die genaue Auswirkung der durch die Implantation hervorgerufe-

³In [236] werden allerdings nur die Hall-Mobilitäten beschrieben. Es wurde daher vereinfachend ein konstanter Hall-Faktor von $r_H = 1$ [10, 245] angenommen, obwohl der Hall-Faktor durch die unterschiedlichen Streuprozesse und damit auch durch die Dotierkonzentration und Defekte determiniert wird [10, 246, 247] und somit auch eine Änderung des Hall-Faktors in Abhängigkeit der Implantationsdosis zu erwarten ist.

nen Änderungen auf die Ladungsträgerdichten und Mobilitäten und die damit verbundene Demberspannung abschätzen zu können, sollten nachfolgende Untersuchungen den Fokus auf die elektrische Charakterisierung (Hall-Messungen, spezifischer Widerstand) ausgewählter Einzeldosen legen. Dies erfordert jedoch eine entsprechende Auswahl des Untergrundssubstrates und eine Präparation der notwendigen Kontaktstellen.

Der amorphe Charakter der mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ implantierten Probe mündet schließlich in einem Zusammenbruch des THz-Signals. Bei amorphem Silizium ist, vergleichbar zu kristallinem Silizium, die Dichte an Defektzuständen innerhalb der Beweglichkeitslücke für die elektronische Qualität des Materials entscheidend [248]. Bei der Amorphisierung von Silizium mittels Ionenimplantation entstehen sehr hohe Defektdichten innerhalb der Beweglichkeitslücke. Das so erhaltene a-Si ist praktisch undotierbar [249]. Die hohen Defektdichten führen zu einem defektgetragenen Ladungstransport (“hopping conductivity” [250, 251]), der mit einer starken Minderung der Diffusionskonstanten bzw. der Driftmobilitäten [252] und der Photoleitfähigkeit [251] verbunden ist und somit in einem Zusammenbruch des THz-Signals mündet⁴.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass für beide Wellenlängen eine Korrelation des THz-Signals mit der Defektdichte möglich ist, wobei sich im Rahmen der hier durchgeführten Experimente in erster Linie die Signalamplitude als geeigneter Indikator für die Defektdichte herausgestellt hat. Dabei konnte eine hohe Sensitivität der THz-Emission gegenüber geringen Defektdichten festgestellt werden. Klassische Verfahren wie die RBS und SE, die vor allem auf die durch die Ionenschädigung bedingten strukturellen Änderungen des Kristalls reagieren, erwiesen sich in diesem Bereich als unempfindlich. Da die THz-Emission vor allem auf die Änderungen der Transportparameter reagiert, ist sie in ihrer Sensitivität vergleichbar zur Messung der transienten Photoreflektivität.

Um mittels des Amplitudenverhaltens Rückschlüsse auf die Defektdichte zu ziehen, ist ein monotone Abhängigkeit wünschenswert. Hier besitzt eine Anregung mit 400 nm aufgrund des nahezu linearen Zusammenhangs zwischen Fluenz und THz-Signalamplitude im gesamten Schädigungsbereich einen Vorteil gegenüber einer Anregung mit 800 nm. Die Fluenzabhängigkeit der Signalamplitude bei 400 nm ist dabei vergleichbar zum Verhalten der Zeitkonstanten, die aus Photoreflektivitätsmessungen gewonnen wurden, wobei jedoch die Amorphisierung eindeutiger zu identifizieren ist. Jedoch dürfte, im Gegensatz zur TP-Untersuchung, der Eindeutigkeitsbereich für die in dieser Arbeit gewählten Implantationsbedingungen auf Fluenzen oberhalb von 10^{11} cm^{-2} beschränkt bleiben.

⁴Literaturwerte zur Driftmobilität in a-Si beziehen sich im Allgemeinen auf a-Si:H (s. z. Bsp. [253–255] und hängen stark von den Präparationsbedingungen ab, wobei insbesondere in jüngerer Zeit höhere Mobilitätswerte berichtet wurden [256]. Bei Raumtemperatur wurde beispielsweise in früheren Arbeiten die Elektronenmobilität zu $\mu_n = (2 - 5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Löchermobilität zu $\mu_p = (5 - 6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben [257].

Durch die Verwendung unterschiedlicher Anregungswellenlängen konnte jedoch der mit der entsprechenden THz-Emission verbundene unterschiedliche Informationsgehalt demonstriert werden. Während eine Anregung mit 400 nm vor allem die Minderung der Transportparameter wie Mobilität und Lebensdauer abbildet, reflektiert die Emission unter Anregung mit 800 nm auch die Änderung des Fermi-niveaus im implantierten Bereich durch eine Abbildung des Ladungstransportes in der sich unterhalb des geschädigten Kristallbereiches formierenden Raumladungszone. Die sich dabei ergebende Amplitudenabhängigkeit der THz-Emission lässt zwar keine eindeutigen Rückschlüsse auf die resultierende Defektdichte im gesamten Schädigungsbereich zu, sie kann jedoch für die Identifikation von Strahlenschäden im Niedrigdosisbereich herangezogen werden. Dies konnte auch anhand weiterer Niedrigdosisimplantationen unter Verwendung von Helium gezeigt werden und macht sie besonders für Strahlenschädigung durch leichte Ionen oder gar Elektronen interessant bei denen verdünnte Stoßkaskaden vordergründig zur Ausbildung isolierter Punktdefekte führen. Ob jedoch durch die in dieser Arbeit verwendeten Anregungswellenlängen auch eine Charakterisierung vergrabener Schichten, wie sie beispielsweise nach hochenergetischen Strahlenschäden entstehen, möglich ist, muss durch weiterführende Implantationsversuche gezeigt werden. Die Empfindlichkeit bei einer Anregung mit 800 nm gegenüber der Änderung von Potentialbarrieren kann auch genutzt werden, um den Einfluss besonders oberflächennaher Strahlenschäden abzubilden, die beispielsweise bei Nutzung niederenergetischer Ionenstrahlung (< 1 keV) zur Oberflächenreinigung entstehen. Dies konnte bereits bei der Detektion von Strahlenschäden nach niederenergetischer Ionenstrahlung zur Grenzflächenmodifikation bei der Prozessierung von SIS-Solarzellen⁵ demonstriert werden [238]. Da aber für diese Anwendungen ebenfalls die Sensitivität der THz-Emission gegenüber Änderungen des Oberflächenpotenzials bei gleichzeitig veränderter Ladungsträgerdynamik entscheidend ist, sollten auch hier weiterführende Untersuchungen den Fokus auf eine bessere Trennung des Einflusses von Feldeffekt und Ladungsträgerdynamik legen. Daher ist auch hier im Rahmen weiterführender Untersuchungen eine detaillierte elektrische Charakterisierung in Kombination mit Untersuchungen zum Einfluss der Repetitionsrate des Lasersystems sowie eine ausführliche theoretische Beschreibung des Ladungsträgertransportes notwendig, um die bislang erhaltenen Ergebnisse eindeutig bestätigen zu können.

⁵Die Abkürzung steht für engl. Semiconductor-Insulator-Semiconductor, s. bspw. [258].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Kontaktfreien, optisch basierten Untersuchungsmethoden kommt bei der Charakterisierung von Halbleitern eine wichtige Rolle zu. Der THz-Spektralbereich besitzt vielfältige Applikationsmöglichkeiten im Bereich der nicht-invasiven Materialanalyse. Insbesondere eine Analyse der THz-Emission photoangeregter Halbleiter ermöglicht es den Ladungstransport an Halbleitergrenzflächen abzubilden. Dies macht sie, im Gegensatz zu anderen Varianten der THz-Spektroskopie, besonders empfindlich gegenüber Änderungen der Feldstruktur an Halbleitergrenzflächen. Dennoch beschränkt sich ein Großteil der bisherigen Untersuchungen auf III-V-Halbleiter.

Silizium hingegen zählt nach wie vor zu den wichtigsten Materialien der Halbleiterindustrie. Da Silizium jedoch als indirekter Halbleiter mit großer Bandlücke vergleichsweise geringe Konversionseffizienzen für THz-Strahlung besitzt, existieren bislang kaum grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von THz-Strahlung an unkontaktierten Siliziumgrenzflächen. In der vorliegenden Arbeit wurden daher erstmalig systematische Untersuchungen zur THz-Emission in Silizium präsentiert. Der Fokus lag dabei vor allem auf der Sensitivität der THz-Emission gegenüber Grenzflächen- und Kristalldefekten. Durch die zusätzliche Verwendung etablierter Verfahren der Halbleitercharakterisierung konnte im Rahmen dieser Arbeit ein grundlegendes Verständnis über das Zusammenspiel aus Anregungsbedingungen, Grenzflächenbeschaffenheit und der damit verbundenen Erzeugung von THz-Strahlung in Silizium aufgebaut werden.

Die unkontaktierte Siliziumoberfläche stellt im Allgemeinen eine Si/SiO₂-Grenzfläche dar, deren Grenzflächen- und Oxidladungen durch eine entsprechende Grenzflächenpräparation determiniert werden. In dieser Arbeit wurden Berechnungen auf Basis des Drift-Diffusionsmodells durchgeführt, um den Anteil des Oberflächenfeldes und des Dember-Effektes an der THz-Emission in Silizium unter einer Anregung mit 800 nm abschätzen zu können. Diese Berechnungen ergaben, dass sich Silizium unter einer Anregung mit 800 nm wie ein reiner Oberflächenfeldemitter verhält. Eine Detektion der aus unterschiedlichen Grenzflächenpräparationen resultierenden Oberflächenpotentiale sollte somit möglich sein. Um das Zusammenspiel aus Dembereffekt und Oberflächenfeld in Abhängigkeit der Höhe des Oberflächenpotentials auch experimentell zu untersuchen, wurden unterschiedlich hoch p- und n-dotierte Wafer mit spezifischen Widerständen im Bereich von

3000 Ωcm bis 0,01 Ωcm vermessen. Erstmals wurde in dieser Arbeit auch die Auswirkung einer gezielten Modifikation des Oberflächenpotentials auf die THz-Emission untersucht. Dies erfolgte durch verschiedene nasschemische Präparationsschritte und einer Charakterisierung der entsprechenden Grenzflächeneigenschaften durch Messungen der Oberflächenphotospannung. Diese Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit dem HZB in Berlin. Die experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Grenzflächenpräparation haben gezeigt, dass die THz-Emission empfindlich gegenüber der Konditionierung der Si/SiO₂-Grenzfläche reagiert. Die vergleichende Charakterisierung mittels Oberflächenphotospannung ergab jedoch, dass die THz-Signale nur bedingt die Richtung der Ausgangsbandverbiegung wiedergeben und dadurch quantitative Aussagen zur Höhe des Oberflächenpotentials derzeit nicht möglich sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Untersuchung p-dotierten Siliziums mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen gemacht. Dort zeigte sich ebenfalls, dass die THz-Emission, im Gegensatz zur theoretischen Beschreibung und experimentellen Ergebnissen an kontaktierten Grenzflächen, für Dotierkonzentrationen unterhalb von 10^{16} cm^{-3} nicht die Richtung der Ausgangsbandverbiegung der Si/SiO₂-Grenzfläche wiedergibt. Die Ursache für dieses Verhalten wird derzeit vordergründig in der im Vergleich zur Lebensdauer im Silizium hohen Repetitionsrate des Lasersystems vermutet, die zur Erzeugung einer stationären Hintergrunddicke photogenerierter Ladungsträger führt. In dieser Modellvorstellung bildet das THz-Signal den Transport in dem durch diese akkumulierte Ladungsträgerdichte erzeugten Nichtgleichgewichtspotential ab, das sich stark vom Ausgangszustand der Grenzfläche unterscheiden kann. Durch die vergleichenden Untersuchungen der Oberflächenphotospannung konnte gezeigt werden, dass den an den Grenzflächen vorhandenen Defektdichten und Oxidladungen bei der Ausbildung dieses Nichtgleichgewichtszustandes eine große Bedeutung zukommt. Das Zusammenspiel aus experimentellen Anregungsbedingungen und Grenzflächendefekten konnte jedoch noch nicht abschließend geklärt werden. Es wird aber künftig die Anwendung der THz-Emission zur Charakterisierung von realen Siliziumgrenzflächen vor größere Herausforderungen als bei der Untersuchung von III-V-Halbleitern stellen. Die nachfolgenden Untersuchungen sollten sich daher zunächst darauf konzentrieren, den Einfluss der Repetitionsrate näher zu untersuchen. Dabei ist der Grenzflächenpräparation generell eine größere Bedeutung beizumessen, um den Einfluss der Grenzflächenzustände vom Einfluss der Oxidladungen zu separieren.

Neueste Untersuchungen an Silizium mit dicken Oxidschichten konnten demonstrieren, dass die Höhe der Oxidladungen durch Ihre Auswirkung auf die Bandverbiegung prinzipiell detektierbar ist [259]. Damit sollte auch in Zukunft eine Identifikation unterschiedlich oxidiert oder passivierter Grenzflächen möglich sein.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit analysiert, ob die THz-Emission an Halbleiter-

grenzflächen genutzt werden kann, um Aussagen zur Konzentration von Kristalldefekten zu ermöglichen. Dafür wurden mittels Ionenimplantation gezielt Kristallschädigungen bis zur Amorphisierung eingebracht und die Defektakkumulation mittels THz-Emission, RBS und Photoreflektivitätsmessungen untersucht. Erstmals konnte gezeigt werden, dass die Emission der THz-Strahlung direkt mit der Defektdichte korreliert werden kann. Unter langwelliger Anregung mit 800 nm bildet die THz-Emission vor allem die Änderung des Fermi-niveaus im implantierten Kristallbereich ab, während unter kurzwelliger Anregung mit 400 nm die Veränderungen in den Transportparametern wie Mobilität und Lebensdauer entscheidend sind. Durch die Empfindlichkeit der THz-Emission gegenüber Änderungen dieser Transportparameter besitzt sie eine vergleichbare Sensitivität wie die Photoreflektivitätsmessungen und kann damit für eine Identifikation von Punktdefekten herangezogen werden, die durch klassisch strukturelle Verfahren wie beispielsweise die RBS nicht detektierbar sind. Generell gilt es auch dabei in weiterführenden Experimenten durch eine elektrische Charakterisierung und eine detaillierte theoretische Beschreibung des Ladungsträgertransportes die Sensitivität der THz-Emission gegenüber einer Änderung des Oberflächenpotenzials von dynamischen Einflüssen wie Abschirmungsprozessen und verkürzten Lebensdauern zu trennen.

Insgesamt zeigen die in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen, dass die THz-Emission als Charakterisierungsmethode für Halbleitergrenzflächen auch für Silizium in Betracht gezogen werden kann, wenn die durch die Verwendung der typischen MHz-Lasersysteme zu erwartenden Probleme bei der Untersuchung unkontaktierter Siliziumgrenzflächen zukünftig genauer adressiert werden können. Die THz-Emission vereint prinzipiell alle Vorteile eines optisch basierten Messverfahrens. Neben der berührungslosen Messung sind dies vor allem das Potential einer orts aufgelösten Detektion der THz-Strahlung durch Verwendung entsprechender Positioniersysteme, die Variabilität in der lokalen Auflösung durch eine Anpassung der Anregungsgröße und vor allem die Möglichkeit über eine Variation der Anregungsbedingungen wie Wellenlänge und Intensität zusätzliche Informationen zu generieren. Damit diese Vorteile zukünftig auch für eine Analyse siliziumbasierter Bauelemente und den entsprechenden Oxid-Silizium-Grenzflächen genutzt werden können, sollte das Zusammenspiel aus Feldeffekt und Ladungsträgerdynamik in seiner Auswirkung auf die THz-Emission quantitativ erfasst und vor allem über einen Vergleich mit etablierten Verfahren der Halbleitercharakterisierung bestätigt werden.

A. Eigenschaften typischer THz-Emitter

In Tab. A.1 sind Kenngrößen der Bandstruktur und typische Transportparameter von InAs und GaAs im Vergleich zu Silizium dargestellt.

| Halbleiter | InAs | GaAs | Si |
|---|---|---|--|
| Bandstruktur | | | |
| Bandlücke 300 K (eV) | direkt: 0,35 | direkt: 1,42 | indirekt: 1,12 |
| E_{Γ} (eV) | 0,35 | 1,42 | 3,4 |
| E_L (eV) | 1,08 | 1,71 | 2 |
| E_X (eV) | 1,37 | 1,9 | 1,2 |
| Elektronenmasse | $0,023m_0$ ($\Gamma - Tal$) | $0,063m_0$ ($\Gamma - Tal$) | $0,26m_0$ (s. Anhang C) |
| Löchermasse | $m_{lp} = 0,026m_0$ $m_{hp} = 0,41m_0$ | $m_{lp} = 0,082m_0$ $m_{hp} = 0,51m_0$ | $m_{lp} = 0,16m_0$ $m_{hp} = 0,49m_0$ |
| Elektronenmobilität (cm ² /Vs) | 33000 | 8000 | 1450 |
| Löchermobilität (cm ² /Vs) | 460 | 400 | 500 |
| Optische Anregung (800 nm) | | | |
| Brechungsindex | 3,73 | 3,68 | 3,69 |
| Eindringtiefe (μm) | 0,142 | 0,743 | 9,73 |
| Überschussenergie | 1,2 | 0,13 | 0,43 |
| Elektronentemperatur | 8582 | 887 | 1954 |
| Löchertemperatur | 702 | 119 | 1373 |

Tab. A.1.: *Eigenschaften typischer THz-Emitter im Vergleich zu Silizium.*

In Tab. A.1 bezeichnen m_{lp} die effektive Masse leichter und m_{hp} die effektive Masse schwerer Löcher und m_0 die freie Elektronenmasse. Die Daten zur Bandstruktur und den effektiven Massen sind [155, 156, 260] entnommen. Die Angaben zu den Driftmobilitäten stammen aus [6]. Die optischen Konstanten wurden [95, 204, 261] entnommen. Die Berechnung der aus der Überschussenergie folgenden Elektronen- und Lochtemperaturen wird in Anhang C beschrieben.

B. Elektrische Charakterisierung der verwendeten Siliziumwafer

Die p- und n-dotierten einkristallinen Siliziumwafer wurden von der Siegert Consulting GmbH bezogen. Die entsprechenden Wafereigenschaften sind in Tabelle B.1 aufgelistet. Als Abkürzungen werden verwendet:

CZ - Czochalski-Silizium

FZ - Floatzone-Silizium

DSP - Double side polished

SSP - Single side polished

Um die vom Hersteller angegebenen Widerstandsbereiche abzugleichen, wurden die Wafer mittels Vier-Spitzen- und Van-der-Pauw-Methode charakterisiert. Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Grundlagen dieser Methoden findet sich bspw. in [10]. Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes mittels 4-Spitzenmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messplatz am IAP aufgebaut [157]. Für die Realisierung des Messplatzes wurde ein Messkopf mit einem Spitzenabstand von $s = 1,0160$ mm (co. Lucas Labs, USA) verwendet. Der Grundaufbau sowie die Positioniereinheit für Probe und Messkopf wurde mit optomechanischen Komponenten der Firma Thorlabs realisiert. Zur Gewährleistung eines konstanten Anpressdruckes des Messkopfes gegen die Probe wurde eine Waage (co. Kern, UK) verwendet. Die für die Auswertung notwendigen I-U-Kennlinien wurden mittels eines Keithley Sourcemeters 2401 und einem Labview-Programm aufgenommen. Aus den I-U-Kennlinien wurde der Widerstand R mittels linearer Regression bestimmt. Der spezifische Widerstand ρ der Probe wurde daraus durch Multiplikation mit der Dicke der Probe d und einem geometriebedingten Korrekturfaktor C erhalten [10, 157]:

$$\rho = C \cdot R \cdot d \tag{B.1}$$

Die relative Unsicherheit der mittels der 4-Spitzenmethode ermittelten spezifischen Wi-

derstände ergab sich vordergründig auf Basis von Reproduzierbarkeitsmessungen zu 10 % [157].

