

Strukturbildung von porösem Silizium

Markus Bernhard Rauscher

27. Juli 1999

Strukturbildung von porösem Silizium

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Markus Bernhard Rauscher
aus München

München, den 27. Juli 1999

Erstgutachter: Prof. Herbert Spohn

Zweitgutachter: Prof. Johann Peisl

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1999

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Poröses Silizium	3
1.1 Entdeckung und Anwendung von porösem Silizium	3
1.2 Morphologie	5
1.2.1 Poren oder Polieren?	5
1.2.2 Verschiedene Porenformen und Größen	6
1.2.3 Experimentelle Charakterisierung	9
1.3 Herstellung im Detail	13
1.3.1 Experimenteller Aufbau	13
1.3.2 Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Halbleiter	13
1.3.3 Transport von Reaktanden	16
2 Modellbildung	20
2.1 Längenskalen	20
2.2 Mikroporen	21
2.2.1 DLA und Mikroporen	21
2.2.2 Auf der Nanometerskala	24
2.2.3 Die Haupteigenschaften des Modells	30
2.3 Makroporen	31
2.3.1 Fingerartige Strukturen in Silizium und anderen Systemen	31
2.3.2 Drift und Diffusion	33
2.3.3 Abschirmung und Verarmungszonen	35
2.4 Mesoporen	36
2.4.1 Dendriten und dielektrischer Durchbruch	36
2.4.2 Zwischen Makro- und Mikroporen	37
2.5 Porenwachstumsfront	38
2.5.1 Instabilitäten bei der Elektrodeposition	38
2.5.2 Transport auf großen Skalen	39
2.5.3 Instabilität aus Stabilitätsanalysen	42

3	Stabilitätsanalysen	43
3.1	Grenzflächenwachstum	43
3.1.1	Die Wachstumsgleichung	43
3.1.2	Dispersionsrelationen	44
3.1.3	Valenz	47
3.2	Einfache „Spielmodelle“	47
3.2.1	Einfaches Laplacesches Wachstum	48
3.2.2	Laplacesches Wachstum mit zwei Feldern	61
3.2.3	Helmholtzsches Wachstum	69
3.2.4	Helmholtz-Laplacesches Wachstum	79
3.2.5	Helmholtzsches Wachstum mit zwei Feldern	88
3.3	Nernst-Plancksches Wachstum	94
3.3.1	Das Modell	94
3.3.2	Verbindung zu den Spielmodellen	96
3.3.3	Die stationäre Lösung	97
3.3.4	Zur Linearisierung	102
3.3.5	Linearisierung um $\delta h = 0$ und $J = 0$	107
3.4	Boltzmannsches Wachstum	115
3.4.1	Die lineare Boltzmannsgleichung	115
3.4.2	Absorbierende Randbedingungen	116
3.4.3	Eine geschicktere Wahl der Reflektivität	122
3.4.4	Zur Linearisierung	123
3.4.5	Kleine mittlere freie Weglängen	124
3.4.6	Auf kleinen Skalen – Ballistic deposition	136
3.5	Zusammenfassung	140
4	Zusammenfassung	143
4.1	Lineare Stabilität und poröses Silizium	143
4.1.1	Auf der Nanometerskala	143
4.1.2	Makroporen	144
4.1.3	Die Stabilität der Mikroporenfront	145
4.2	Ausblick	146
	Zur Notation	148
	Literaturverzeichnis	151
	Danksagung	163
	Lebenslauf	164

Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren wurden bei der Beschreibung und dem Verständnis der Dynamik von Grenzflächen große Fortschritte gemacht. Dabei ist es gelungen, sehr verschiedene Systeme, wie zum Beispiel dendritisches Wachstum, gerichtetes Erstarren, Flammenfronten, viskoses Fingern, Elektrodeposition oder das Wachstum von Bakterienkolonien durch Modelle zu verstehen, die auf den gleichen Grundkonzepten basieren.