Die Van-der-Pauw-Methode wurde genutzt, um die Messungen der 4-Spitzenmethode zu überprüfen. Für die experimentelle Realisierung wurden die Proben auf speziell angefertigten Leiterplatten aufgebracht und ohmsche Kontakte mittels eines InGa-Eutektikums präpariert. Die Messwertaufnahme erfolgte analog zur 4-Spitzenmethode [157]. Die Bestimmung des Widerstandes erfolgte durch arithmetische Mittelung der aus den verschiedenen Messkonfigurationen ermittelten Widerstände und numerischer Lösung des von Van-der-Pauw beschriebenen mathematischen Zusammenhangs zwischen gemessenen Widerstand und Schichtwiderstand [157, 262]. Aus einer Größtfehlerabschätzung wurde eine relative Unsicherheit von 1-2 % ermittelt [157]. Diese Abschätzung vernachlässigt zusätzliche Fehlereinflüsse, bedingt durch die Größe und Geometrie der aufgebrachten Kontakte. Die mittels 4-Spitzen und Van-der-Pauw-Methode ermittelten spezifischen Widerstände sind in Tab. B.2 aufgeführt. Die dritte Spalte enthält die mittels [6]:

$$n = \frac{1}{q\rho\mu} \quad (\text{B.2})$$

berechneten Ladungsträgerkonzentrationen. In Gl. B.2 bezeichnet ρ die mittels 4-Spitzenmethode ermittelten spezifischen Widerstände und q die Elementarladung. Die für die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration notwendigen Mobilitäten wurden mittels des von Thurber et. al ermittelten empirischen Zusammenhangs zwischen spezifischem Widerstand und Ladungsträgermobilität bestimmt [158, 159]. Für die Löchermobilität wurde:

$$\mu_p = A \cdot \exp(-\rho/\rho_c) + \frac{\mu_{max}}{1 + \left(\frac{\rho}{\rho_{ref}}\right)^\alpha} \quad (\text{B.3})$$

genutzt [158]. In Gl. B.3 sind die Fitparameter $A = 52,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho_c = 0,00409 \text{ }\Omega\text{cm}$, $\mu_{max} = 482,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho_{ref} = 0,0825 \text{ }\Omega\text{cm}$ und $\alpha = -0,811$ für eine Temperatur von 23°C . Für eine Berechnung der Löchermobilitäten μ_p in Abhängigkeit der Lochkonzentration p ergibt sich:

$$\mu_p = A \cdot \exp(-p_c/p) + \frac{\mu_{max}}{1 + \left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^\alpha} \quad (\text{B.4})$$

wobei die Parameter $A = 45,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $p_c = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_{max} = 486,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $p_{ref} = 2,11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $\alpha = 0,718$, ebenfalls für eine Temperatur von 23°C , angegeben sind [158].

Für die Elektronenmobilität wird der Zusammenhang:

$$\log_{10} \left(\frac{\mu_e}{\mu_0} \right) = \frac{A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3}{1 + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3}, \quad (\text{B.5})$$

verwendet [158]. Dabei beschreiben μ_e die Elektronenmobilität und $\mu_0 = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Fitparameter ergeben sich zu $A_0 = 3,1122$, $A_1 = 3,3347$, $A_2 = 1,2610$, $A_3 = 0,15701$ und $B_1 = 1,0463$, $B_2 = 0,39941$, $B_3 = 0,049746$, ebenfalls für 23°C [158]. Die Variable x ergibt sich zu $x = \log_{10}(\rho/\rho_0)$ mit $\rho_0 = 1 \Omega\text{cm}$. Gl. B.5 kann ebenfalls genutzt werden, wenn die Mobilität in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden soll. Dabei ergibt sich dann allerdings die Variable zu $x = \log_{10}(n/n_0)$ mit $n_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die übrigen Fitparameter ergeben sich zu $A_0 = 3,0746$, $A_1 = -2,2679$, $A_2 = 0,62998$, $A_3 = -0,061285$ und $B_1 = -0,70017$, $B_2 = 0,19839$, $B_3 = -0,020150$ für $T=23^\circ\text{C}$ [158]. Weiterhin gilt $\mu_0 = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tab. B.1.: *Mechanisch-physikalische Parameter der unterschiedlich dotierten Siliziumwafer*

| Leitungstyp/Dotand | ρ (Ωcm) | Kristallorientierung | Dicke (μm) | Durchmesser (mm) | Ziehverfahren | Politur |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|---------------|---------|
| p-Dotierung | | | | | | |
| p/B | 10-20 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | CZ | SSP |
| p/B | 5-10 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | CZ | SSP |
| p/B | 1-3 | < 100 > | 381 \pm 25 | 76,2 \pm 0,3 | CZ | DSP |
| p/B | 1-3 | < 111 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | CZ | SSP |
| p/B | 0,5-1 | < 100 > | 250 \pm 10 | 100 \pm 0,3 | CZ | SSP |
| p/B | 0,2-0,4 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,5 | CZ | SSP |
| p/B | 0,01-0,02 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,5 | CZ | SSP |
| n-Dotierung | | | | | | |
| n/Ph | > 3000 | < 100 > | 525 \pm 25 | 100 \pm 0,5 | FZ | SSP |
| n/Ph | 10-20 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,5 | CZ | SSP |
| n/Ph | 1-5 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | CZ | SSP |
| n/Ph | 1-5 | < 111 > | 280 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | FZ | DSP |
| n/Ph | 1-3 | < 100 > | 381 \pm 25 | 76,2 \pm 0,3 | CZ | DSP |
| n/Ph | 0,1-1 | < 100 > | 525 \pm 20 | 100 \pm 0,3 | FZ | SSP |
| n/Sb | 0,008-0,02 | < 100 > | 525 \pm 25 | 100 \pm 0,5 | CZ | SSP |

Tab. B.2.: Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der unterschiedlich dotierten Siliziumwafer

| ρ (Ωcm) Hersteller | ρ (Ωcm) 4-Spitzen | n/p (cm^{-3}) Thurber | μ (cm^2/Vs) Thurber | ρ (Ωcm) Van-der-Pauw |
|--|---|-------------------------------------|--|--|
| p-Silizium | | | | |
| 10-20 | 12 ± 1 | $1,1 \cdot 10^{15}$ | 474 | $14,5 \pm 0,1$ |
| 5-10 | $5,8 \pm 0,6$ | $2,3 \cdot 10^{15}$ | 468 | $6,21 \pm 0,06$ |
| 1-3 | $1,5 \pm 0,2$ | $9,4 \cdot 10^{15}$ | 441 | $1,59 \pm 0,02$ |
| 0,5-1 | $0,88 \pm 0,09$ | $1,7 \cdot 10^{16}$ | 421 | $0,97 \pm 0,02$ |
| 0,2-0,4 | $0,25 \pm 0,02$ | $7,3 \cdot 10^{16}$ | 343 | $0,277 \pm 0,003$ |
| 0,01-0,02 | $0,012 \pm 0,001$ | $6 \cdot 10^{18}$ | 86 | $0,0147 \pm 0,0003$ |
| n-Silizium | | | | |
| >3000 | 3700 ± 400 | $1,2 \cdot 10^{12}$ | 1454 | 3600 ± 100 |
| 10-20 | 11 ± 1 | $4 \cdot 10^{14}$ | 1420 | $12,4 \pm 0,1$ |
| 1-5 | $4,4 \pm 0,4$ | 10^{15} | 1392 | $4,84 \pm 0,05$ |
| 1-3 | $3,2 \pm 0,3$ | $1,4 \cdot 10^{15}$ | 1378 | $3,29 \pm 0,05$ |
| 0,1-1 | $0,51 \pm 0,05$ | 10^{16} | 1210 | $0,559 \pm 0,005$ |
| 0,008-0,02 | $0,010 \pm 0,001$ | $4,4 \cdot 10^{18}$ | 143 | $0,0127 \pm 0,0003$ |

C. Modell zur Beschreibung der THz-Emission von Silizium

Das in Kapitel 4.1 verwendete Modell zur Beschreibung der Abhängigkeit der THz-Emission von der Dotierkonzentration basiert auf einer analytischen Näherung des Drift-Diffusion-Modells (Abschnitt 2.3, Gl. 2.8 und Gl. 2.9), das von Ascázubi et. al zur Modellierung der Abhängigkeit der THz-Emission von der Ladungsträgerkonzentration in GaSb verwendet wurde [114, 115]. Die hier dargestellte Herleitung basiert auf den Ausführungen in [115].

Grundlage der Betrachtung ist die Abstrahlung eines elektromagnetischen Dipols im Vakuum. Die Maxwell-Gleichungen erlauben die Beschreibung der elektrischen und magnetischen Feldstärke durch das Vektorpotential \mathbf{A} bzw. das skalare Potential ϕ [91]:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \dot{\mathbf{A}}. \quad (\text{C.2})$$

Die Lorentz-Eichung führt auf zwei inhomogene Wellengleichungen zur Bestimmung des skalaren und Vektorpotentials [91]. Die Lösung dieser inhomogenen Wellengleichungen mithilfe der Methode der Greenschen Funktion führt auf die retardierten Potentiale in Lorentz-Eichung, die für kleine Ausdehnungen der Quellverteilung r' gegenüber dem Beobachtungspunkt r ($r'/r < 1$) in Potenzen von r'/r entwickelt werden können [91]. Ist die Ausdehnung der Quellverteilung klein gegenüber der Wellenlänge der abgestrahlten Welle genügt es in der Multipolentwicklung nur den ersten Term zu berücksichtigen [91]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \int d^3r' \mathbf{j}\left(\mathbf{r}', t - \frac{r}{c}\right), \quad (\text{C.3})$$

wobei μ_0 die Permeabilität des Vakuums beschreibt. Unter Nutzung der Identität und Kontinuitätsgleichung:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} = \mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.4})$$

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (\text{C.5})$$

ergibt sich für die Stromdichte:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} + \mathbf{r} \dot{\rho}. \quad (\text{C.6})$$

Unter der Voraussetzung einer inselförmigen Stromverteilung gibt der erste Summand unter Anwendung des Gaußschen Satzes zu einem verschwindenden Oberflächenintegral Anlass. Der zweite Term stellt letztlich die zeitliche Ableitung des elektrischen Dipolmoments $\mathbf{d} = \int d^3r' \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}', t - r/c)$ dar, sodass aus Gl. C.3:

$$\int d^3r' \mathbf{j}(\mathbf{r}', t - \frac{r}{c}) = \dot{\mathbf{d}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad (\text{C.7})$$

folgt. Somit ist in Dipolnäherung der relevante Beitrag zum Vektorpotential durch:

$$\mathbf{A}_d(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \dot{\mathbf{d}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad (\text{C.8})$$

gegeben. Der Dipolterm der Multipolentwicklung des skalaren Potentials führt auf [91]:

$$\phi_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r^3} \mathbf{r} \cdot \mathbf{d} \left(t - \frac{r}{c} \right) + \frac{1}{cr^2} \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{d}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \right]. \quad (\text{C.9})$$

Das elektrische Feld der Dipolstrahlung ergibt sich dann unter Nutzung von Gl. C.2, Gl. C.8 und Gl. C.9. Daraus folgt für das mit $1/r$ abklingende Fernfeld [91]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \left[\mathbf{r} \times \left(\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{d}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \right) \right], \quad (\text{C.10})$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnen. Der Faktor $\ddot{\mathbf{d}}$ beschreibt die zweite Ableitung des Dipolmomentes. Das Umschreiben des Vektorproduktes aus Gl. C.10 ergibt:

$$\mathbf{r} \times \left(\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{d}} \right) = (\mathbf{r} \cdot \ddot{\mathbf{d}}) \mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) \ddot{\mathbf{d}}. \quad (\text{C.11})$$

Unter der Annahme eines in z-Achse orientierten Dipolmomentes $\ddot{\mathbf{d}} = \ddot{d} \cdot \mathbf{e}_z$ ergibt sich

das Dipolmoment in Kugelkoordinaten zu:

$$\ddot{\mathbf{d}} = -\ddot{d} \sin \theta \cdot \mathbf{e}_\theta + \ddot{d} \cos \theta \cdot \mathbf{e}_r. \quad (\text{C.12})$$

Einsetzen in Gl. C.11 ergibt:

$$\left[r \mathbf{e}_r \cdot (-\ddot{d} \sin \theta \mathbf{e}_\theta + \ddot{d} \cos \theta \mathbf{e}_r) \right] \cdot \mathbf{r} - r^2 \cdot (-\ddot{d} \sin \theta \mathbf{e}_\theta + \ddot{d} \cos \theta \mathbf{e}_r). \quad (\text{C.13})$$

Ausmultiplizieren von Gl. C.13 führt auf:

$$r^2 \ddot{d} \sin \theta \mathbf{e}_\theta. \quad (\text{C.14})$$

Damit ergibt sich für das elektrische Feld in Kugelkoordinaten:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{r} \ddot{d} \sin \theta \cdot \mathbf{e}_\theta, \quad (\text{C.15})$$

woraus unter Berücksichtigung von Gl. C.7, in Übereinstimmung zu [25], schließlich folgt:

$$\boxed{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{r} \sin \theta \cdot \int d^3 r' \dot{j}_z \left(z', t - \frac{r}{c} \right) \right] \mathbf{e}_\theta.} \quad (\text{C.16})$$

Um das elektrische Fernfeld der Dipolabstrahlung zu erhalten muss das Integral der Stromdichte in Gl. C.16 gelöst werden. Dazu wird davon ausgegangen, dass die THz-Emission durch die Drift der photogenerierten Ladungsträger $\Delta n = \Delta p$ in einem elektrischen Feld E an der Halbleiteroberfläche verursacht wird, welches entweder durch die an der Halbleiteroberfläche befindliche Raumladungszone oder durch den Dember-Effekt verursacht wird, wobei zunächst vom Gültigkeitsbereich des ohmschen Gesetzes ausgegangen wird:

$$j_z(z, t) = q(\mu_n(t) + \mu_p(t)) \Delta n(z, t) \cdot E(z, t). \quad (\text{C.17})$$

In Gl. C.17 sind die Ladungsträgerdichten und Mobilitäten sowie die elektrische Feldstärke zunächst allgemein als zeit- und ortsabhängig angesetzt. Die Zeitabhängigkeit der Stromdichte wird durch die gaussförmige Erzeugung sowie Rekombinations- und Streuprozesse der Ladungsträger bestimmt (s. Abschnitt 2.1). Für die Berechnung des Integrals aus Gl. C.16 wird in Übereinstimmung zu [115] vereinfachend angenommen, dass der zeitliche Verlauf der Stromdichte dem Gaussprofil des anregenden Laserpulses mit der 1/e-Breite

$\tau = \frac{\tau_{FWHM}}{2\sqrt{\ln(2)}}$ folgt:

$$j_z(z, t) = j(z) \cdot j(t) = j(z) \cdot e^{-\left(\frac{t-r/c}{\tau}\right)^2}. \quad (\text{C.18})$$

Die Stromdichte lässt sich damit in einen zeit- und ortsabhängigen Anteil separieren. Die, im Vergleich zur optischen Anregung und Streuprozessen, langen Rekombinationsdauern im Silizium werden damit vernachlässigt. Weiterhin bleibt die Zeitabhängigkeit der Mobilität entsprechend des Drude-Modells in Gl. C.17 unberücksichtigt [99]. Die Zeitableitung von Gl. C.18 ergibt:

$$\frac{\partial j(t)}{\partial t} = -\frac{2}{\tau} \cdot \left(\frac{t}{\tau} - \frac{r}{\tau c}\right) e^{-\left(\frac{t-r/c}{\tau}\right)^2} \equiv K. \quad (\text{C.19})$$

Damit ergibt sich schließlich nach Einsetzen von Gl. C.19 in Gl. C.16 für das Fernfeld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{A \cdot \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \cdot K \cdot \int_0^{Bulk} j(z) dz \right] \mathbf{e}_\theta, \quad (\text{C.20})$$

worin A die Größe der Anregungsfläche beschreibt. Durch den Ansatz in Gl. C.18 werden die Drift- und Diffusionsbeiträge zur THz-Emission durch das räumliche Integral der Stromdichte in Gl. C.20 gegeben. Die Ortsabhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n = n_0 \cdot e^{-\alpha z}$ aus Gl. C.17 ist durch die tiefenabhängige Abnahme der Ladungsträgerdichte gemäß des Lambertschen Gesetzes gegeben, wobei n_0 die Überschussladungsträgerdichte für $z=0$ und α den Absorptionskoeffizienten von Silizium bei der entsprechenden Anregungswellenlänge beschreiben. Die Überschussladungsträgerdichte berechnet sich als Integral der gaußförmigen Anregung des Laserpulses zu:

$$n_0 = (1 - R) \cdot \frac{\alpha \cdot P_{mitt}}{E_{h\nu} \cdot f_{Rep} \cdot A}, \quad (\text{C.21})$$

wobei P_{mitt} die mittlere Anregungsleistung, A die Anregungsfläche, R die Reflexion der Siliziumoberfläche für p-Polarisation bei einem Einfallswinkel von 45° , $E_{h\nu}$ die Photonenenergie der Anregung und f_{Rep} die Repetitionsrate des Lasersystems beschreiben. Die Parameter ergeben sich aus den entsprechenden experimentellen Anregungsbedingungen. Die optischen Konstanten zur Berechnung der Reflexion und des Absorptionskoeffizienten wurden [204, 205] entnommen. Die Stromdichte $j_{OA}(z)$ auf Grund der Drift der photogenerierten Ladungsträger im Oberflächenfeld des Halbleiters ergibt sich dann unter Berücksichtigung von Gl. 2.12 zu:

$$j(z)_{OA} = \pm \frac{q^2(\mu_n + \mu_p)n_0 N_{D,A}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot [\exp(-\alpha z)(W - z)], \quad (\text{C.22})$$

wobei die Vorzeichen in Gl. C.22 jeweils die durch die Richtung des Oberflächenfeldes gegebenen Stromdichten beschreiben. Da der Beitrag des Oberflächenfeldes zur THz-Emission nur durch die innerhalb der Raumladungszone W generierten Ladungsträger erfolgen kann, ergibt sich durch Integration der Stromdichte gemäß Gl. C.20:

$$\boxed{\int_0^W j(z)_{OA} dz = \pm \frac{q^2(\mu_n + \mu_p)n_0 N_{D,A}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{1}{\alpha^2} [\alpha W + e^{-\alpha W} - 1]}. \quad (\text{C.23})$$

Die Ausdehnung der RLZ wird dabei unter Nutzung von Gl. 2.13 und Gl. 4.4 aus der Dotierkonzentration berechnet.

Für hohe elektrische Feldstärken ab etwa 10^4 V/cm wird der Geltungsbereich des Ohmschen Gesetzes verlassen und die Driftgeschwindigkeit im Silizium erreicht einen Sättigungswert von etwa $v_D = 10^7$ cm/s (bei 300 K) [6]. Diese Feldstärken werden entsprechend Gl. 2.12 ab Dotierkonzentrationen $> 5 \cdot 10^{15}$ cm $^{-3}$ erreicht, sodass anstelle des Integrals in Gl. C.23 geschrieben werden kann:

$$\boxed{\left| \int_0^W j(z)_{OA} dz \right| = 2qv_D n_0 \int_0^W (e^{-\alpha z} dz) = 2qv_D n_0 \frac{(1 - e^{-\alpha W})}{\alpha}}. \quad (\text{C.24})$$

Um den Beitrag des Dember-Effektes zur THz-Emission abzuschätzen, wird vom Flachbandfall ausgegangen. Die oberflächennahe Erzeugung der Ladungsträger führt zu einem Ladungsträgerdichtegradienten. Aufgrund des kleineren Diffusionskoeffizienten von Löchern gegenüber Elektronen bildet sich ein elektrisches Feld aus, welches zu einer verschwindenden Gesamtstromdichte führt:

$$j_{Ges} = qE[\mu_n n_b + \mu_p p_b + \Delta n(\mu_n + \mu_p)] + k_B \frac{\partial \Delta n}{\partial z} [\mu_n T_n - \mu_p T_p] = 0, \quad (\text{C.25})$$

worin bereits die Einstein-Relation $D_{p,n} = k_B T_{p,n} \mu_{n,p} / q$ verwendet wurde. Analog zu [110] wird dabei eine Unterscheidung zwischen Elektronen- und Löchertemperatur vorgenommen, um die unterschiedlichen kinetischen Energien der "heißen" Ladungsträger zu berücksichtigen. Weiterhin wird in Gl. C.25 die Dunkelleitfähigkeit berücksichtigt [117]. Aus Gl. C.25 wird zunächst ein Ausdruck für das Demberfeld abgeleitet:

$$E_D = - \frac{k_B(bT_n - T_p)}{q} \cdot \frac{\frac{\partial \Delta n}{\partial z}}{[bn_b + p_b + \Delta n(b+1)]}. \quad (\text{C.26})$$

Zur Herleitung von Gl. C.26 wird angenommen, dass $\Delta n = \Delta p$ und keine räumliche Variation der Hintergrunddotierung auftritt. Die Überschussladungsträgerkonzentration ergibt sich wieder gemäß dem Lambertschen Gesetz. Weiterhin wurde Gl. C.26 durch Einführung des Mobilitätsverhältnisses $b = \mu_n / \mu_p$ vereinfacht. Anders als in Gl. 2.14, Ka-

pitel 2 wird in Gl. C.26 die Löchertemperatur nicht gegenüber der Elektronentemperatur vernachlässigt. Die Überschussenergie der Ladungsträger (kinetische Energie von Elektronen $E_{kin,n}$ und Löchern $E_{kin,p}$) ergibt sich aus der Differenz der Photonenenergie $E_{h\nu}$ und der Bandlücke E_G :

$$E_{kin,n} + E_{kin,p} = \Delta E = E_{h\nu} - E_G. \quad (C.27)$$

Das bei der indirekten Absorption zusätzlich beteiligte Phonon wird in Gl. C.27 aufgrund seiner geringen Energie vernachlässigt. Unter Berücksichtigung des Impulserhalts $p_n = p_p = p$ und Nutzung von $E_{kin} = p^2/2m^*$ ergibt sich:

$$\frac{E_{kin,n}}{E_{kin,p}} = \frac{m_p^*}{m_n^*}, \quad (C.28)$$

wobei m^* die effektive Leitfähigkeitsmasse von Elektronen und Löchern beschreibt. Diese ergibt sich im Falle von Silizium für Elektronen zu [22, 263]:

$$m_n^* = \frac{3m_l m_t}{m_t + 2m_l} = 0,26m_0 \quad (C.29)$$

mit der longitudinalen $m_l = 0,98m_0$ und transversalen $m_t = 0,19m_0$ Masse [6] sowie der freien Elektronenmasse m_0 . Für die Leitfähigkeitsmasse der Löcher ergibt sich [22, 263]:

$$m_p^* = \frac{m_{lp}^{3/2} + m_{hp}^{3/2}}{m_{lp}^{1/2} + m_{hp}^{1/2}} = 0,37m_0, \quad (C.30)$$

wobei $m_{lp} = 0,16m_0$ die Masse der leichten und $m_{hp} = 0,49m_0$ die Masse der schweren Löcher bezeichnet [6]. Unter Nutzung der Energiebilanz Gl. C.27 ergibt sich:

$$E_{kin,n} = \frac{m_p^*}{m_p^* + m_n^*} \Delta E. \quad (C.31)$$

Im Falle eines idealen Gases kann die Temperatur als Maß für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens betrachtet werden [264]:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (C.32)$$

Damit ergibt sich die Elektronentemperatur T_n zu:

$$T_n = \frac{2}{3k_B} \frac{m_p^*}{m_p^* + m_n^*} \Delta E \quad (C.33)$$

und die Löchertemperatur folgt aus:

$$T_n + T_p = T_0, \quad (\text{C.34})$$

wobei T_0 aus der Überschussenergie mit Gl. C.32 berechnet wird. Aus Gl. C.33 wird ersichtlich, dass für $m_p^* \gg m_n^*$ Gl. C.33 in Gl. C.32 übergeht, sodass die Annahme eines kompletten Energietransfers an die Elektronen wie in Gl. 2.14 Kapitel 2 gerechtfertigt erscheint. Dies ist für einige der III-V-Halbleiter erfüllt. Beispielsweise resultiert aus den Berechnungen für InAs mit $m_p^* = 12m_n^*$ [113] eine Elektronen- bzw. Löchertemperatur von $T_n = 8510$ K und $T_p = 696$ K (Annahme: $\Delta E = 1,19$ eV bei einer Anregung mit $E_{h\nu} = 1,55$ eV). Im Vergleich zu Silizium mit $m_p^* = 1,4m_n^*$ [22] würde sich für die gleiche Anregungsenergie eine Elektronen- bzw. Löchertemperatur von $T_n = 1954$ K und $T_p = 1373$ K ergeben. Die Abschätzung des Demberfeldes in Silizium wird daher unter Berücksichtigung beider Temperaturen durchgeführt. Für die Berechnung des durch den Dember-Effekt hervorgerufenen Anteils der THz-Emission muss zunächst wieder das Stromdichteintegral aus Gl. C.20 gelöst werden:

$$\int_0^{\text{Bulk}} j(z) dz = \int_0^{\text{Bulk}} (q\Delta n(\mu_n + \mu_p)E_D) dz. \quad (\text{C.35})$$

Die Lösung des Integrals ergibt:

$$\boxed{\int_0^{\text{Bulk}} j_D(z) dz = -\frac{(\mu_n + \mu_p)k_B(bT_n - T_p)}{(1+b)} \left[\frac{p_b + bn_b}{1+b} \ln \left(\frac{n_0(1+b)}{p_b + bn_b} + 1 \right) - n_0 \right]}. \quad (\text{C.36})$$

Da in Gl. C.26 und Gl. C.36 die Relaxation der Ladungsträger während des Emissionsprozesses komplett vernachlässigt wird, stellt Gl. C.36 eine obere Abschätzung für den Beitrag des Dember-Effektes zur THz-Emission dar. Zur Abschätzung des Verhältnisses beider Anteile zur THz-Emission kann nun direkt das Verhältnis der Stromdichteintegrale (Gl. C.23 und Gl. C.36) genutzt werden.

Für die Berechnung der Beiträge von Oberflächenfeld und Demberfeldstärke in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration wurden die entsprechenden Ladungsträgermobilitäten ebenfalls auf Basis des empirischen Zusammenhangs von Thurber et al. unter Nutzung von Gl. B.4 und Gl. B.5 berechnet [158]. Die Elektronen- und Löcherkonzentration wurde zwischen 10^{12} und 10^{19} cm^{-3} variiert und es wurde von einer vollständigen Störstellenionisierung ausgegangen, d.h. $n_b = N_D$ bzw. $p_b = N_A$. Zur Berechnung der entsprechenden Hintergrundkonzentration an Minoritätsladungsträgern für Gl. C.26 wird weiterhin das Massenwirkungsgesetz mit einer intrinsischen Ladungsträgerdichte von

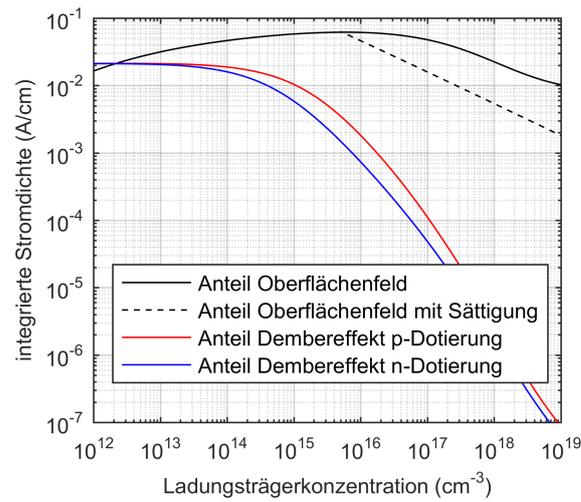


Abb. C.1.: Berechnung der Drift- und Diffusionsanteile an der THz-Emission im Silizium nach dem Modell von Ascazubi et. al. Die Abbildung zeigt die integrierte Stromdichte, wie sie sich aus Gl. C.23 und Gl. C.36 ergeben. Die gestrichelte Linie zeigt das Integral des Oberflächenanteiles unter Berücksichtigung von Gl. C.24.

$n_i = 9,65 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ verwendet [6]:

$$n_b \cdot p_b = n_i^2. \quad (\text{C.37})$$

D. Abschätzung der Ladungsträgerakkumulation

Silizium besitzt im Gegensatz zu direkten III-V-Halbleitern eine deutlich höhere Lebensdauer. Diese übersteigt die durch die Repetitionsrate des Lasersystems bestimmte Pulsfolgezeit von 13 ns deutlich. Es ist daher zu erwarten, dass die optische Anregung mit der hohen Repetitionsrate des Lasersystems zu einer Akkumulation von Ladungsträgern führt und in einer deutlich höheren Ladungsträgerdichte resultiert als sich durch die optische Anregung eines einzelnen Laserpulses ergeben würde. Dieser Effekt ist in Abb. D.1 veranschaulicht.

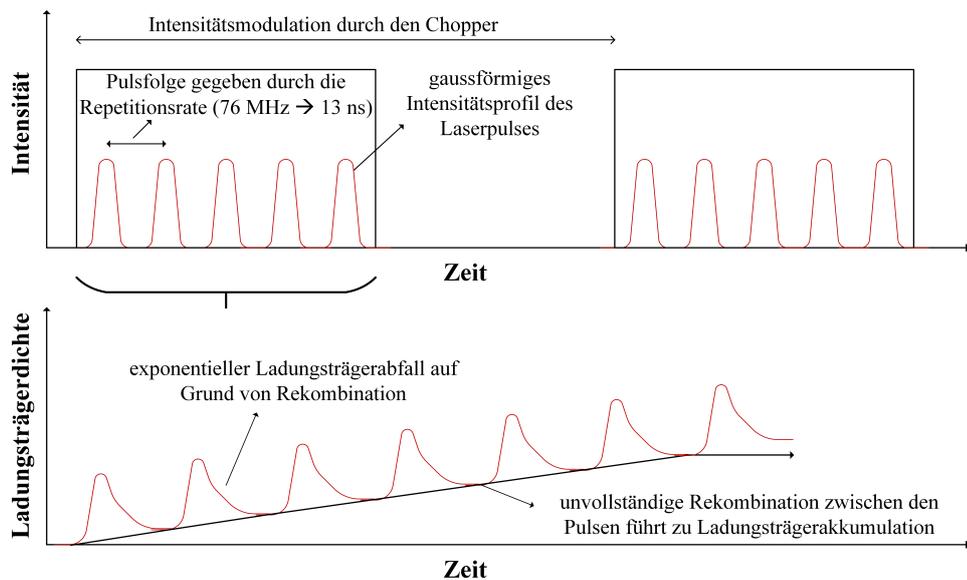


Abb. D.1.: Schematische Darstellung der Ladungsträgerakkumulation durch die Repetitionsrate des Lasersystems und die langen Rekombinationsdauern im Silizium.

Für eine Abschätzung dieser "akkumulierten" Ladungsträgerdichte n_{akk} wurde zunächst die mittlere Anregungsleistung P_{mitt} und Rekombinationszeit τ_{eff} zur Berechnung herangezogen:

$$n_{akk} = \frac{P_{mitt} \cdot \tau_{eff} \cdot \alpha \cdot (1 - R)}{E_{h\nu} \cdot A}. \quad (D.1)$$

In Gl. D.1 bezeichnen $\alpha = 1122,5 \text{ cm}^{-1}$ den Absorptionskoeffizienten von Silizium bei 791 nm, $R = 0,21$ die Reflexion unter einem Einfallswinkel von 45 Grad und p-Polarisation [205], $E_{h\nu} = 1.567 \text{ eV}$ die Photonenenergie und $A = 2,92 \text{ mm}^2$ die Anregungsfläche. Die Anregungsparameter entsprechen dabei den Parametern aus Kapitel 4.1. Die Rekombinationslebensdauer wird definiert durch [10, 86]:

$$\tau(\Delta n, p_b, n_b) := \frac{\Delta n}{U(\Delta n, p_b, n_b)}, \quad (\text{D.2})$$

wobei $\Delta n = \Delta p$ die Überschussladungsträgerdichtekonzentration, n_b und p_b die Dotierkonzentration und $U(\Delta n, p_b, n_b)$ die Rekombinationsrate bezeichnen. Die stattfindenden Rekombinationsvorgänge können als voneinander unabhängig ablaufend betrachtet werden. Die effektive Lebensdauer ergibt sich gemäß [10, 86]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (\text{D.3})$$

wobei i die einzelnen Rekombinationsvorgänge bezeichnet und τ_{eff} die daraus resultierende Rekombinationslebensdauer beschreibt. Die Lebensdauer wird dabei im Wesentlichen durch die Rekombination über Störstellen τ_{SRH} , direkte Rekombinationsvorgänge τ_{Dir} und Auger-Rekombination τ_{Auger} bestimmt. Im Silizium bestimmt im Bereich geringer Überschussladungsträgerdichten v.a. die Rekombination über Störstellen die effektive Lebensdauer [10, 86], die sowohl im Bulk als auch an Grenzflächen stattfindet. Typische Werte der effektiven Lebensdauer für passiviertes FZ-Silizium liegen im Bereich einiger hundert μs - 1 ms [76].

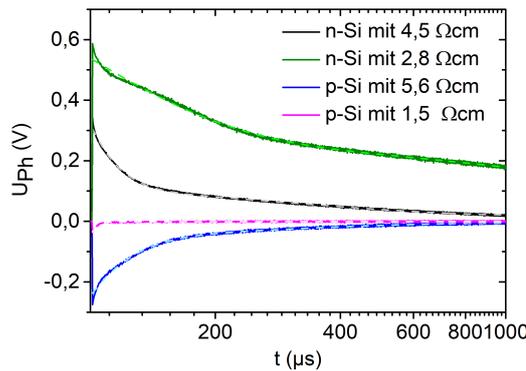


Abb. D.2.: Zeitliches Abklingen der Oberflächenphotospannung an unterschiedlich dotierten Siliziumwafern.

Eine Bestimmung der Lebensdauer aus den SPV-Transienten erfolgte nicht. Das Abklingverhalten des SPV-Signals wurde aber als ein Maß für die Rekombination der Über-

schussladungsträger herangezogen. Dazu wurde der zeitliche Abfall der SPV-Signale der unterschiedlich dotierten Wafer aus Abb. 4.6 in Anlehnung an [44, 265] mit einem biexponentiellen Abfall beschrieben:

$$U_{Ph}(t) = U_1 \cdot e^{-(t-t_0)/\tau_1} + U_2 \cdot e^{-(t-t_0)/\tau_2}. \quad (\text{D.4})$$

Die zeitliche Verschiebung in Gl. D.4 t_0 beträgt 101,2 μs . Die mit Gl. D.4 beschriebenen SPV-Transienten sind mit den Originalmessdaten in Abb. D.2 dargestellt. Die resultierenden Fitparameter sind in Tab. D.1 aufgeführt.

| Probe | U_1 (V) | τ_1 (μs) | U_2 (V) | τ_2 (μs) |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| n-Si mit 4,5 Ωcm | 0,206 | 19,9 | 0,091 | 511,3 |
| n-Si mit 2,8 Ωcm | 0,274 | 81,4 | 0,259 | 2377,7 |
| p-Si mit 5,6 Ωcm | -0,189 | 27,3 | -0,044 | 359,8 |
| p-Si mit 1,5 Ωcm | -0,034 | 2,8 | -0,002 | 621,4 |

Tab. D.1.: *Fitparameter zur Beschreibung des biexponentiellen Abfalls der SPV-Transienten der Dotierungen aus Abb. D.2.*

Für alle Dotierungen wird der Abfall des SPV-Signals vordergründig durch eine schnelle Zeitkonstante $< 100 \mu\text{s}$ verursacht. Die höchsten Zeitkonstanten zeigt die n-Si-Probe mit 2,8 Ωcm . Da für die Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenbehandlung die mit 1,5 Ωcm p-dotierte Probe verwendet wurde und das zeitliche Abklingen dieser SPV-Transienten von dem schnellen Abfall mit τ_1 dominiert wird, wurde für die nachfolgenden Berechnungen zunächst eine $\tau_{eff} = 2,8 \mu\text{s}$ angesetzt und als eine von Störstellenrekombination dominierte Lebensdauer für die Berechnung nach Gl. D.1 angesehen. Damit ergibt sich unter Verwendung von Gl. D.1 und einer mittleren Leistung von 0,43 W eine Hintergrundkonzentration von etwa $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Eine Berücksichtigung der Minderung der mittleren Leistung durch die Chopperfrequenz (ca. $1/2P_{mitt}$) bewirkt entsprechend Gl. D.1 eine Halbierung der Ladungsträgerkonzentrationen. Die so berechnete Ladungsträgerdichte übersteigt damit deutlich die Dotierkonzentration der in Abschnitt 4.2.3 untersuchten Proben von $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Um zusätzlich eine ladungsträgerabhängige Rekombinationszeit zu berücksichtigen, wurde eine Berechnung unter Berücksichtigung der von der Ladungsträgerdichte abhängigen Auger-Rekombination durchgeführt¹. Ausgangspunkt ist dabei die Annahme eines exponentiellen Ladungsträgerabfalls nach der Pulsanregung mit der Zeitkonstante τ_{eff} :

$$\Delta n = n_0 \cdot e^{-t/\tau_{eff}}, \quad (\text{D.5})$$

¹Da im Silizium die direkte Rekombination von untergeordneter Bedeutung ist, wird die Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte v.a. durch die Auger-Rekombination bestimmt [86, 266].