Poröses Silizium ist nicht nur ein faszinierend reichhaltiges Beispiel für Strukturbildung in dissipativen Systemen, sondern hat auch eine ganze Reihe von technischen Anwendungen. Diese basieren alle, direkt oder indirekt, auf der Morphologie des porösen Siliziums. Ziel dieser Arbeit ist es, Konzepte, wie sie zur Erklärung der oben erwähnten Wachstumsphänomene verwendet werden, auf die Bildung von porösem Silizium zu übertragen, um die Strukturbildung zu verstehen und die Zusammenhänge zwischen der Morphologie und den Wachstumsparametern zu erklären.

Poröses Silizium entsteht durch anodisches Ätzen von Silizium in Flußsäure oder anderen HF-haltigen Elektrolyten. Beim Wachstum von porösem Silizium handelt es sich nicht um einen Ablagerungsprozess. An der Oberfläche des Siliziums bilden sich Ätzkanäle, die den Kristall durchlöchern und so eine poröse Struktur zurücklassen. Je nach Säurekonzentration und -art, Dotierung, Stromdichte und Beleuchtung haben die Poren wie auch die dazwischenliegenden Kristallite, Durchmesser von wenigen Nanometern (mikroporöses Silizium) bis zu einigen Mikrometern (Makroporen). Die Mikroporen bilden ein nahezu isotropes Netzwerk, wogegen die Makroporen in kristallographische (100)-Richtungen wachsen und sehr regelmäßige Gitter formen. Die Porenschicht ist meist sehr homogen und hat sowohl zum Elektrolyten als auch zum Substrat gut definierte Grenzflächen.

Das Auflösen des Siliziums geschieht durch eine elektrochemische Reaktion und die Ätzrate ist durch die lokale Stromdichte gegeben. Der Strom wiederum ist durch den Transport von Reaktanden und Reaktionsprodukten zur und von der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt bestimmt. Ein Modell zur Beschreibung des Porenwachstums muß also bei der Beschreibung des Transports im Halbleiter und im Elektrolyten, sowie bei der chemischen Reaktion an der Grenzfläche ansetzen. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die, für die interessierenden

Strukturen relevanten Längenskalen zu richten.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit ist die Morphologie und Phänomenologie des porösen Siliziums zusammengefaßt. Im zweiten Kapitel werden Wachstumsmodelle für verschiedene Porenformen entwickelt, welche die auf den entsprechenden Längenskalen relevanten Prozesse berücksichtigen. Dabei wird der Transport durch partielle Differential- beziehungsweise Integrodifferentialgleichungen beschrieben. Die Struktur der Grenzfläche und die Chemie des Auflösprozesses gehen als Randbedingungen für die Transportgleichungen ein. Sowohl die Transportgleichungen als auch die Randbedingungen sind nichtlinear. Um dennoch aus den Gleichungen Aussagen über das Porenwachstum zu erhalten, werden im dritten Kapitel lineare Stabilitätsanalysen für stark vereinfachte Versionen der Porenwachstumsmodelle durchgeführt. Ziel dabei ist, den Einfluß verschiedener Faktoren wie der Diffusionslänge, der mittleren freien Weglänge, der nichtlinearen Randbedingungen und der Kopplung zwischen verschiedenen Feldern zu untersuchen. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Stabilitätsanalysen zusammengefaßt und deren Bedeutung für poröses Silizium diskutiert.

Kapitel 1

Poröses Silizium

1.1 Entdeckung und Anwendung von porösem Silizium

Silizium ist mit ca. 20% Masse nicht nur eines der in der Erdkruste am häufigsten vertretenen Elemente, vornehmlich als Siliziumdioxid SiO_2 , sondern hat in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts als Grundstoff für Halbleiterbauelemente besondere Bedeutung erlangt. Halbleiterdioden und Transistoren, sei es als einzelne Bauelemente oder zu Millionen auf einem Mikrochip vereint, finden sich heute in fast jedem elektrischen Gerät, vom Hochleistungscomputer bis zur Kaffeemaschine, und fast alle dieser Bauelemente basieren auf Silizium.

Um die Oberfläche der Wafer, des Substrats für die Bauelemente, zu präparieren gibt es verschiedene mechanische und chemische Verfahren. Eines davon, das Elektropolieren, wurde zunächst zur Bearbeitung von Metalloberflächen entwickelt. Dabei wird die zu polierende Oberfläche als Anode in einen Elektrolyten getaucht und so Rauigkeiten elektrochemisch abgetragen. Beim Versuch, dieses Verfahren auf Halbleiter, insbesondere Silizium unter Verwendung von Flußsäure, anzuwenden, stellte man in den fünfziger Jahren fest, daß sich bei zu kleinen Stromdichten oder zu hohen Säurekonzentrationen zuerst eine braune Schicht bildet, die sich beim Erhöhen der Stromstärke ablöst [131, 130]. Dabei handelte es sich um poröses Silizium, wie sich später herausstellen sollte.

Größere Beachtung erhielt das poröse Silizium aber erst Anfang der neunziger Jahre, als man entdeckte, daß poröses Silizium schon bei Zimmertemperatur Photolumineszenz mit hoher Quantenausbeute zeigt [22, 74]. Im Gegensatz dazu kann kristallines Silizium, einem Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von ca. 1,12 eV, nicht zum Leuchten gebracht werden. Der Ursprung dieser Lumineszenz, ob durch Oberflächenzustände, Oxidschichten oder Quantenconfinement verursacht, ist allerdings noch immer Gegenstand von Diskussionen.

Der Boom, den poröses Silizium seit Anfang der neunziger Jahre erfahren hat,

wurde hauptsächlich durch die optischen Eigenschaften ausgelöst [22, 42, 74].¹ Optoelektronische Bauelemente, insbesondere Leuchtdioden oder Halbleiterlaser, lassen sich aus kristallinem Silizium nicht herstellen, da dieses nicht elektrisch zur Lumineszenz angeregt werden kann. Für diese Zwecke müssen andere, wesentlich teurere Halbleiter verwendet werden. Dies führt jedoch zu Problemen, wenn man elektronische Schaltungen mit optischen Elementen auf einem Siliziumchip kombinieren will, da die Unterschiede in der Kristallstruktur zu Verspannungen und Gitterfehlstellen führen. Die Lumineszenzeigenschaften von porösem Silizium ermöglichen es aber, Leuchtdioden billig und einfach auf Siliziumbasis herzustellen, wenn auch bis jetzt noch mit einem kleineren Wirkungsgrad als herkömmliche Leuchtdioden [36, 99, 29].

Aber auch die Photolumineszenz, also die Anregung von Lumineszenz durch Licht, läßt sich ausnutzen. Poröses Silizium, beziehungsweise die darin enthaltenen Nanokristallite werden als Lichtquelle für optische Nahfeldmikroskopie diskutiert. Durch kurzwelliges Licht angeregt stellen die Kristallite winzige Lichtquellen mit einer Ausdehnung von Bruchteilen der emittierten Wellenlänge dar. An der Spitze der Sonde eines Rasterkraftmikroskops angebracht, können dazu dienen, Oberflächen lokal zu spektroskopieren [44, 50]. Poröses Silizium zeigt außerdem optische Nichtlinearitäten. Diese äußern sich zum Beispiel in optisch induzierter Absorption, was die Verwendung für rein optische Schalter nahelegt [86, 85].

Unabhängig von den optischen Eigenschaften wurde bereits Anfang der achtziger Jahre vorgeschlagen, poröses Silizium zu oxidieren und für SOI-Systeme (SOI – semiconductor on insulator) zu verwenden [43, 122]. Die durch die chemische Oxydation von porösem Silizium gewonnenen SiO_2 -Schichten zeichnen sich durch Homogenität und elektrische Durchbruchfestigkeit aus und sind weniger verspannt als thermische Oxide gleicher Dicke. Zudem kann poröses Silizium auch als Opferschicht bei der Herstellung von freitragenden Strukturen benutzt werden, um die Integration von mechanischen und elektrischen Komponenten auf einem Siliziumchip zu vereinfachen [40].