wobei n_0 die Überschusskonzentration direkt nach der fs-Anregung beschreibt und angenähert wird durch ($z=0$):

$$n_0 = \frac{\alpha \cdot P_{mitt} \cdot (1 - R)}{E_{h\nu} \cdot f_{Rep} \cdot A}. \quad (D.6)$$

In Gl. D.6 beschreibt f_{Rep} die Repetitionsrate des Lasersystems. Die Zeitdauer zwischen zwei Laserpulsen führt zu einer teilweisen Rekombination der Ladungsträger, die dann durch den nachfolgend eintreffenden Laserpuls wieder um einen Beitrag n_0 erhöht wird (s. Abb. D.1). Die effektive Lebensdauer τ_{eff} wird dann von Puls zu Puls durch den Anteil der Auger-Rekombination verkürzt:

$$\text{Laserpuls} \xrightarrow{n_0} \Delta n_1 = n_0 \cdot e\left(-\frac{13ns}{\tau_{eff}(n_0)}\right) \xrightarrow{n_0} (\Delta n_1 + n_0) \cdot e\left(-\frac{13ns}{\tau_{eff}(\Delta n_1 + n_0)}\right). \quad (D.7)$$

Die Auger-Rekombination ergibt sich zu:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{c_1 + c_2 \cdot \Delta n + c_3 \cdot \Delta n^2}, \quad (D.8)$$

mit ([86])

$$c_1 = C_n n_b^2 + C_p p_b^2 + 2(C_n + C_p) n_b p_b \quad (D.9)$$

$$c_2 = C_n n_b + C_p p_b + (C_n + C_p)(n_b + p_b) \quad (D.10)$$

$$c_3 = C_n + C_p \quad (D.11)$$

und den Auger-Koeffizienten $C_p = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ und $C_p = 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ [10]. Eine Änderung der optischen Konstanten und des Absorptionskoeffizienten durch die freien Ladungsträger wird vernachlässigt. Berücksichtigt man nun, dass die genutzte Chopperfrequenz von etwa 737 Hz für ein 10 Slot-Blatt eine Öffnungszeit von etwa 0,678 ms bedeutet, ergibt dies unter Berücksichtigung der Repetitionsrate etwa 52154 Laserpulse, die während der Öffnung des Chopperblattes auf den Halbleiter treffen und zur Erzeugung der Ladungsträger beitragen. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die vergleichbar lange ‐Dunkelzeit‐ des Chopperrades im Vergleich zu den Zeitkonstanten aus Tab. D.1 zu einer kompletten Rekombination der Ladungsträger für die mit $1,5 \text{ } \Omega\text{cm}$ dotierte Probe führt. Die Berechnung für 52154 aufeinanderfolgende Laserpulse ist für zwei unterschiedliche Dotierkonzentrationen ($\rho_1 = 12 \text{ } \Omega\text{cm} \rightarrow 1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $\rho_3 = 0,25 \text{ } \Omega\text{cm} \rightarrow 7,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) in Abb. D.3 dargestellt. Als ‐Ausgangslebensdauer‐ wird eine durch Störstellenrekombination bedingte, injektionsunabhängige Lebensdauer von $2,8 \text{ } \mu\text{s}$ ange-

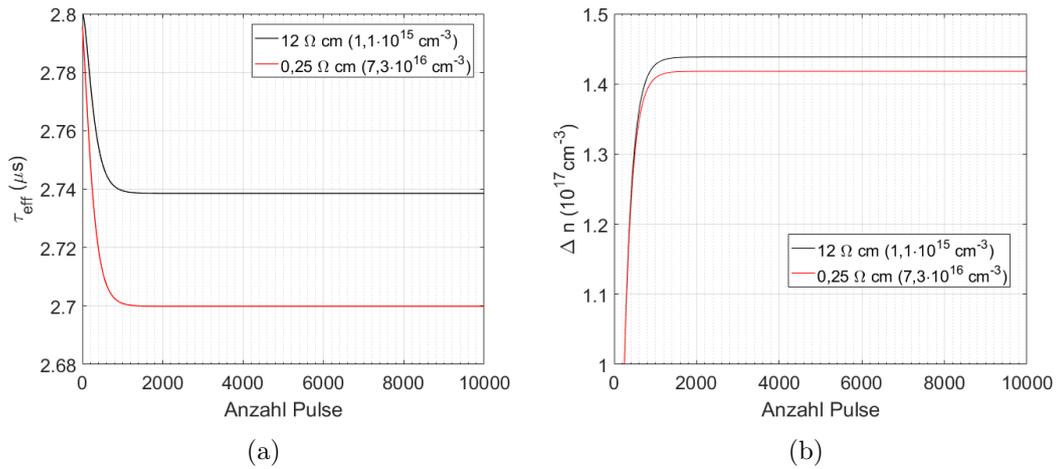


Abb. D.3.: Akkumulation von Ladungsträgern durch Anregung mit fs-Pulsen und einer Repetitionsrate von 76 MHz. Die Berechnung erfolgte unter Annahme einer konstanten durch Störstellenrekombination bedingten Lebensdauer von $2,8 \mu\text{s}$ und unter Berücksichtigung der von der Überschusskonzentration abhängigen Auger-Rekombination.

setzt.

Aus Abb. D.3 geht hervor, dass sich die Lebensdauer und Überschusskonzentration nach etwa 1000 Pulsen auf ein konstantes Niveau einstellen. Eine erhöhte Dotierkonzentration bedeutet auch eine stärkere Auger-Rekombination, sodass sich der Akkumulationseffekt mit Erhöhung der Dotierkonzentration geringfügig mindert. Die berechnete akkumulierte Ladungsträgerdichte für die mit $12 \Omega \text{ cm}$ dotierte Probe beträgt $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und zeigt damit eine gute Übereinstimmung zur Abschätzung aus Gl. D.1.

E. Einfluss von Umladungen auf die Bandverbiegung

Die Bestrahlung der Halbleiteroberfläche mit einem Lichtpuls generiert Elektronen und Löcher, die, wie in Abschnitt 4 beschrieben, mit den Zuständen der Si/SiO₂-Grenzfläche wechselwirken. Der Unterschied zwischen Rekombinations- und Trappingprozessen ist in Abb. E.1 dargestellt. Der Vorgang der Rekombination ist in Abb. E.1 (a) und (c) dargestellt. Ein Elektron des Leitungsbandes besetzt das Defektniveau und rekombiniert anschließend in das Valenzband. Der letzte Vorgang kann äquivalent als Einfangen eines Lochs aus dem Valenzband verstanden werden [10]. Durch die Wechselwirkung mit Valenz- und Leitungsband wird in diesem Falle ein Elektronen-Loch-Paar vernichtet. Im Falle eines Trapping-Prozesses (dargestellt in Abb. E.1 (a) und (b)) wird hingegen bspw. ein Elektron aus dem Leitungsband eingefangen und anschließend wieder an das Leitungsband abgegeben. In diesem Falle wechselwirkt das Defektlevel nur mit einem Band [10]. Defektzentren in der Mitte der Bandlücke stellen besonders effektive Rekombinationszentren dar, während Defekte mit Energieniveaus in der Nähe der Bandkanten vordergründig als Traps fungieren [10].

Die Betrachtung der Bandverbiegung im Nichtgleichgewicht basiert auf der Annahme, dass die hohe Repetitionsrate des Lasers zu einer Ladungsträgerakkumulation führt (s. Anhang D). Diese wird im Folgenden als eine Art Hintergrundbeleuchtung betrachtet (quasistatische Betrachtung), die den wesentlichen Beitrag zur Abschirmung des Ober-

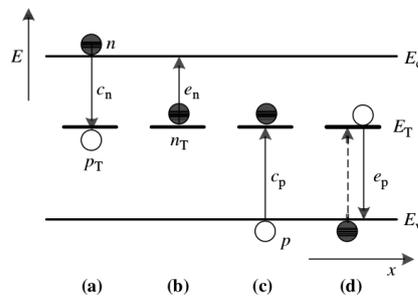
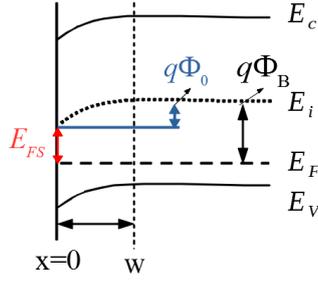


Abb. E.1.: Einfangen und Rekombination von Ladungsträgern an einem Defekt mit Energie E_T im Bändermodell, entnommen aus [10].



$$q\Phi_0 = E_i(\infty) - E_i(0) = E_{FS} - q\Phi_B$$

$$q\Phi_B = E_F - E_i(x > w)$$

$$E_{FS} = E_F - E_i(x=0)$$

Abb. E.2.: Bandverbiegung für p-Silizium mit Verarmungszone und Veranschaulichung der in der Berechnung eingeführten Potentiale.

flächenpotentials leistet. In diesem Bild resultiert die THz-Strahlung aus der Beschleunigung der durch einen einzelnen Laserpuls erzeugten Ladungsträgerdichte in einem durch die Hintergrundkonzentration stark abgeschirmten Oberflächenfeld (s. Abb. E.2). Da die Aufbauzeit dieser Hintergrundkonzentration deutlich kleiner als die gesamte Öffnungszeit des Chopperblattes ist, wird diese Aufbauphase vernachlässigt und nur die Betrachtung unter Einstellung eines quasistationären Zustandes betrachtet. Die Berechnung der Bandverbiegung im Nichtgleichgewichtszustand unter Berücksichtigung verschiedener Defektzustände erfolgt auf Basis der Ausführungen in [11, 107, 189, 267, 268]. Die entsprechenden Formelzeichen sind zusätzlich unter “Symbole” aufgeführt.

Ausgangspunkt der Berechnung ist die Poisson-Gleichung:

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (\text{E.1})$$

wobei sich die Raumladungsdichte $\rho(z)$ durch:

$$\rho(z) = q \cdot [p(z) + N_D - n(z) - N_A] = q \cdot [p(z) - p_b - n(z) + n_b] \quad (\text{E.2})$$

ergibt [107]. Das letzte Gleichheitszeichen nutzt die Annahme der vollständigen Störstellenionisierung. Einsetzen in Gl. E.1 und erweitern mit $\frac{q}{k_B T}$ erlaubt die Einführung des dimensionslosen Potentials:

$$\varphi = \frac{q\Phi}{k_B T} \quad (\text{E.3})$$

mit dem die Poisson-Gl. die folgende Form annimmt:

$$\Delta\varphi = -\frac{q^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \cdot [p(z) - p_b - n(z) + n_b]. \quad (\text{E.4})$$

Multiplikation beider Seiten mit $\frac{2\partial\varphi}{\partial z}$ führt nach Nutzung von $2 \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial z} \cdot \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2$

und Integration auf:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 = -\frac{2q^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \cdot \int_0^\varphi [p(z) - p_b - n(z) + n_b] d\varphi. \quad (\text{E.5})$$

Um dieses Integral auszuführen muss die Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichten mittels des einheitenlosen Oberflächenpotentials φ beschrieben werden. Dazu werden die ortsabhängigen Ladungsträgerdichten beschrieben als [107]:

$$p(z) = n_i \cdot e^{-[E_{Fp} - E_i(z)]/k_B T} = p_b \gamma_p e^{-\varphi} \quad (\text{E.6})$$

$$n(z) = n_i \cdot e^{[E_{Fn} - E_i(z)]/k_B T} = n_b \gamma_n e^\varphi \quad (\text{E.7})$$

wobei γ_n und γ_p die normierten Überschusskonzentrationen beschreiben [107]:

$$\gamma_p = e^{-(E_{Fp} - E_F)/k_B T} = \frac{p_0(z) + \Delta p(z)}{p_0(z)} \quad (\text{E.8})$$

$$\gamma_n = e^{(E_{Fn} - E_F)/k_B T} = \frac{n_0(z) + \Delta n(z)}{n_0(z)}. \quad (\text{E.9})$$

Einsetzen von Gl. E.6 und Gl. E.7 in Gl. E.5, Ausführen des Integrals und Einsetzen der Integrationsgrenzen führt auf:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 = \frac{2q^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \cdot [p_b \gamma_p (e^{-\varphi} - 1) + n_b \gamma_n (e^\varphi - 1) + \varphi(p_b - n_b)]. \quad (\text{E.10})$$

Multiplikation der rechten Seite von Gl. E.10 mit n_i/n_i und Einführung des Dotierungsfaktors $\lambda = \frac{p_b}{n_i}$ und $\lambda^{-1} = \frac{n_b}{n_i}$, sowie der Betrachtung von γ_p, γ_n im Bulk ¹ [11, 268]:

$$\gamma_p \approx \frac{p_b}{p_b} + \frac{\Delta p}{p_b} = 1 + \frac{\Delta p}{\lambda \cdot n_i} \quad (\text{E.11})$$

$$\gamma_n \approx \frac{n_b}{n_b} + \frac{\Delta n}{n_b} = 1 + \frac{\Delta n}{n_i} \cdot \lambda \quad (\text{E.12})$$

¹In Gl. E.11, Gl. E.12 wird somit ein Bereich betrachtet in dem $\varphi = 0$ gilt, die Quasi-Ferminiveaus jedoch noch horizontal verlaufen. Die Ortsabhängigkeit von γ_p, γ_n wird damit vernachlässigt.

führt schließlich auf:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 = \frac{2q^2n_i}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \cdot [\lambda(e^{-\varphi} - 1) + \lambda^{-1}(e^{\varphi} - 1) + \varphi(\lambda - \lambda^{-1}) + \frac{\Delta p}{n_i}(e^{\varphi} + e^{-\varphi} - 2)]. \quad (\text{E.13})$$

Damit kann das elektrische Feld aus der Wurzel von Gl. E.13 bestimmt werden [267], wobei die Wurzel des Klammersausdruckes in Gl. E.13 üblicherweise als ‘‘Raumladungsfunktion’’ F bezeichnet wird. Das positive Vorzeichen der Wurzel in Gl. E.13 gilt dabei für $\Phi_0 < 0$ und das negative Vorzeichen für $\Phi_0 > 0$ [107]. In Gl. E.13 wurde weiterhin genutzt, dass $\Delta n = \Delta p$ (Vernachlässigung von Rekombination).

Mittels des Gaußschen Gesetzes folgt dann für die Raumladungsdichte [107]:

$$Q_{RLZ} = \frac{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}{q} \frac{\partial\varphi}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (\text{E.14})$$

Gl. E.13 und Gl. E.14 stellen die Grundlage der Ausdrücke zur Herleitung der Photo-spannung aus Abschnitt 3.2 dar. Dabei wird jedoch zugrunde gelegt, dass sich die Ladung innerhalb der RLZ während der Beleuchtung nicht verändert [14, 86]:

$$\Delta Q_{RLZ} = 0 \iff F(\varphi_0, \lambda, \Delta n = 0) = F(\varphi, \lambda, \Delta n \neq 0). \quad (\text{E.15})$$

Erfolgt während der Beleuchtung eine Umladung von Oberflächenzuständen muss die Ladungsbilanz E.15 entsprechend erweitert werden [189]:

$$\Delta Q_{RLZ} + \Delta Q_{it} = 0, \quad (\text{E.16})$$

wobei sich die Ladung in den Oberflächenzuständen durch [189, 268]:

$$Q_{it} = qk_B T \int (D_{it} \cdot f \cdot d\nu) \quad (\text{E.17})$$

ergibt. In E.17 beschreibt das Integral die Menge an besetzten Oberflächenzuständen, wobei ν die Energiedifferenz des Defektniveaus von der Mitte der Bandlücke ² und f die entsprechende Besetzungswahrscheinlichkeit [268] bezeichnen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit folgt aus der statistischen Betrachtung zur Rekombination von Elektronen und Löchern von Shockley-Read [269]. Für die Oberfläche wurde f durch

$$f = \left[1 + e^{-(\varphi - \ln(\lambda) + \nu)} \cdot \left(\frac{1 + B(1 + \lambda^2\delta_p)(1 + \delta_p)}{(1 + T)(1 + \lambda^2\delta_p)} \right) \right]^{-1} \quad (\text{E.18})$$

²Dabei wird ν wieder als einheitenlose Größe durch Multiplikation mit $k_B T$ eingeführt.

beschrieben [268]. Der Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf die Besetzungswahrscheinlichkeit wird wesentlich durch den Faktor B bestimmt. Dieser ergibt sich zu [268]:

$$B = \frac{\chi^2 e^\nu e^{-(\varphi - \ln(\lambda))}}{1 + \lambda^2 \delta_p} \quad (\text{E.19})$$

und wird bei vorgegebener Dotierung und Überschusskonzentration $\delta_p = \Delta p/p_b$ vor allem durch das Verhältnis der Einfangwahrscheinlichkeiten von Löchern zu Elektronen $\chi^2 = C_p/C_n$ [268, 269] sowie die energetische Lage der Defektzustände bestimmt. Wird $B \gg 1$ kann die Verteilungsfunktion E.18 angenähert werden durch [268]:

$$f = [1 + (1 + \delta_p)e^{-(\varphi - \ln(\lambda) + \nu)}]^{-1} \quad (\text{E.20})$$

und die Beleuchtung mindert die Besetzungswahrscheinlichkeit [268]. Für $B \ll 1$ wird Gl. E.18 zu

$$f = \left[1 + \left(\frac{1}{1 + \lambda^2 \delta_p} \right) e^{-(\varphi - \ln(\lambda) + \nu)} \right]^{-1} \quad (\text{E.21})$$

und die Besetzungswahrscheinlichkeit erhöht sich unter Beleuchtung [268]. Für die Berechnung der Ladung in den Oberflächenzuständen muss zusätzlich die energetische Verteilung der Defektzustände bekannt sein. Vereinfachend wird daher in Übereinstimmung zu [189] angenommen, dass sich die Zustände konstant im Bereich der Bandlücke verteilen $D_{it} = \text{konst.}$ Dies stellt zumindest im Bereich der Bandmitte eine ausreichende Näherung dar [189]. Einsetzen der Verteilungsfunktion E.20 in E.17 ergibt für die Änderung der in den Oberflächenzuständen befindlichen Ladung [189]³:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{it} &= Q_{it}(\varphi_0) - Q_{it}(\varphi) \\ &= qk_B T D_{it} \left[\int_{\nu \rightarrow -\infty}^{\nu \rightarrow \infty} \frac{d\nu}{1 + e^{(-\varphi_0 + \ln(\lambda) - \nu)}} - \int_{\nu \rightarrow -\infty}^{\nu \rightarrow \infty} \frac{d\nu}{1 + e^{(-\varphi + \ln(\lambda) - \nu + \ln(1 + \delta_p))}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Multiplikation beider Summanden mit $\frac{e^\nu}{e^\nu}$ und die Substitution $u = e^\nu$ ergibt nach der

³Die für Umladungen relevanten Defektniveaus befinden sich innerhalb der Bandlücke, weswegen streng genommen die Integrationsgrenzen von $-E_G/2$ bis $E_G/2$ laufen müssten. Die verwendete Vereinfachung der Grenzwertbetrachtung ist aber aufgrund des geringen Unterschiedes beider Berechnungen durchaus gerechtfertigt.