Da die porösen Schichten sehr homogen sein können und die Porosität² sehr einfach durch die Stromstärke beim Ätzen zu kontrollieren ist, lassen sich dielektrische Schichtsysteme für die Anwendung als optische Filter sehr einfach herstellen [128]. Der Vorteil ist, daß die Abfolge und Dicke der Schichten ohne großen Aufwand an die jeweilige Anwendung angepaßt werden kann.

Die große innere Oberfläche macht poröses Silizium zudem als Träger von Oberflächenreaktionen interessant. Zum Beispiel lassen sich an den Porenwänden Substanzen adsorbieren, die beim Kontakt mit bestimmten Stoffen das chemische Potential der Grenzfläche ändern, was sich durch Kapazitätsmessungen nachweisen läßt [114, 19]. Solch eine Anordnung kann zum Beispiel zum Nachweis von

¹Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln zum porösen Silizium [43, 54, 60, 63, 104, 116, 122].

²Die Porosität ist das Verhältnis des Volumens der Poren zum Gesamtvolumen der Probe.

Penicillin dienen [129].

Regelmäßige Porengitter mit typischen Abständen im Mikrometerbereich (siehe 1.2.2), die sich aus n-dotiertem Silizium herstellen lassen, sind zudem als Photonic bandgap materials geeignet [15, 16, 48, 46, 47], da sie in einem bestimmbareren Energiebereich in zwei oder allen drei Raumrichtungen kein Licht durchlassen. Diese Strukturen sind nicht nur als optische Filter geeignet. In ihnen lassen sich zudem Photonen einsperren und über Defekte leiten, wie Elektronen und Löcher in einem Halbleiter, was zu dem Begriff „Photonik“ geführt hat.

Durch Auskleiden mit einem Dielektrikum und Verfüllen mit einem elektrischen Leiter lassen sich aus diesen regelmäßigen Porengittern Kondensatoren mit großer innerer Oberfläche auf kleiner Grundfläche fertigen [78]. Sowohl thermische Belastbarkeit und als auch Durchbruchsspannung sind höher als bei herkömmlichen Keramik Kondensatoren.

Obwohl diese Auflistung von Anwendungen keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, macht sie die Vielseitigkeit von porösem Silizium deutlich. All diese Verwendungsmöglichkeiten haben gemeinsam, daß sie, direkt oder indirekt, auf der reichhaltigen Morphologie von porösem Silizium basieren.

1.2 Morphologie

1.2.1 Poren oder Polieren?

Wie bereits erwähnt, wurde poröses Silizium beim Versuch, Halbleiter zu elektrolieren, entdeckt. Dabei lassen sich Halbleiter, insbesondere Silizium jeder Dotierung, durchaus elektrolieren, wenn die Stromdichte einen, von der Flußsäurekonzentration (HF) abhängigen Schwellwert j_{psl} übersteigt, beziehungsweise die Säurekonzentration niedrig genug ist. In Abb. 1.1 ist die Grenzstromstärke j_{psl} für n- und p-Silizium, also für mit Donatoren beziehungsweise Akzeptoren dotiertes Silizium, als Funktion der Säurekonzentration aufgetragen. Die Kurve läßt sich gut durch folgende phänomenologische Beziehung beschreiben

$$j_{\text{psl}} \propto C_{\text{HF}}^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{345\text{meV}}{k_{\text{B}} T}}. \quad (1.1)$$

Dieser Übergang von der Porenbildung zum Elektrolieren geht mit einer Änderung des chemischen Reaktionswegs einher [54, 79]. In dem Stromstärkebereich, in dem Poren gebildet werden, entsteht an der Siliziumanode Wasserstoffgas, was beim Elektrolieren nicht der Fall ist.