Integration:

$$\Delta Q_{it} = qk_B T D_{it} \left[\ln \left(u + e^{(-\varphi_0 + \ln(\lambda))} \right) - \ln \left(u + e^{(-\varphi_0 + \ln(\lambda) + \ln(1 + \delta_p))} \right) \right]_0^\infty. \quad (\text{E.23})$$

Das Einsetzen der Integrationsgrenzen führt auf:

$$\Delta Q_{it} = qk_B T D_{it} [\ln(1 + \delta_p) - \varphi + \varphi_0]. \quad (\text{E.24})$$

Analog ergibt sich für ΔQ_{it} unter Nutzung der Verteilungsfunktion für $B \ll 1$ (Gl.E.21):

$$\Delta Q_{it} = qk_B T D_{it} [-\ln(1 + \lambda^2 \delta_p) - \varphi + \varphi_0]. \quad (\text{E.25})$$

Der Vergleich zwischen Gl. E.24 und E.25 zeigt, dass bei einer Anregungsdichte von 10^{17} cm^{-3} , einer Dotierkonzentration von 10^{16} cm^{-3} und für den zu erwartenden Fall, dass $|\varphi| < |\varphi_0|$ Gl.E.24 eine positive Ladungsänderung und Gl.E.25 eine negative Ladungsänderung bewirkt. Daher können die Gleichungen E.20 und E.21 auch mit dem Einfang von Löchern bzw. Elektronen assoziiert werden. Einsetzen von Gl. E.24 bzw. E.25 und Gl. E.13, E.14, E.15 in die Ladungsbilanz E.16 ergibt schließlich in Übereinstimmung zu [11]:

$$\begin{aligned} G \cdot \text{sign}(\varphi) \cdot [\lambda(e^{-\varphi} - 1) + \lambda^{-1}(e^{\varphi} - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})\varphi + \frac{\Delta p}{n_i}(e^{\varphi} + e^{-\varphi} - 2)]^{1/2} \\ - G \cdot \text{sign}(\varphi_0) \cdot [\lambda(e^{-\varphi_0} - 1) + \lambda^{-1}(e^{\varphi_0} - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})\varphi_0]^{1/2} \\ + qk_B T D_{it} \cdot \left[g \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{n_i} \lambda^{-g} \right) - \varphi + \varphi_0 \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

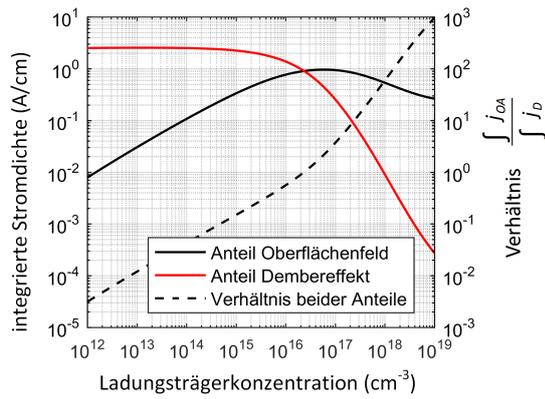
Dabei wurde die Konstante $G = -\sqrt{2n_i \epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$ entsprechend [11] eingeführt. Für $g = 1$ wird Gl. E.24 und für $g = -1$ Gl. E.25 für die Berechnung von ΔQ_{it} verwendet. Mittels Gl. E.26 kann nun die Bandverbiegung im Nichtgleichgewicht $\Phi = \Phi_{NG}$ bei Kenntnis der Ausgangsbandverbiegung, der Anregungsbedingungen und der Zustandsdichte berechnet werden. Für die in Kapitel 4.2.3 durchgeführten Berechnungen wurde als Anregungsdichte die berechnete, akkumulierte Ladungsträgerdichte von $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Weiterhin wurde die aus den SPV-Messungen ermittelte Ausgangsbandverbiegung und $D_{it,min}$ genutzt. Bei Betrachtung der unterschiedlichen Dotierungen wurde, ebenfalls in Übereinstimmung zu den SPV-Messungen, als Ausgangsbandverbiegung Gl. 4.4 und ein $D_{it,min} = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ zugrunde gelegt. Die Dotierungsfaktoren wurden dabei wieder den Werten der elektrischen Charakterisierung entnommen.

F. THz-Emission von Silizium bei Anregung mit 400 nm

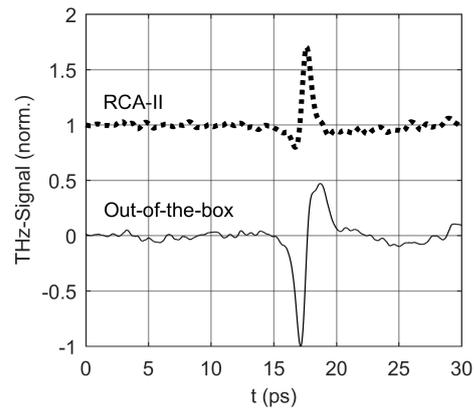
Die Anregungsbedingungen für 398 nm resultieren in einer Überschussdichte von $n_0 = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pro Laserpuls. In Abb. F.1(a) sind analog zu den Berechnungen und Darstellungen aus Abschnitt 4.1 die Stromdichten und resultierenden Stromdichteintegrale für den Anteil des Oberflächen- und des Demberfeldes für p-Dotierung unter Berücksichtigung der veränderten Anregungsbedingungen bei 398 nm dargestellt. Für das Oberflächenpotential wurde dabei zunächst wieder von Gl. 4.4 ausgegangen. Die oberflächennahe Anregung und die damit verbundenen hohen Überschussenergien gegenüber einer Anregung mit 800 nm führen zu einer deutlichen Erhöhung des Dember-Beitrages. Der daraus resultierende Stromdichtebeitrag bleibt bis zu einer Dotierkonzentration von 10^{15} cm^{-3} auf einem konstanten Niveau und nimmt erst deutlich ab, wenn die Dotierkonzentration die Höhe der induzierten Überschussladungsträger übersteigt.

Der Anteil des Oberflächenfeldes hingegen erreicht ein Plateau für Dotierkonzentrationen zwischen 10^{16} cm^{-3} und 10^{17} cm^{-3} und nimmt danach ab. Das resultierende Verhältnis der beiden Stromdichten gleicht sich für eine Dotierkonzentration von $2,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aneinander an (im Fall der n-Dotierung bei $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), sodass, entsprechend der Berechnung, eine Dominanz des Dembereffektes bis zu dieser Dotierkonzentration zu erwarten wäre. Geht man zusätzlich von einem kompletten Energietransfer an die Elektronen aus, würde dies sogar bis zu einer Dotierung von etwa $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gelten. Dies steht im Einklang zu Untersuchungen an GaAs. Dort wurde ebenfalls eine Dominanz des Dembereffektes für Anregungsenergien im Bereich von 3 eV beschrieben [126, 127].

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch bei einer Anregung mit 400 nm die gleichen Probleme hinsichtlich der Abschirmung der Gleichgewichtspotentiale durch eine erhöhte "akkumulierte Hintergrunddichte" zu erwarten sind, wie dies bei einer Anregung mit 800 nm diskutiert wurde. Die in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Argumente und Berechnungen können somit auch teilweise auf eine Anregung mit 400 nm übertragen werden. Dennoch weisen die experimentellen Ergebnisse auf einen deutlich größeren Einfluss des Dembereffektes unter Anregung mit 400 nm hin. Dies ist bspw. für die mit $1,5 \Omega \text{ cm}$ ($9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) p-dotierte Probe "Out-of-the-box" und der entsprechenden RCA-II be-



(a)



(b)

Abb. F.1.: THz-Emission von Silizium unter 400 nm Anregung. a) Vergleich der durch das Oberflächenpotential und den Dembereffekt zu erwartenden Beiträge zur THz-Emission, b) Vergleich der THz-Signale der mit $9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierten Probe “Out-of-the-box” und nach einer RCA-II-Behandlung.

handelten Proben zu erkennen (Abb. F.1(b)). Im Gegensatz zur Anregung bei 800 nm lässt sich zwischen beiden Proben keine Polaritätsumkehr beobachten. Es lässt sich lediglich eine deutlich verminderte negative Pulsamplitude bei der RCA-II behandelten Probe erkennen. Dies lässt auf eine stärkere Bedeutung des Dember-Effektes unter einer Anregung mit 400 nm schließen.

Literaturverzeichnis

- [1] ISE Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Photovoltaics report [online]. Verfügbar unter: www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf, Zugriff am 22.11.2020.
- [2] S. E. Thompson and S. Parthasarathy. Moore's law: the future of Si microelectronics. *materials today*, 9(6):20–25, 2006.
- [3] A. G. Aberle. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8(5):473–487, 2000.
- [4] S. T. Pantelides, S. Wang, A. Franceschetti, R. Buczko, M. Di Ventra, S. N. Rashkeev, L. Tsetseris, M. H. Evans, I. G. Batyrev, L. C. Feldman, et al. Si/SiO₂ and SiC/SiO₂ Interfaces for MOSFETs-Challenges and Advances. In *Materials science forum*, volume 527, pages 935–948. Trans Tech Publ, 2006.
- [5] J. Zhang, E. Fretwurst, R. Klanner, H. Perrey, I. Pintilie, T. Poehlsen, and J. Schwandt. Study of X-ray radiation damage in silicon sensors. *Journal of Instrumentation*, 6(11):C11013, 2011.
- [6] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. 3. Auflage, Hoboken: John Wiley & Sons, ISBN-10: 0-471-14323-5, 2006.
- [7] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi. Study on defects and impurities in cast-grown polycrystalline silicon substrates for solar cells. *Physica B: Condensed Matter*, 376:236–239, 2006.
- [8] S. L. Dexheimer, K. E. Myers, and Q. Wang. Ultrafast carrier dynamics in thin film nanocrystalline silicon. In *Symposium on Integrated Optoelectronic Devices*, pages 62–68. International Society for Optics and Photonics, 2002.
- [9] P. Luukka, J. Härkönen, T. Mäenpää, B. Betchart, S. Bhattacharya, S. Czellar, R. Demina, A. Dierlamm, Y. Gotra, M. Frey, et al. Test beam results of heavily irradiated magnetic Czochralski silicon (MCz-Si) strip detectors. *Nuclear Instruments*

- and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 612(3):497–500, 2010.
- [10] D. K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. 3. Auflage, Hoboken: John Wiley & Sons, ISBN-10 0-471-73906-5, 2006.
- [11] K. Heilig. Determination of doping factor, mobility ratio and excess concentration using photovoltages at extreme band bendings. *Solid-State Electronics*, 21(7):975–980, 1978.
- [12] D. K. Schroder. Contactless surface charge semiconductor characterization. *Materials Science and Engineering: B*, 91:196–210, 2002.
- [13] W. Füssel, M. Schmidt, H. Angermann, G. Mende, and H. Flietner. Defects at the Si/SiO₂ interface: their nature and behaviour in technological processes and stress. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 377(2):177–183, 1996.
- [14] H. Angermann. Characterization of wet-chemically treated silicon interfaces by surface photovoltage measurements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(4):676–680, 2002.
- [15] T. Scheidt, E. G. Rohwer, H. M. Von Bergmann, and H. Stafast. Charge-carrier dynamics and trap generation in native Si/SiO₂ interfaces probed by optical second-harmonic generation. *Physical Review B*, 69(16):165314, 2004.
- [16] J. L. Fiore, V. V. Fomenko, D. Bodlaki, and E. Borguet. Second harmonic generation probing of dopant type and density at the Si/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 98(4):041905, 2011.
- [17] P. H. Neethling, E. G. Rohwer, and H. Stafast. Femtosecond laser diagnostics of the built-in electric field across the p⁺-Si/SiO₂ interface and its ultrafast shielding. *Journal of Applied Physics*, 113(22):223704, 2013.
- [18] I. Ionica, D. Damianos, A. Kaminski-Cachopo, A. Bouchard, X. Mescot, M. Gri, G. Grosa, S. Cristoloveanu, G. Vitrant, D. Blanc-Pelissier, et al. Second Harmonic Generation: A Non-Destructive Characterization Method for Dielectric-Semiconductor Interfaces. In *2018 International Semiconductor Conference (CAS)*, pages 35–42. IEEE, 2018.
- [19] Y.-S. Lee. *Principles of terahertz science and technology*, volume 170. New York: Springer Science & Business Media, ISBN 978-0-387-09539-4, 2009.

- [20] M. Tonouchi. Cutting-edge terahertz technology. *Nature Photonics*, 1(2):97–105, 2007.
- [21] F. Ellrich, T. Weinland, J. Klier, J. Jonuscheit, and R. Beigang. Terahertz-Wellen ein neuer Spektralbereich für die industrielle Messtechnik. *tm-Technisches Messen Plattform für Methoden, Systeme und Anwendungen der Messtechnik*, 77(9):452–461, 2010.
- [22] M. Van Exter and D. Grischkowsky. Carrier dynamics of electrons and holes in moderately doped silicon. *Physical Review B*, 41(17):12140, 1990.
- [23] R. Beigang, S. G. Biedron, S. Dyjak, F. Ellrich, M. W. Haakestad, D. Hübsch, T. Kartaloglu, E. Ozbay, F. Ospald, N. Palka, et al. Comparison of terahertz technologies for detection and identification of explosives. In *Terahertz Physics, Devices, and Systems VIII: Advanced Applications in Industry and Defense*, volume 9102, page 91020C. International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [24] M. Tonouchi. Laser terahertz emission microscope for real world application (conference presentation). In *Terahertz Emitters, Receivers, and Applications X*, volume 11124, page 111240T. International Society for Optics and Photonics, 2019.
- [25] X.-C. Zhang and D. H. Auston. Optoelectronic measurement of semiconductor surfaces and interfaces with femtosecond optics. *Journal of Applied Physics*, 71(1):326–338, 1992.
- [26] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, and W. H. Knox. Femtosecond high-field transport in compound semiconductors. *Physical Review B*, 61(24):16642, 2000.
- [27] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky. Electrical characterization to 4 THz of N- and P-type GaAs using THz time-domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 61(7):840–842, 1992.
- [28] R. Adomavičius, J. Macutkevicius, R. Suzanovičienė, A. Šiušys, and A. Krotkus. Time-domain terahertz reflection and transmission spectroscopy of InSb. *physica status solidi (c)*, 6(12):2849–2851, 2009.
- [29] B. Sartorius, H. Roehle, H. Künzel, J. Böttcher, M. Schlak, D. Stanze, H. Venghaus, and M. Schell. All-fiber terahertz time-domain spectrometer operating at 1.5 μm telecom wavelengths. *Optics Express*, 16(13):9565–9570, 2008.

- [30] F. Ellrich, T. Weinland, D. Molter, J. Jonuscheit, and R. Beigang. Compact fiber-coupled terahertz spectroscopy system pumped at 800 nm wavelength. *Review of Scientific Instruments*, 82(5):053102, 2011.
- [31] Batop GmbH. THz time-domain spectrometer [online]. *Verfügbar unter: www.batop.de/products/terahertz/THz-spectrometer/terahertz-spectrometer.html*, Zugriff am 22.11.2020.
- [32] Menlo Systems GmbH. Terahertz Time Domain Solutions [online]. *Verfügbar unter: www.menlosystems.com/products/thz-time-domain-solutions*, Zugriff am 22.11.2020.
- [33] TeraVil Ltd. T-Fiber Real-Time Fiber Coupled Terahertz Spectrometer [online]. *Verfügbar unter: www.teravil.lt/t-fiber.php*, Zugriff am 22.11.2020.
- [34] Coherent Inc. THz-Raman-Spektroskopiesysteme [online]. *Verfügbar unter: <https://de.coherent.com/lasers/laser/thz-raman>*, Zugriff am 22.11.2020.
- [35] Protemics GmbH. Products-Introduction [online]. *Verfügbar unter: www.protemics.com/index.php/products*, Zugriff am 22.11.2020.
- [36] TOPTICA Photonics AG. Terahertz Systems/ Time-Domain/ Imaging Extensions [online]. *Verfügbar unter: www.toptica.com/products/terahertz-systems/time-domain/imaging-extensions*, Zugriff am 22.11.2020.
- [37] R. Inoue, N. Uchida, and M. Tonouchi. Scanning probe laser terahertz emission microscopy system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(8L):L824, 2006.
- [38] D. M. Mittleman, R. H. Jacobsen, and M. C. Nuss. T-ray imaging. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 2(3):679–692, 1996.
- [39] P. Klarskov, H. Kim, V. L. Colvin, and D. M. Mittleman. Nanoscale laser terahertz emission microscopy. *ACS Photonics*, 4(11):2676–2680, 2017.
- [40] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles. *Applied Physics Letters*, 45(3):284–286, 1984.
- [41] T.-I. Jeon and D. Grischkowsky. Characterization of optically dense, doped semiconductors by reflection THz time domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 72(23), 1998.
- [42] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer. Subpicosecond carrier dynamics in low-temperature grown GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(12):5915–5923, 2001.

- [43] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 83(2):543, 2011.
- [44] H. P. Porte, D. Turchinovich, S. Persheyev, Y. Fan, M. J. Rose, and P. U. Jepsen. On ultrafast photoconductivity dynamics and crystallinity of black silicon. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 3(3):331–341, 2013.
- [45] Z. Mics, H. Němec, I. Rychetský, P. Kužel, P. Formánek, P. Malý, and P. Němec. Charge transport and localization in nanocrystalline CdS films: A time-resolved terahertz spectroscopy study. *Physical Review B*, 83(15):155326, 2011.
- [46] H. Němec, P. Kužel, and V. Sundström. Charge transport in nanostructured materials for solar energy conversion studied by time-resolved terahertz spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215(2):123–139, 2010.
- [47] C. Strothkämper, K. Schwarzburg, R. Schütz, R. Eichberger, and A. Bartelt. Multiple-Trapping Governed Electron Transport and Charge Separation in ZnO/In₂S₃ Core/Shell Nanorod Heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1):1165–1173, 2011.
- [48] H. Hempel, G. Dennler, S. Müller, G. Larramona, R. Eichberger, and T. Unold. Charge carrier dynamics in Cu₂Zn(S/Se)₄ thin film solar cells measured by time resolved terahertz spectroscopy and microwave spectroscopy. In *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [49] V. Skoromets, P. Pikna, C. Becker, A. Fejfar, and P. Kužel. Contactless probing of thin film Si solar cells by time-resolving THz spectroscopy. In *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [50] Y. Sakai, I. Kawayama, H. Nakanish, and M. Tonouchi. Detection of non-radiative defects in GaN by laser THz emission microscopy. In *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [51] H. Murakami, N. Uchida, R. Inoue, S. Kim, T. Kiwa, and M. Tonouchi. Laser terahertz emission microscope. *Proceedings of the IEEE*, 95(8):1646–1657, 2007.

- [52] H. Nakanishi, S. Fujiwara, K. Takayama, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi. Imaging of a polycrystalline silicon solar cell using a laser terahertz emission microscope. *Applied Physics Express*, 5(11):112301, 2012.
- [53] K. A. Salek, H. Nakanishi, A. Ito, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi. Laser terahertz emission microscopy studies of a polysilicon solar cell under the illumination of continuous laser light. *Optical Engineering*, 53(3):031204–031204, 2014.
- [54] S. Hamauchi, Y. Sakai, T. Umegaki, I. Kawayama, A. Ito, H. Nakanishi, H. Murakami, and M. Tonouchi. Terahertz emission imaging of the selected subcells deep inside tandem solar cells. In *2016 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [55] H. Nakanishi, A. Ito, K. Takayama, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi. Comparison between laser terahertz emission microscope and conventional methods for analysis of polycrystalline silicon solar cell. *AIP Advances*, 5(11):117129, 2015.
- [56] V. L. Malevich, R. Adomavičius, and A. Krotkus. THz emission from semiconductor surfaces. *Comptes Rendus Physique*, 9(2):130–141, 2008.
- [57] J. Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*. 2. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, ISBN 3-540-64226-9, 1999.
- [58] A. Leitenstorfer, C. Fürst, A. Laubereau, W. Kaiser, G. Tränkle, and G. Weimann. Femtosecond carrier dynamics in GaAs far from equilibrium. *Physical Review Letters*, 76(9):1545, 1996.
- [59] T. Elsaesser, J. Shah, L. Rota, and P. Lugli. Initial thermalization of photoexcited carriers in GaAs studied by femtosecond luminescence spectroscopy. *Physical Review Letters*, 66(13):1757, 1991.
- [60] C. A. Schmuttenmaer, C. C. Miller, J. W. Herman, J. Cao, D. A. Mantell, Y. Gao, and R. J. D. Miller. Femtosecond time-resolved photoemission study of hot electron relaxation at the GaAs(100) surface. *Chemical Physics*, 205(1):91–108, 1996.
- [61] A. J. Sabbah and D. M. Riffe. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. *Physical Review B*, 66(16):165217, 2002.
- [62] J. R. Goldman and J. A. Prybyla. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon. *Physical Review Letters*, 72(9):1364, 1994.

- [63] D. W. Snoke. Density dependence of electron scattering at low density. *Physical Review B*, 50(16):11583, 1994.
- [64] T. Sjodin, H. Petek, and H.-L. Dai. Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111) surface. *Physical Review Letters*, 81(25):5664, 1998.
- [65] F. E. Doany and D. Grischkowsky. Measurement of ultrafast hot-carrier relaxation in silicon by thin-film-enhanced, time-resolved reflectivity. *Applied Physics Letters*, 52(1):36–38, 1988.
- [66] S. Jallepalli, M. Rashed, W.-K. Shih, C. M. Maziar, and A. F. Tasch Jr. A full-band monte carlo model for hole transport in silicon. *Journal of Applied Physics*, 81(5):2250–2255, 1997.
- [67] Reggiani L. Hrsg. *Hot-electron transport in semiconductors: Topics in Applied Physics Vol.58*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN 3-540-13321-6, 1985.
- [68] J. Shah, B. Deveaud, T. C. Damen, W. T. Tsang, A. C. Gossard, and P. Lugli. Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy. *Physical Review Letters*, 59(19):2222, 1987.
- [69] M. C. Nuss, D. H. Auston, and F. Capasso. Direct subpicosecond measurement of carrier mobility of photoexcited electrons in gallium arsenide. *Physical Review Letters*, 58(22):2355, 1987.
- [70] E. J. Yoffa. Screening of hot-carrier relaxation in highly photoexcited semiconductors. *Physical Review B*, 23(4):1909, 1981.
- [71] M. Harb, R. Ernstorfer, T. Dartigalongue, C. T. Hebeisen, R. E. Jordan, and R. J. Dwayne Miller. Carrier relaxation and lattice heating dynamics in silicon revealed by femtosecond electron diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50):25308–25313, 2006.
- [72] Y. P. Varshni. Band-to-band radiative recombination in groups IV, VI, and III-V semiconductors (I). *physica status solidi (b)*, 19(2):459–514, 1967.
- [73] R. J. Nelson and R. G. Sobers. Minority-carrier lifetimes and internal quantum efficiency of surface-free GaAs. *Journal of Applied Physics*, 49(12):6103–6108, 1978.
- [74] G. B. Lush, H. F. MacMillan, B. M. Keyes, R. K. Ahrenkiel, M. R. Melloch, and M. S. Lundstrom. Determination of minority carrier lifetimes in n-type GaAs and

- their implications for solar cells. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1991., Conference Record of the Twenty Second IEEE*, pages 182–187. IEEE, 1991.
- [75] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4930–4937, 2003.
- [76] J. Schmidt and A. G. Aberle. Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 81(9):6186–6199, 1997.
- [77] M. J. Kerr, A. Cuevas, and R. A. Sinton. Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements. *Journal of Applied physics*, 91(1):399–404, 2002.
- [78] J. Weber and R. Klingenberg. Free charge carriers trapping properties in neutron-irradiated DOFZ silicon pad detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 54(6):2701–2705, 2007.
- [79] A. Mogro-Campero and R. P. Love. Carrier lifetime reduction by argon implantation into silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(3):655–660, 1984.
- [80] P. A. Stolk, F. W. Saris, A. J. M. Berntsen, W. F. Van der Weg, L. T. Sealy, R. C. Barklie, G. Krötz, and G. Müller. Contribution of defects to electronic, structural, and thermodynamic properties of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 75(11):7266–7286, 1994.
- [81] A. Esser, W. Kütt, M. Strahnen, G. Maidorn, and H. Kurz. Femtosecond transient reflectivity measurements as a probe for process-induced defects in silicon. *Applied Surface Science*, 46(1-4):446–450, 1990.
- [82] F. E. Doany, D. Grischkowsky, and C.-C. Chi. Carrier lifetime versus ion-implantation dose in silicon on sapphire. *Applied Physics Letters*, 50(8):460–462, 1987.
- [83] J. S. Weiner and P. Y. Yu. Free carrier lifetime in semi-insulating GaAs from time-resolved band-to-band photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 55(10):3889–3891, 1984.
- [84] S. Gupta, M. Y. Frankel, J. A. Valdmanis, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, F. W. Smith, and A. R. Calawa. Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Applied Physics Letters*, 59(25):3276–3278, 1991.

- [85] M. S. Tyagi and R. Van Overstraeten. Minority carrier recombination in heavily-doped silicon. *Solid-State Electronics*, 26(6):577–597, 1983.
- [86] Felix Rieboldt. *Bestimmung von Ladungsträgerlebensdauern in Silizium-Heterostrukturen*. Masterarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 2010.
- [87] J. Dziewior and W. Schmid. Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Applied Physics Letters*, 31(5):346–348, 1977.
- [88] M. Govoni, I. Marri, and S. Ossicini. Auger recombination in Si and GaAs semiconductors: Ab initio results. *Physical Review B*, 84(7):075215, 2011.
- [89] P. Uhd Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas. *JOSA B*, 13(11):2424–2436, 1996.
- [90] L. Duvillaret, F. Garet, J.-F. Roux, and J.-L. Coutaz. Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments, using photoswitches as antennas. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 7(4):615–623, 2001.
- [91] Dirk-Gunnar Welsch. *Elektrodynamik*. Vorlesungsskript, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
- [92] Rene Heilmann. *Charakterisierung mikrolinsenbeleuchteter Antennenarrays zur Erzeugung ultrakurzer THz-Pulse hoher mittlerer Leistung*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
- [93] Z. Piao, M. Tani, and K. Sakai. Carrier dynamics and terahertz radiation in photoconductive antennas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(1R):96, 2000.
- [94] H. Němec, A. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, S. Schnüll, and I. Wilke. Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(3):1303–1306, 2001.
- [95] RefractiveIndex.info. Optical constants of GaAs [online], Zugriff am: 24.10.2020. URL <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=InAs&page=Aspnes>.
- [96] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat. Optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Journal of Applied Physics*, 60(2):754–767, 1986.
- [97] Gabor Matthäus. *Ultrakurze THz-Pulse hoher mittlerer Leistung*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010.

- [98] D. Krökel, D. Grischkowsky, and M. B. Ketchen. Subpicosecond electrical pulse generation using photoconductive switches with long carrier lifetimes. *Applied Physics Letters*, 54(11):1046–1047, 1989.
- [99] J. Shan and T. F. Heinz. Terahertz radiation from semiconductors. In *K.-T. Tsen, Hrsg.. Ultrafast Dynamical Processes in Semiconductors*, pages 1–56. Berlin Heidelberg: Springer, ISBN 3-540-40239, 2004.
- [100] J.T. Darrow, B.B. Hu, X.-C. Zhang, and D.H. Auston. Subpicosecond electromagnetic pulses from large-aperture photoconducting antennas. *Optics Letters*, 15(6):323–325, 1990.
- [101] L. Xu, X.-C. Zhang, D. H. Auston, and B. Jalali. Terahertz radiation from large aperture Si p-i-n diodes. *Applied Physics Letters*, 59(26):3357–3359, 1991.
- [102] J. Shan, C. Weiss, R. Wallenstein, R. Beigang, and T. F. Heinz. Origin of magnetic field enhancement in the generation of terahertz radiation from semiconductor surfaces. *Optics Letters*, 26(11):849–851, 2001.
- [103] C. Weiss, R. Wallenstein, and R. Beigang. Magnetic-field-enhanced generation of terahertz radiation in semiconductor surfaces. *Applied Physics Letters*, 77(25):4160–4162, 2000.
- [104] J.-H. Son, T. B. Norris, and J. F. Whitaker. Terahertz electromagnetic pulses as probes for transient velocity overshoot in GaAs and Si. *JOSA B*, 11(12):2519–2527, 1994.
- [105] M. B. Johnston, A. Dowd, R. Driver, E. H. Linfield, A. G. Davies, and D. M. Whittaker. Emission of collimated THz pulses from photo-excited semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 19(4):S449, 2004.
- [106] R. Inoue, K. Takayama, and M. Tonouchi. Angular dependence of terahertz emission from semiconductor surfaces photoexcited by femtosecond optical pulses. *JOSA B*, 26(9):A14–A22, 2009.
- [107] W. Mönch. *Semiconductor surfaces and interfaces*. 3. überarbeitete Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN 978-3-642-08748-6, 2001.
- [108] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, 71(10):717, 1947.
- [109] V.L. Malevich. Monte Carlo simulation of THz-pulse generation from semiconductor surface. *Semiconductor Science and Technology*, 17(6):551, 2002.

- [110] T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. *Physical Review B*, 47(7):3842, 1993.
- [111] R. Kersting, K. Unterrainer, G. Strasser, H. F. Kauffmann, and E. Gornik. Few-cycle THz emission from cold plasma oscillations. *Physical Review Letters*, 79(16):3038, 1997.
- [112] M. B. Johnston, D. M. Whittaker, A. Corchia, A. G. Davies, and E. H. Linfield. Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces. *Physical Review B*, 65(16):165301, 2002.
- [113] Sakai K. Hrsg. *Terahertz Optoelectronics*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN-10 3-540-20013-4, 2005.
- [114] R. Ascázubi, C. Shneider, I. Wilke, R. Pino, and P. S. Dutta. Enhanced terahertz emission from impurity compensated GaSb. *Physical Review B*, 72(4):045328, 2005.
- [115] Ricardo Ascázubi. *THz Emission Spectroscopy of Narrow Bandgap Semiconductors*. Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 2005.
- [116] G. Matthäus, V. Cimalla, B. Pradarutti, S. Riehemann, G. Notni, V. Lebedev, O. Ambacher, S. Nolte, and A. Tünnermann. Highly efficient THz emission from differently grown InN at 800 nm and 1060 nm excitation. *Optics Communications*, 281(14):3776–3780, 2008.
- [117] K. Liu, J. Xu, T. Yuan, and X.-C. Zhang. Terahertz radiation from InAs induced by carrier diffusion and drift. *Physical Review B*, 73(15):155330, 2006.
- [118] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X.-C. Zhang. Study of terahertz radiation from InAs and InSb. *Journal of Applied Physics*, 91(9):5533–5537, 2002.
- [119] R. Adomavičius, G. Molis, A. Krotkus, and V. Sirutkaitis. Excitation spectra of terahertz emission from semiconductor surfaces. *Optical Materials*, 30(5):783–785, 2008.
- [120] M. Suzuki, M. Tonouchi, K. Fujii, H. Ohtake, and T. Hirosumi. Excitation wavelength dependence of terahertz emission from semiconductor surface. *Applied Physics Letters*, 89(9):091111, 2006.
- [121] V. L. Malevich. Monte Carlo simulation of Dember effect in n-InAs under subpicosecond laser pulse excitation. *Acta Physica Polonica A*, 107(1):169–173, 2005.

- [122] R. Ascazubi, I. Wilke, K. J. Kim, and P. Dutta. Terahertz emission from $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$. *Physical Review B*, 74(7):075323, 2006.
- [123] I. Wilke, R. Ascazubi, H. Lu, and W. J. Schaff. Terahertz emission from silicon and magnesium doped indium nitride. *Applied Physics Letters*, 93(22):221113, 2008.
- [124] Y. Ko, S. Sengupta, S. Tomasulo, P. Dutta, and I. Wilke. Emission of terahertz-frequency electromagnetic radiation from bulk $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ crystals. *Physical Review B*, 78(3):035201, 2008.
- [125] J.-S. Hwang, J.-T. Tsai, K.-I. Lin, M.-H. Lee, C.-N. Tsai, H.-W. Lin, S. Gwo, and M.-C. Chen. Terahertz radiation mechanism of native n-type InN with different carrier concentrations. *Applied Physics Express*, 3(10):102202, 2010.
- [126] J. N. Heyman, N. Coates, A. Reinhardt, and G. Strasser. Diffusion and drift in terahertz emission at GaAs surfaces. *Applied Physics Letters*, 83(26):5476–5478, 2003.
- [127] A. Reklaitis. Crossover between surface field and photo-dember effect induced terahertz emission. *Journal of Applied Physics*, 109(8):083108, 2011.
- [128] J. Lloyd-Hughes, S. K. E. Merchant, L. Fu, H. H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, and M. B. Johnston. Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs. *Applied Physics Letters*, 89(23):232102, 2006.
- [129] X.-C. Zhang. Generation and detection of terahertz electromagnetic pulses from semiconductors with femtosecond optics. *Journal of Luminescence*, 66:488–492, 1995.
- [130] A. Urbanowicz, R. Adomavičius, and A. Krotkus. Terahertz emission from photoexcited surfaces of Ge crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 367(1):152–157, 2005.
- [131] A. Urbanowicz, R. Adomavičius, A. Krotkus, and V. L. Malevich. Electron dynamics in Ge crystals studied by terahertz emission from photoexcited surfaces. *Semiconductor Science and Technology*, 20(10):1010, 2005.
- [132] A. Urbanowicz, A. Krotkus, R. Adomavičius, and V. L. Malevich. Terahertz emission from femtosecond laser excited Ge surfaces due to the electrical field-induced optical rectification. *Physica B: Condensed Matter*, 398(1):98–101, 2007.

- [133] M. Nakajima, Y. Oda, and T. Suemoto. Competing terahertz radiation mechanisms in semi-insulating InP at high-density excitation. *Applied Physics Letters*, 85(14): 2694–2696, 2004.
- [134] M. Reid, I. V. Cravetchi, and R. Fedosejevs. Terahertz radiation and second-harmonic generation from InAs: Bulk versus surface electric-field-induced contributions. *Physical Review B*, 72(3):035201, 2005.
- [135] M. Reid and R. Fedosejevs. Terahertz emission from (100) InAs surfaces at high excitation fluences. *Applied Physics Letters*, 86(1):011906, 2005.
- [136] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. 3.Auflage, Cambridge: Academic Press, ISBN 9780123694706, 2008.
- [137] J. Eichler, L. Dünkel, and B. Eppich. Die Strahlqualität von Lasern—Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis? *Laser Technik Journal*, 1(2):63–66, 2004.
- [138] Batop GmbH. Instruction manual and data sheet iPCA-21-05-1000-800-h [online]. Verfügbar unter: www.batop.de/products/terahertz/photoconductive-antenna-800nm.html, Zugriff am 22.11.2020.
- [139] G. Matthäus, S. Nolte, R. Hohmuth, M. Voitsch, W. Richter, B. Pradarutti, S. Riehemann, G. Notni, and A. Tünnermann. Microlens coupled interdigital photoconductive switch. *Applied Physics Letters*, 93(9):091110, 2008.
- [140] Sven Scharnowski. *Photoleitende Antennen zur Mehrkanaldetektion ultrakurzer Terahertzpulse*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
- [141] D. Côté, J. E. Sipe, and H. M. van Driel. Simple method for calculating the propagation of terahertz radiation in experimental geometries. *JOSA B*, 20(6):1374–1385, 2003.
- [142] P. Kužel, M. A. Khazan, and J. Kroupa. Spatiotemporal transformations of ultrashort terahertz pulses. *JOSA B*, 16(10):1795–1800, 1999.
- [143] J. Lloyd-Hughes, E. Castro-Camus, M. D. Fraser, C. Jagadish, and M. B. Johnston. Carrier dynamics in ion-implanted GaAs studied by simulation and observation of terahertz emission. *Physical Review B*, 70(23):235330, 2004.
- [144] K. Heilig, E. Kolbig, and J. Reineke. Electrical Properties of Silicon/Lead Boro-Alumino-Silicate Glass Interfaces. Insulator Charge and Distribution of Interface

- States Studied by Photovoltage Measurements. *physica status solidi (a)*, 114(2): 579–586, 1989.
- [145] H. Angermann. *Chemische Konditionierung der Silizium-Oberfläche: Präparation und Charakterisierung von Wasserstoff-terminierten und nasschemisch oxidierten Si(111)- und Si(100)-Oberflächen*. Berlin: Berliner Debatte Wissenschaftsverlag, ISBN 3-931703-89-4, 2001.
- [146] H. Ryssel and I. Ruge. *Ionenimplantation*. 1.Auflage. Stuttgart: Teubner. ISBN 978-3-519-03206-9, 1978.
- [147] Götz G. and K. Gärtner. *High energy ion beam analysis of solids*. Berlin: Akademie-Verlag, ISBN 3-05-500497-3, 1988.
- [148] S. Eichler, J. Gebauer, F. Börner, A. Polity, R. Krause-Rehberg, E. Wendler, B. Weber, W. Wesch, and H. Börner. Defects in silicon after B+ implantation: A study using a positron-beam technique, Rutherford backscattering, secondary neutral mass spectroscopy, and infrared absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 56(3): 1393, 1997.
- [149] Thomas Henkel. *Ionenstrahlinduzierte Wachstumsprozesse amorpher Schichten in Silizium*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997.
- [150] C. Karras. *Phototransiente Reflektivitätsmessung*. Messbericht, Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena, 2014.
- [151] P. Hoyer, G. Matthäus, U. Blumröder, K. Füchsel, and S. Nolte. Induced terahertz emission as a probe for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 99(22): 221112, 2011.
- [152] V. Karpus, R. Norkus, B. Čechavičius, A. Krotkus, et al. THz-excitation spectroscopy technique for band-offset determination. *Optics Express*, 26(26):33807–33817, 2018.
- [153] M. Yamashita, C. Otani, K. Kawase, K. Nikawa, and M. Tonouchi. Noncontact inspection technique for electrical failures in semiconductor devices using a laser terahertz emission microscope. *Applied Physics Letters*, 93(4):041117, 2008.
- [154] T. Mochizuki, A. Ito, J. Mitchell, H. Nakanishi, K. Tanahashi, I. Kawayama, M. Tonouchi, K. Shirasawa, and H. Takato. Probing the surface potential of oxidized silicon by assessing terahertz emission. *Applied Physics Letters*, 110(16):163502, 2017.