Bei noch höheren Stromdichten stellt man fest, daß die Stromstärke bei konstanter Spannung zu oszillieren beginnt. Man führt dies auf ein periodisches Anwachsen und Ablösen einer Siliziumdioxidschicht zurück. Poren werden in diesem Bereich keine gebildet [122].

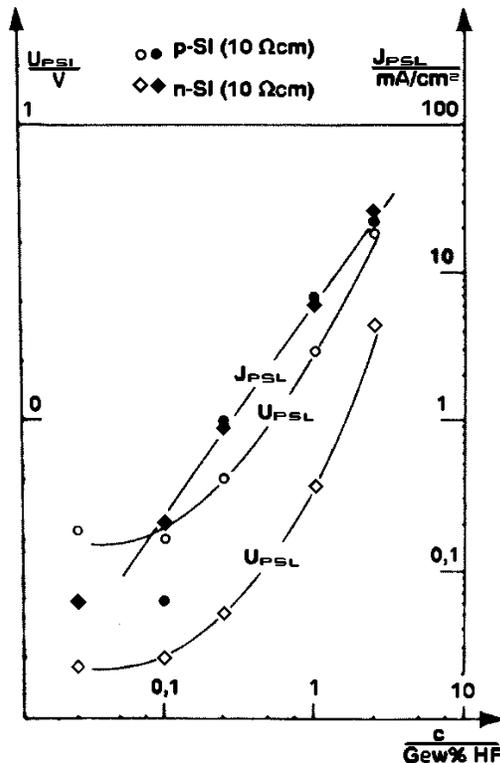


Abbildung 1.1: Die Grenzstromdichte j_{psl} für p- und n-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $10 \Omega\text{cm}$ als Funktion der Säurekonzentration (volle Kreise beziehungsweise Quadrate) aus [79, Seite 39, Abb. 3.9]. Für $j < j_{psl}$ entsteht poröses Silizium während der Wafer für $j > j_{psl}$ elektropoliert wird. Zusätzlich ist noch die entsprechende kritische Ätzspannung aufgetragen.

1.2.2 Verschiedene Porenformen und Größen

Die meisten Anwendungen für poröses Silizium, wie sie in Abschnitt 1.1 vorgestellt wurden, basieren auf der Morphologie der Porenstruktur. Die Klassifizierung erfolgt dabei nach der Größe der Strukturen, also dem Porendurchmesser, dem Porenabstand und der Kristallitgröße. Bei allen Formen des durch elektrochemisches Ätzen hergestellten porösen Siliziums handelt es sich um aus dem Kristall herausgeätzte Strukturen und nicht um Ausscheidungen aus dem Elektrolyten.

Makroporöses Silizium

Makroporen haben typische Abstände und Durchmesser in der Größe von bis zu einigen Mikrometern. Die Richtung der Poren ist stark an Hochsymmetrierichtungen des Siliziumkristalls gebunden. Die bevorzugten Wachstumsrichtungen sind die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Dies führt dazu, daß die Poren schräg zur Substratoberfläche wachsen, wenn diese keine (100) -Oberfläche ist, wie in Abb. 1.2 zu sehen [107]. Auf (100) -Substraten können die Poren fast den ganzen Siliziumwafer durchdringen, siehe Abb. 1.3, [48, 79]. Die Porenspitzen bleiben dabei im wesentlichen in einer Ebene, das heißt, die Poren überholen einander nicht, sondern wachsen alle gleich schnell.

Makroporen wurden zuerst in schwach n-dotiertem Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $0,1\text{--}40 \Omega\text{cm}$ (entsprechend einer Dotierkonzentration

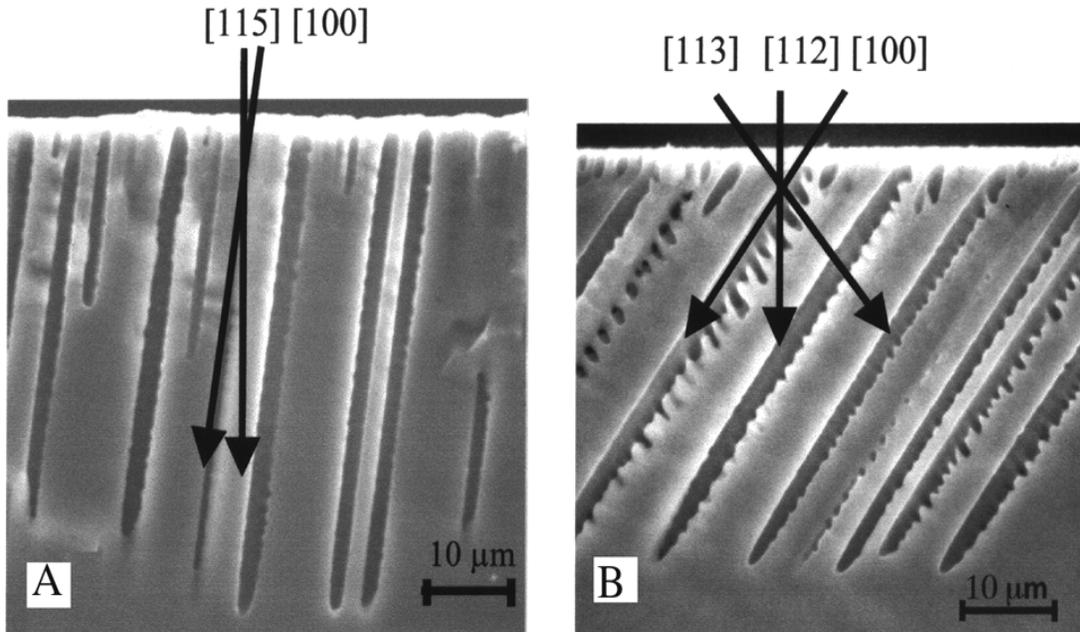


Abbildung 1.2: Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Makroporen in n-Silizium bei einer Mißorientierung des Wafers bezüglich der (100)-Oberfläche von (a) 15° und (b) 35° . Die Poren folgen der [100]-Richtung während die Seitenäste in [113]-Richtung wachsen, aus [107, Fig. 1].

von 10^{15} – $10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$) entdeckt, als die Rückseite des Siliziums beim Ätzen beleuchtet wurde. Die Poren haben einen von der Stromstärke und der Säurekonzentration abhängigen charakteristischen Abstand und Durchmesser. Die Porenwände sind bei (100)-Silizium im allgemeinen glatt und durch Vorgabe von „Startlöchern“ lassen sich sehr regelmäßige Porengitter herstellen, wie sie in Abb. 1.3 abgebildet sind [48, 79].

Inzwischen wurden auch in p-dotiertem Silizium Makroporen entdeckt, siehe Abb. 1.4. Diese bilden sich, wenn man die Flußsäure durch organische, HF-haltige Elektrolyte ersetzt [103], oder auch in extrem schwach dotierten p-Silizium mit einem Widerstand von 100–1000 Ωcm [141]. Allerdings sind diese Makroporen weniger regelmäßig als die in n-Silizium.

Mesoporöses Silizium

Sowohl in hochdotiertem n- als auch p-Silizium, mit weniger als 0,01 Ωcm spezifischen Widerstand (Dotierungsdichte $> 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$), abgekürzt durch n^+ und p^+ , entstehen stark verästelte Poren von einigen Nanometern Abstand, siehe Abb. 1.5. Die Porenfront bleibt, wie auch bei den Makroporen, stabil und die poröse Schicht ist homogen, aber nicht isotrop. Bei n^+ -Silizium ist im Gegensatz zu geringer Dotierung keine Beleuchtung nötig.