- [155] Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (www.ioffe.ru). Band structure InAs [online]. *Verfügbar unter: www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/bandstr.html*, Zugriff am: 24.10.2020.
- [156] Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (www.ioffe.ru). Band structure Si [online]. *Verfügbar unter: www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html*, Zugriff am: 24.10.2020.
- [157] C. Kloß. *Electrical characterization and study of THz emission from monocrystalline silicon*. Bachelorarbeit, Universität Jena, 2015.
- [158] W. R. Thurber, R. L. Mattis, and Y. M. Liu. The relationship between resistivity and dopant density for phosphorus-and boron-doped silicon. *US Department of Commerce, National Bureau of Standards Special Publication*, 400(64), 1981.
- [159] Solecon Laboratories. Silicon/Germanium Resistivity and Carrier Concentration Calculators [online]. *Verfügbar unter: www.solecon.com/sra/rho2ccal.htm*, Zugriff am 23.06.2017.
- [160] H. Ahn, Y.-J. Yeh, Y.-L. Hong, and S. Gwo. Terahertz emission mechanism of magnesium doped indium nitride. *Applied Physics Letters*, 95(23):232104, 2009.
- [161] E. Brown, J. Pedulla, A. H. Madjid, and P. H. Cutler. A parametric study of the surface potential and band bending in silicon. *Surface Science*, 36(1):173–185, 1973.
- [162] W. Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6):1887–1892, 1990.
- [163] H. Ohtake, S. Ono, Z. Liu, N. Sarukura, M. Ohta, K. Watanabe, and Y. Matsumoto. Enhanced THz radiation from femtosecond laser pulse irradiated InAs clean surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(10B):L1186, 1999.
- [164] X. Wu, X. Xu, X. Lu, and L. Wang. Terahertz emission from semi-insulating GaAs with octadecanethiol-passivated surface. *Applied Surface Science*, 279:92–96, 2013.
- [165] L.-G. Zhu, B. Kubera, K. F. Mak, and J. Shan. Effect of surface states on terahertz emission from the Bi₂Se₃ surface. *Scientific Reports*, 5:10308, 2015.
- [166] F. R. Bagsican, I. Kawayama, A. Winchester, S. Ghosh, X. Zhang, L. Ma, M. Wang, H. Murakami, S. Talapatra, R. Vajtai, et al. Temperature programmed desorption measurements of oxygen molecules in 2D materials using laser terahertz emission microscopy. In *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, pages 1–2. IEEE, 2016.

- [167] Marcus Pritschow. *Qualifizierung dünner Gateoxide*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2000.
- [168] E. Kooi. The surface properties of oxidized silicon. In *The Surface Properties of Oxidized Silicon*, pages 114–132. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, ISBN 978-3-662-39204-1, 1967.
- [169] H. Flietner. Passivity and electronic properties of the silicon/silicondioxide interface. In *Materials Science Forum*, volume 185, pages 73–82. Trans Tech Publications Ltd., 1995.
- [170] L. M. Terman. An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes. *Solid-State Electronics*, 5(5):285–299, 1962.
- [171] E. H. Nicollian and A. Goetzberger. The Si-SiO₂ interface–electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique. *The Bell System Technical Journal*, 46(6):1055–1033, 1967.
- [172] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow. Characteristics of the surface-state charge (Q_{ss}) of thermally oxidized silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 114(3):266–274, 1967.
- [173] O.V. Aleksandrov et al. A model of formation of fixed charge in thermal silicon dioxide. *Semiconductors*, 45(4):467–473, 2011.
- [174] W. Füssel. *Ermittlung und Analyse von Termspektren der Si/SiO₂-Phasengrenze als Beitrag zur Klärung der Natur der Zustände*. Dissertation, Universität Rostock, 1977.
- [175] H. S. Witham and P. M. Lenahan. Nature of the E’ deep hole trap in metal-oxide-semiconductor oxides. *Applied Physics Letters*, 51(13):1007–1009, 1987.
- [176] P. M. Lenahan and P. V. Dressendorfer. Hole traps and trivalent silicon centers in metal/oxide/silicon devices. *Journal of Applied Physics*, 55(10):3495–3499, 1984.
- [177] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt. Fundamental boron–oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(4):287–296, 2005.
- [178] H. Angermann. *Charakterisierung von c-Si-Oberflächen Out-of-the-box mittels SPV*. Messbericht, Helmholtz-Zentrum Berlin, 2015.

- [179] W. Kern. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA review*, 31:187–206, 1970.
- [180] K. Reinhardt and W. Kern. *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. 3. Auflage, Cambridge: William Andrew, ISBN 978-0-323-51084-4, 2018.
- [181] T. Aoyama, T. Yamazaki, and T. Ito. Nonuniformities in chemical oxides on silicon surfaces formed during wet chemical cleaning. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(7):2280, 1996.
- [182] H. Shimizu and C. Munakata. Confirmation of aluminum-induced negative charge in native silicon dioxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(10R):2466, 1991.
- [183] H. Shimizu and C. Munakata. Nondestructive diagnostic method using ac surface photovoltage for detecting metallic contaminants in silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 73(12):8336–8339, 1993.
- [184] H. Angermann, W. Henrion, and A. Röseler. Wet-chemical conditioning of silicon: Electronic properties correlated with the surface morphology. In *Silicon-Based Material and Devices*, pages 267–298. 1. Auflage, Cambridge: Academic Press, ISBN 9780125139090, 2001.
- [185] X. Zhou, T. Tang, L. S. Seah, C. J. Yap, and S. C. Choo. Numerical investigation of subpicosecond electrical pulse generation by edge illumination of silicon transmission-line gaps. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(1):171–178, 1998.
- [186] J. E. Pedersen, V. G. Lyssenko, J. M. Hvam, P. U. Jepsen, S. R. Keiding, C. B. Sorensen, and P. E. Lindelof. Ultrafast local field dynamics in photoconductive THz antennas. *Applied Physics Letters*, 62(11):1265–1267, 1993.
- [187] U. Blumröder, M. Zilk, H. Hempel, P. Hoyer, T. Pertsch, R. Eichberger, T. Unold, and S. Nolte. Influence of structure geometry on THz emission from Black Silicon surfaces fabricated by reactive ion etching. *Optics Express*, 25(6):6604–6620, 2017.
- [188] P.-C. Heisel, W. I. Ndebeka, P. H. Neethling, W. Paa, E. G. Rohwer, C. M. Steenkamp, and H. Stafast. Free charge carrier absorption in silicon at 800 nm. *Applied Physics B*, 122(3):60, 2016.
- [189] K. Heilig. Determination of surface properties by means of large signal photovoltage pulses and the influence of trapping. *Surface Science*, 44(2):421–437, 1974.

- [190] M. Rosling, H. Bleichner, P. Jonsson, and E. Nordlander. The ambipolar diffusion coefficient in silicon: Dependence on excess-carrier concentration and temperature. *Journal of Applied Physics*, 76(5):2855–2859, 1994.
- [191] J. Lagowski, C. L. Balestra, and H. C. Gatos. Photovoltage inversion effect and its application to semiconductor surface studies: CdS. *Surface Science*, 27(3):547–558, 1971.
- [192] S. E. Ralph and D. Grischkowsky. Trap-enhanced electric fields in semi-insulators: The role of electrical and optical carrier injection. *Applied Physics Letters*, 59(16):1972–1974, 1991.
- [193] D. L. Lile. Surface photovoltage and internal photoemission at the anodized InSb surface. *Surface Science*, 34(2):337–367, 1973.
- [194] J. Seiffe, M. Hofmann, J. Rentsch, and R. Preu. Charge carrier trapping at passivated silicon surfaces. *Journal of Applied Physics*, 109(6):064505, 2011.
- [195] F. P. Heiman and G. Warfield. The effects of oxide traps on the MOS capacitance. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 12(4):167–178, 1965.
- [196] D. J. Breed. A new model for the negative voltage instability in MOS devices. *Applied Physics Letters*, 26(3):116–118, 1975.
- [197] A. G. Aberle, S. Glunz, and W. Warta. Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley–Read–Hall recombination at the Si-SiO₂ interface. *Journal of Applied Physics*, 71(9):4422–4431, 1992.
- [198] B. Hoex, J. Schmidt, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Crystalline silicon surface passivation by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE*, pages 1–4. IEEE, 2008.
- [199] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, and C. Hagendorf. Chemical and structural study of electrically passivating Al₂O₃/Si interfaces prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(4):04D106, 2012.
- [200] T. Scheidt, E. G. Rohwer, P. Neethling, H. M. Von Bergmann, and H. Stafast. Ionization and shielding of interface states in native p⁺-Si/SiO₂ probed by electric field induced second harmonic generation. *Journal of Applied Physics*, 104(8):083712, 2008.

- [201] J. F. Ziegler. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, Software, Version: SRIM-2013.00 [online]. *Verfügbar unter: www.srim.org*, 2013.
- [202] Hanne K. Nielsen. *Capacitance Transient Measurements on Point Defects in Silicon and Silicon Carbide*. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005.
- [203] Ziegler J. F. Hrsg. *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam: North-Holland, ISBN 0-444-89735-6, 1992.
- [204] RefractiveIndex.info. Optical constants of Si [online], Zugriff am: 24.10.2020. URL <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Aspnnes>.
- [205] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B*, 27(2):985, 1983.
- [206] J. F. Gibbons. Ion implantation in semiconductors-Part II: Damage production and annealing. *Proceedings of the IEEE*, 60(9):1062–1096, 1972.
- [207] L. Pelaz, L. A. Marqués, and J. Barbolla. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(11):5947–5976, 2004.
- [208] Bernas H. Hrsg. *Materials science with ion beams*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN 978-3-540-88788-1, 2010.
- [209] G. Bai and M.-A. Nicolet. Defects production and annealing in self-implanted Si. *Journal of Applied Physics*, 70(2):649–655, 1991.
- [210] P. Pellegrino, P. Lévêque, J. Lalita, A. Hallén, C. Jagadish, and B. G. Svensson. Annealing kinetics of vacancy-related defects in low-dose MeV self-ion-implanted n-type silicon. *Physical Review B*, 64(19):195211, 2001.
- [211] S. Libertino, J. L. Benton, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, J. M. Poate, S. Coffa, P. G. Fuochi, and M. Lavallo. The effect of impurity content on point defect evolution in ion implanted and electron irradiated Si. *Applied Physics Letters*, 70(22):3002–3004, 1997.
- [212] B. J. Villis. *Studies of the electrical and optical properties of defects in ion implanted silicon*. Dissertation, School of Physics, The University of Melbourne, 2010.
- [213] J. W. Corbett. Radiation damage in silicon and germanium. *Radiation Effects*, 6(1):3–10, 1970.

- [214] B. G. Svensson, C. Jagadish, A. Hallen, and J. Lalita. Generation of vacancy-type point defects in single collision cascades during swift-ion bombardment of silicon. *Physical Review B*, 55(16):10498, 1997.
- [215] J. R. Troxell. Ion-implantation associated defect production in silicon. *Solid-State Electronics*, 26(6):539–548, 1983.
- [216] A. Claverie, C. Vieu, J. Faure, and J. Beauvillain. Cross-sectional high-resolution electron microscopy investigation of argon-ion implantation-induced amorphization of silicon. *Journal of Applied Physics*, 64(9):4415–4423, 1988.
- [217] E. C. Baranova, V. M. Gusev, W. V. Martynenko, C. V. Starinin, and I. B. Haibullin. On silicon amorphization during different mass ion implantation. *Radiation Effects*, 18(1-2):21–26, 1973.
- [218] J. R. Dennis and E. B. Hale. Crystalline to amorphous transformation in ion-implanted silicon: a composite model. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1119–1127, 1978.
- [219] Frank Schrempel. *Kristallanalyse mit Ionenstrahlen*. Vorlesungsfolien, Institut für Angewandte Physik, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [220] K. Gärtner. Modified master equation approach of axial dechanneling in perfect compound crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227(4):522–530, 2005.
- [221] U. Blumröder, M. Steglich, F. Schrempel, P. Hoyer, and S. Nolte. THz emission from argon implanted silicon surfaces. *physica status solidi (b)*, 252(1):105–111, 2015.
- [222] H. Jeong, J. Jeong, G. H. Song, and Y. Jho. Excitation wavelength dependence of terahertz radiation from InAs: UV versus IR. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(1):262–264, 2010.
- [223] P. N. Favennec and D. Diguët. Electrical properties of proton-bombarded $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. *Applied Physics Letters*, 23(10):546–547, 1973.
- [224] H. E. Maldonado Peres and F. J. Fernandez Ramirez. High resistivity silicon layers obtained by hydrogen ion implantation. *Brazilian Journal of Physics*, 27(4):237–239, 1997.
- [225] S. Daliento, L. Mele, P. Spirito, L. Gialanella, and B. N. Limata. Lifetime and resistivity modifications induced by helium implantation in silicon: Experimental

- analysis with an ac profiling technique. *Journal of Applied Physics*, 103(2):024504, 2008.
- [226] S. Ahmed, P. Too, R. Gwilliam, and B. J. Sealy. Electrical isolation of n-type GaAs and InP using helium ion irradiation at variable target temperatures. *Applied Physics Letters*, 79(21):3533–3535, 2001.
- [227] G. Müller and S. Kalbitzer. The crystalline-to-amorphous transition in ion-bombarded silicon. *Philosophical Magazine B*, 41(3):307–325, 1980.
- [228] W. Walukiewicz. Mechanism of fermi-level stabilization in semiconductors. *Physical Review B*, 37(9):4760, 1988.
- [229] M. McPherson. Fermi level pinning in irradiated silicon considered as a relaxation-like semiconductor. *Physica B: Condensed Matter*, 344(1-4):52–57, 2004.
- [230] V. N. Brudnyi, S. N. Grinyaev, and N. G. Kolin. The fermi level pinning in semiconductors (interphase boundaries, clusters, and radiation modification). *Russian Physics Journal*, 46(6):594–600, 2003.
- [231] G. K. Wertheim. Electron-bombardment damage in silicon. *Physical Review*, 110(6):1272, 1958.
- [232] T. Maekawa, S. Inoue, M. Aiura, and A. Usami. The effect of radiation damage on carrier mobility in neutron-transmutation-doped silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 3(2):77, 1988.
- [233] B. R. Gossick. Disordered regions in semiconductors bombarded by fast neutrons. *Journal of Applied Physics*, 30(8):1214–1218, 1959.
- [234] J. H. Crawford Jr and J. W. Cleland. Nature of bombardment damage and energy levels in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 30(8):1204–1213, 1959.
- [235] H. J. Juretschke, R. Landauer, and J. A. Swanson. Hall effect and conductivity in porous media. *Journal of Applied Physics*, 27(7):838–839, 1956.
- [236] M. H. Cohen and J. Jortner. Effective medium theory for the hall effect in disordered materials. *Physical Review Letters*, 30(15):696, 1973.
- [237] G. Müller and S. Kalbitzer. On the insulating properties of the interfacial layer between ion bombarded-amorphous and crystalline silicon. *Applied Physics*, 13(3):255–259, 1977.

- [238] U. Blumröder, H. Hempel, K. Füchsel, P. Hoyer, A. Bingel, R. Eichberger, T. Unold, and S. Nolte. Investigating subsurface damages in semiconductor–insulator–semiconductor solar cells with THz spectroscopy. *physica status solidi (a)*, 214(5):1600590, 2017.
- [239] A. R. Forouhi and I. Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Physical Review B*, 34(10):7018, 1986.
- [240] M. Fried, T. Lohner, W. A. M. Aarnink, L. J. Hanekamp, and A. van Silfhout. Determination of complex dielectric functions of ion implanted and implanted-annealed amorphous silicon by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 71(10):5260–5262, 1992.
- [241] R. Reitano, M. G. Grimaldi, P. Baeri, E. Bellandi, S. Borghesi, and G. Baratta. Transition from relaxed to derelaxed amorphous silicon: Optical characterization. *Journal of Applied Physics*, 74(4):2850–2855, 1993.
- [242] F. E. Rougieux, D. MacDonald, and A. Cuevas. Transport properties of p-type compensated silicon at room temperature. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):787–793, 2011.
- [243] M. Cuevas. Mobility of Electrons in Compensated Semiconductors. I. Experiment. *Physical Review*, 164(3):1021, 1967.
- [244] G. A. Swartz. Computer model of amorphous silicon solar cell. *Journal of Applied Physics*, 53(1):712–719, 1982.
- [245] M. Finetti, R. Galloni, and A. M. Mazzone. Influence of impurities and crystalline defects on electron mobility in heavily doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 50(3):1381–1385, 1979.
- [246] J. F. Lin, S. S. Li, L. C. Linares, and K. W. Teng. Theoretical analysis of hall factor and hall mobility in p-type silicon. *Solid-State Electronics*, 24(9):827–833, 1981.
- [247] I. G. Kirnas, P. M. Kurilo, P. G. Litovchenko, V. S. Lutsyak, and V. M. Nitsovich. Concentration dependence of the hall factor in n-type silicon. *physica status solidi (a)*, 23(2):K123–K127, 1974.
- [248] G. Winterling. Amorphes silizium (a-si). *Physik in unserer Zeit*, 16(2):50–62, 1985.
- [249] G. Mütter, S. Kalbitzer, and G. N. Greaves. Ion beams in amorphous semiconductor research. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 45, pages 85–127. Elsevier, 1997.

- [250] N. F. Mott. Electrons in disordered structures. *Advances in Physics*, 16(61):49–144, 1967.
- [251] S. Sato and T. Ohshima. Electronic transport transition of hydrogenated amorphous silicon irradiated with self ions. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60(3):2288–2299, 2013.
- [252] Q. Gu, E. A. Schiff, S. Grebner, F. Wang, and R. Schwarz. Non-Gaussian transport measurements and the Einstein relation in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 76(17):3196, 1996.
- [253] P. G. Le Comber and W. E. Spear. Electronic transport in amorphous silicon films. *Physical Review Letters*, 25(8):509, 1970.
- [254] W. Fuhs, M. Milleville, and J. Stuke. Drift mobility and photoconductivity in amorphous silicon. *physica status solidi (b)*, 89(2):495–502, 1978.
- [255] D. Allax. Hole drift mobility in amorphous silicon. *Philosophical Magazine B*, 38(4):381–392, 1978.
- [256] S. Dinca, G. Ganguly, Z. Lu, E. A. Schiff, V. Vlahos, C. R. Wronski, and Q. Yuan. Hole drift-mobility measurements in contemporary amorphous silicon. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 762, 2003.
- [257] A. R. Moore. Electron and hole drift mobility in amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 31(11):762–764, 1977.
- [258] Kevin Füchsel. *Nanostrukturierte Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzellen*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2013.
- [259] T. Mochizuki, A. Ito, H. Nakanishi, K. Tanahashi, I. Kawayama, M. Tonouchi, K. Shirasawa, and H. Takato. Noncontact evaluation of electrical passivation of oxidized silicon using laser terahertz emission microscope and corona charging. *Journal of Applied Physics*, 125(15):151615, 2019.
- [260] Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (www.ioffe.ru). Band structure GaAs [online]. Verfügbar unter: www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/bandstr.html, Zugriff am: 24.10.2020.
- [261] RefractiveIndex.info. Optical constants of InAs [online], Zugriff am: 24.10.2020. URL <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=InAs&page=Aspn>.

- [262] L. J. van der Pauw. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*, 20(8):220–224, 1958.
- [263] M. Balkanski and R. F. Wallis. *Semiconductor physics and applications*, volume 8. Oxford University Press, ISBN 0-19-851740-8, 2000.
- [264] Dirk-Gunnar Welsch. *Statistik*. Vorlesungsskript, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
- [265] J. R. Knab, X. Lu, F. A. Vallejo, G. Kumar, T. E. Murphy, and L. M. Hayden. Ultrafast carrier dynamics and optical properties of nanoporous silicon at terahertz frequencies. *Optical Materials Express*, 4(2):300–307, 2014.
- [266] Fritz Falk. *Photovoltaik*. Vorlesungsskript, Friedrich-Schiller-Universität Jena, WS 2008/09.
- [267] C. G. B. Garrett and W. H. Brattain. Physical theory of semiconductor surfaces. *Physical Review*, 99(2):376, 1955.
- [268] E. O. Johnson. Large-signal surface photovoltage studies with germanium. *Physical Review*, 111(1):153, 1958.
- [269] W. Shockley and W. T. Read Jr. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835, 1952.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1. Relaxationsprozesse nach fs-Anregung | 10 |
| 2.2. Dipolantenne | 12 |
| 2.3. Simulation photoleitender Schalter mittels Drude-Modell | 14 |
| 2.4. Large-Area-Emitter | 16 |
| 2.5. Oberflächenfeld und Dember-Effekt | 20 |
| 2.6. THz-Emission GaAs und InAs | 21 |
| 3.1. Messprinzip der THz-Spektroskopie | 26 |
| 3.2. Interdigitalantenne | 27 |
| 3.3. Frequenzfilterung durch Parabolspiegel und Detektor | 29 |
| 3.4. Entstehung der Oberflächenphotospannung | 32 |
| 3.5. Schematische Darstellung des SPV-Messplatzes | 33 |
| 3.6. Messprinzip der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie | 34 |
| 3.7. Messaufbau der transienten Photoreflektivitätsmessung | 36 |
| 4.1. THz-Emission Silizium unter 800 nm-Anregung | 43 |
| 4.2. Berechnungen zur THz-Emission in Silizium bei Anregung mit 800 nm | 46 |
| 4.3. Ladungen der Si/SiO ₂ -Grenzfläche | 49 |
| 4.4. Defektmodell der Si/SiO ₂ -Grenzfläche | 50 |
| 4.5. Zustandsdichteverteilung während der nativen Oxidation | 51 |
| 4.6. SPV-Untersuchung unterschiedlich dotierter Siliziumwafer | 53 |
| 4.7. Banddiagramm p- und n-Halbleiter | 54 |
| 4.8. Defektverteilung nasschemischer Oxide | 57 |
| 4.9. Einfluss der Grenzflächenpräparation auf die THz-Emission | 60 |
| 4.10. Anregungsbedingungen der SPV-Messung im Vergleich zur THz-Messung | 62 |
| 4.11. Vergleich der Messinformation bei der THz- und der SPV-Messung | 64 |
| 4.12. THz-Emission unter Berücksichtigung des Nichtgleichgewichtspotentials | 65 |

| | |
|--|-----|
| 4.13. Einfluss von Grenzflächendefekten auf das Nichtgleichgewichtspotenzial . . . | 67 |
| 4.14. Einfluss von Oxidladungen auf die THz-Emission | 69 |
| 5.1. Implantationsprofil | 74 |
| 5.2. Ergebnisse der RBS-Untersuchung | 76 |
| 5.3. Vergleich RBS- und SE-Untersuchung | 78 |
| 5.4. Zeitkonstanten implantierter Siliziumproben | 79 |
| 5.5. Fluenzabhängigkeit der THz-Emission unter Anregung mit 800 nm | 82 |
| 5.6. Fluenzabhängigkeit der THz-Emission unter Anregung mit 400 nm | 84 |
| 5.7. Auswirkung der Defektakkumulation auf den spezifischen Widerstand . . . | 86 |
| 5.8. Ausbildung einer Raumladungszone nach Implantation | 87 |
| 5.9. Einfluss der Defektakkumulation auf die Stromdichte | 90 |
| C.1. Drift-und Diffusionsanteile an der THz-Emission von Silizium | 112 |
| D.1. Schematische Darstellung der Ladungsträgerakkumulation | 113 |
| D.2. SPV-Transienten unterschiedlich dotierter Si-Wafer | 114 |
| D.3. Akkumulation von Ladungsträgern durch die Wiederholrate des Lasersystems | 117 |
| E.1. Darstellung des Einfangens von Ladungsträgern an Defektzuständen | 119 |
| E.2. Bandverbiegung p-Silizium | 120 |
| F.1. THz-Emission von Silizium unter 400 nm Anregung | 126 |

Symbole

A Fläche.

α Absorptionskoeffizient.

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

D_{it} Zustandsdichte der Grenzflächenzustände.

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), E(z, t)$ allgemein für orts- und zeitabhängiges elektrisches Feld (vektoriell, skalar).

E Energie.

ΔE Überschussenergie.

E_G Energie Bandlücke.

$E_{h\nu}$ Photonenenergie.

ϵ_0 Dielektrizitätskonstante Vakuum.

ϵ_r relative Dielektrizitätszahl.

f Frequenz, Besetzungswahrscheinlichkeit.

f_{Rep} Repetitionsrate Lasersystem.

\mathbf{j}, j Stromdichte (vektoriell, skalar).

k_B Boltzmann-Konstante.

$\lambda = p_b/n_i$ Dotierungsfaktor.

λ Wellenlänge.

m_0 freie Elektronenmasse.

μ_n, μ_p Mobilität Elektronen, Löcher.

m^*, m_{eff} effektive Masse Elektronen bzw. Löcher.

μ_0 Permeabilität Vakuum.

$n(z), p(z)$ ortsabhängige Konzentration an Elektronen und Löchern.

n_{akk} akkumulierte Ladungsträgerdichte.

$\Delta n(z), \Delta p(z)$ Überschusskonzentration an Elektronen und Löchern.

n_b, p_b Gleichgewichtskonzentration an Elektronen und Löchern im Bulk (Dotierkonzentration).

N_D, N_A Konzentration Donatoren, Akzeptoren.

n_i intrinsische Ladungsträgerdichte.

n_0 Ladungsträgerkonzentration nach einem Laserpuls.

n Brechungsindex.

Φ, φ allg. elektrisches Potential, einheitenloses Potential.

P Polarisation.

P_{mitt} mittlere Anregungsleistung.

q Elementarladung.

Q allg. Ladung.

r Ortsvektor, Betrag.

R Reflexion.

ρ spezifischer Widerstand.

$\rho(z)$ ortsabhängige Ladungsträgerdichte.

τ Zeitkonstanten.

T Temperatur.

t Zeit.

U elektrische Spannung.

v Geschwindigkeit.

W Ausdehnung Raumladungszone.

z Koordinate in Richtung des Halbleiterinnern.

Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

| | |
|----------|-----------------|
| bspw. | beispielsweise |
| bzw. | beziehungsweise |
| im Allg. | im Allgemeinen |
| v.a. | vor allem |
| z. Bsp. | zum Beispiel |

Instituts- und Firmennamen

| | |
|------|--|
| FSU | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| HZB | Helmholtz-Zentrum Berlin |
| IAP | Institut für Angewandte Physik |
| IFK | Institut für Festkörperphysik |
| IPHT | Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V. |
| RCA | Radio Corporation of America |

Messverfahren, chemische und technische Bezeichnungen

| | |
|---------|---|
| BBO | β -Barium borate |
| C-V | Capacitance-Voltage |
| DDM | Drift-Diffusionsmodell |
| EFISH | Electric Field Induced Second Harmonic Generation |
| EMA | Effektivmedianansatz |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| ITO | Indium Tin Oxide |
| LT-GaAs | low temperature grown GaAs |
| MIS | Metal-Insulator-Semiconductor |
| MOS | Metal-Oxid-Semiconductor |
| OPTP | Optical-pump THz Probe |
| RBS | Rutherford-Rückstreupektroskopie |

| | |
|---------|---|
| RD-SOS | radiation damaged Silicon on Sapphire |
| RLZ | Raumladungszone |
| SE | Spektroskopische Ellipsometrie |
| SIS | Semiconductor-Insulator-Semiconductor |
| SPV | Surface Photovoltage (Oberflächenphotospannung) |
| TCO | Transparent Conductive Oxid |
| TD-SHG | Time Dependent Second Harmonic Generation |
| THz-ES | THz-Emissionsspektroskopie |
| THz-TDS | THz Time Domain Spectroscopy (THz-Zeitbereichspektroskopie) |
| TP | Transiente Photoreflektivitätsmessung |
| TRS | THz Transmissions-und Reflexionsspektroskopie |

Publikationsliste

Fachartikel

1. E. Manske, T. Fröhlich, R. Füßl, I. Ortlepp, R. Mastylo, U. Blumröder, D. Dontsov, M. Kühnel and P. Köchert “Progress of nanopositioning and nanomeasuring machines for cross-scale measurement with sub-nanometre precision”, *Measurement Science and Technology*, 2020, 31(8), p. 085005.
2. U. Blumröder, M. Zilk, H. Hempel, P. Hoyer, T. Pertsch, R. Eichberger, T. Unold and S. Nolte, “Influence of structure geometry on THz emission from Black Silicon surfaces fabricated by reactive ion etching”, *Optics Express*, 2017, 25(6), pp. 6604-6620.
3. U. Blumröder, H. Hempel, K.Füchsel, P. Hoyer, A. Bingel, R. Eichberger, T. Unold, and S. Nolte, “Investigating subsurface damages in semiconductor-insulator-semiconductor solar cells with THz spectroscopy” *physica status solidi (a)*, 2017, 214(5), p. 1600590.
4. U. Blumröder, M. Steglich, F.Schrempel, P.Hoyer and S. Nolte, “THz emission from argon implanted silicon surfaces” *physica status solidi (b)*, 2015, 252(1), pp. 105-111.
5. P.Hoyer, G. Matthäus, U. Blumröder, K.Füchsel and S. Nolte, “Induced terahertz emission as a probe for semiconductor devices” *Applied Physics Letters*, 2011, 99(22), p. 221112.

Konferenzbeiträge

1. U. Blumröder, P. Köchert, T. Fröhlich, R. Füßl, I. Orllepp, U. Gerhardt, R. Mastylo, J. Flügge, H. Bosse, E. Manske “Comb-referenced interferometry in nanopositioning and nanomeasuring machines”, Abstract accepted for Nanometrology 2020, conference postponed due to COVID-19.
2. E. Manske, T. Fröhlich, R. Füßl, R. Mastylo, U. Blumröder, P. Köchert, O. Birli, I. Orllepp, C. Pruß, F. Schwesinger, A. Meister “Scale spanning subnanometer metrology up to ten decades”, *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI.*, International Society for Optics and Photonics, 2019, S. 110560L.
3. P. Köchert, U. Blumröder und E. Manske, “Ultrastable metrology laser at 633 nm using an optical frequency comb”, *Optical Micro-and Nanometrology VII.*, International Society for Optics and Photonics, 2018, S. 106780S.
4. U. Blumröder, H. Angermann, C. Kloß and S. Nolte, “Influence of doping concentration and surface preparation on THz emission from silicon” *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, IEEE, 2016, S. 1-2.
5. U. Blumröder, S. Nolte, P. Hoyer and A. Tünnermann, “Influence of surface treatment of silicon observed with THz emission spectroscopy”, *OSI 10: Optics of surfaces and interfaces*, Chemnitz, Germany, 2013.
6. U. Blumröder, S. Nolte, and A. Tünnermann, “Observing surface charges in oxide coatings on silicon surfaces with THz emission spectroscopy” *DPG-Frühjahrstagung*, Jena, Germany, 2013.
7. U. Blumröder, P. Hoyer, G. Matthäus, K. Fücksel, A. Tünnermann and S. Nolte “THz emission as a probe for silicon-based multilayer systems”, *Photonics West*, San Francisco, CA, USA, 2013.
8. U. Blumröder, K. Fücksel, U. Schulz, N. Kaiser and A. Tünnermann “Stochastic nanostructures on polymers for photovoltaic applications” *Society of Vacuum Coaters, 52nd, Annual Technical Conference Proceedings*, Santa Clara, CA, USA, 2009.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe Dritter sowie ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommene Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir nachstehend aufgeführte Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Heike Angermann (Helmholtz-Zentrum Berlin):
Nasschemische Probenpräparation und SPV-Messungen, Bestimmung der Ausgangsbandverbiegung (Dr. Lars Korte, HZB)
2. Dr. Frank Schrempel (Institut für Angewandte Physik, FSU Jena):
RBS-Untersuchungen
3. Patrick Hoffmann (Institut für Festkörperphysik, FSU Jena):
Durchführung Ionenimplantation
4. Dr. Christian Karras (Leibniz-Institut für Photonische Technologien IPHT):
Transiente Photoreflektivitätsmessungen
5. Dr. Martin Steglich (ehemals Institut für Angewandte Physik, FSU Jena):
Ellipsometrie-Untersuchungen
6. Clemens Kloss: Elektrische Charakterisierung der Siliziumwafer im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit
7. Dr. Martin Otto (ehemals Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg):
Bereitstellung einer AlO_x-beschichteten Siliziumprobe

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (“Promotionsberatern” oder anderen Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

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

Teile dieser Arbeit wurden aus Prioritätsgründen bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 21.11.2021

Ulrike Blumröder

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen Menschen, die mich während der Erstellung dieser Arbeit begleitet haben, bedanken. Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Andreas Tünnermann und Prof. Dr. Stefan Nolte für die Möglichkeit danken dieses Thema am Institut für Angewandte Physik zu bearbeiten. Insbesondere Prof. Stefan Nolte danke ich für die Betreuung der Arbeit auch nach Beendigung meines Arbeitsverhältnisses am IAP und vor allem für seine immerwährende Unterstützung in den letzten Jahren. Der Carl-Zeiss-Stiftung möchte ich für die Finanzierung meiner Forschungsarbeit im Rahmen eines Doktorandenstipendiums 2012-2014 danken. Ich möchte mich insgesamt bei der gesamten Arbeitsgruppe der Ultraschnellen Optik am IAP für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken, besonders meinen Kollegen Ria Krämer, Dr. Daniel Richter und René Heilmann. Bei Herrn Dr. Gabor Matthäus und Dr. Anika Brahm möchte ich mich für die Einarbeitung in die THz-Zeitbereichspektroskopie bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an viele ehemalige Kollegen aus dem IAP. Dies sind insbesondere: Dr. Martin Steglich für die Ellipsometriemessungen und alle möglichen Gespräche zum Thema Halbleiterphysik, Thomas Käsebier für die Präparation der Black-Silicon-Proben, Dr. Frank Schrepel für die Einarbeitung in die Grundlagen der Ionenimplantation und die RBS-Messungen, Dr. Matthias Zilk für die optischen Simulationen der Black-Silicon-Proben sowie Dr. Thomas Siefke, Carsten Stock, Dr. Stefanie Kroker, Matthias Falkner, Dr. Reinhard Geiß und Michael Steinert. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Clemens Kloß und Herrn Muhammad Ahmad für ihre Unterstützung im Rahmen studentischer Arbeitsprojekte.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei allen externen Kollegen für ihre Hilfe bedanken. Besonders Frau Dr. Heike Angermann möchte ich für Ihre Bereitschaft zur Durchführung der SPV-Messungen, ihren Rat und Zuspruch danken. Ebenso gilt mein Dank Dr. Lars Korte. Danken möchte ich weiterhin Herrn Dr. Christian Karras für die Durchführung der transienten Photoreflektivitätsmessungen, Patrick Hoffmann für die Durchführung der Ionenimplantation, Dr. Astrid Bingel und Dr. Kevin Füchsel für die Präparation der SIS-Übergänge sowie Dr. Patrick Hoyer. Ebenso bedanken möchte ich mich bei den Kollegen Hannes Hempel, Dr. Rainer Eichberger und Dr. Thomas Unold aus dem HZB für die Durchführung von OPTP-Versuchen an SIS-Übergängen und Black Silicon und die dar-

aus resultierenden gemeinsamen Veröffentlichungen.

Für hilfreiche fachliche Gespräche möchte ich mich bei Herrn Dr. Fritz Falk bedanken. Ebenso möchte ich mich für physikalischen und experimentellen Rat bei Prof. Dr. Herbert Stafast, Herrn Dr. Udo Reislöhner und Herrn Dr. Frank Schwierz bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine jetzige Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft meiner Kollegen. Insbesondere bei Prof. Eberhard Manske möchte ich mich für seine beständige Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei all meinen Freunden bedanken, die mir in den vergangenen anderthalb Jahren so sehr zur Seite standen.

Zum Abschluss möchte ich das wahrscheinlich größte Dankeschön an meine Familie und an meinen Wilmfried richten. Ich danke euch für eure unermüdliche Hilfe und dafür, dass ihr mich immer unterstützt habt und an meiner Seite seid. Ich danke meiner Familie insbesondere dafür, dass sie mir in den vergangenen anderthalb Jahren so unendlich viel Halt gegeben hat und ich danke meinem Wilmfried, dass er mich immer unterstützte, an mich glaubte und so viel Freude in mein Leben brachte.