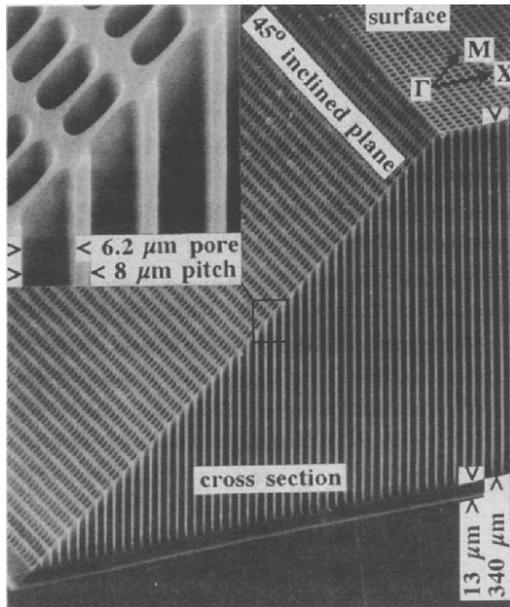


Abbildung 1.3: Quadratisches Makroporengitter in n-Silizium durch lithographisch hergestellte Startlöcher. Die Poren durchdringen fast den ganzen Wafer. Der schräge Anschnitt wurde durch Polieren hergestellt. In der linken oberen Ecke ist eine Ausschnittvergrößerung zu sehen. Die Abbildung stammt aus [47, 46, Fig. 1].

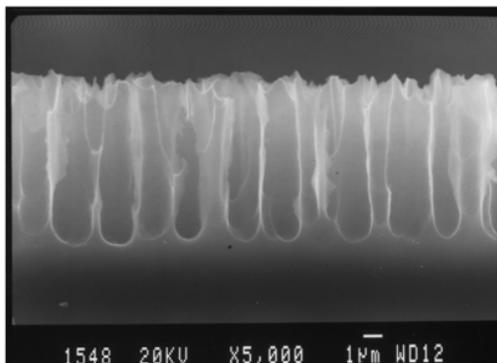


Abbildung 1.4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Makroporen in p-dotiertem Silizium. Die Schicht entstand nach 30-minütigem Ätzen in einem organischen HF-haltigen Elektrolyten, aus [103, Fig. 3].

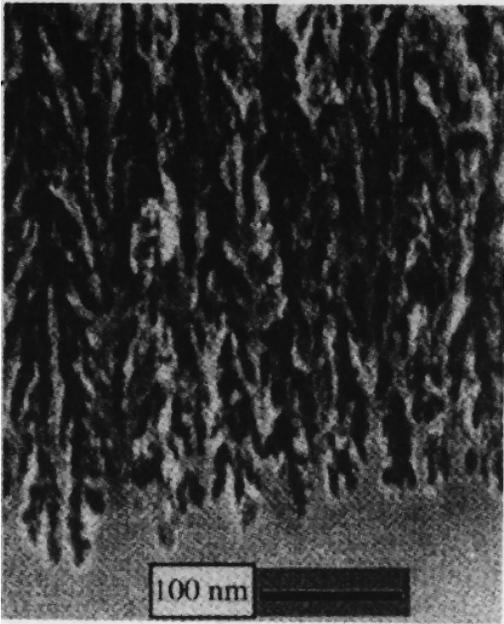


Abbildung 1.5: TEM-Aufnahme von mesoporösem p^+ -Silizium mit einer Porosität von etwa 60%. Der spezifische Widerstand des Substrats ist $0,01 \Omega\text{cm}$, aus [52, Fig. 15].

Mikroporöses Silizium

Unter mikroporösem Silizium versteht man ein Porennetzwerk mit Porenabständen in der Größenordnung von einigen 10 \AA . Die Nanokristallite dazwischen, wie sie auf den hochauflösenden TEM-Aufnahmen in Abb. 1.6 zusehen sind, sind für die Lumineszenz verantwortlich. Die Poren zeigen keine ausgeprägte Vorzugsrichtung und die Schicht ist homogen. Die Grenzfläche zwischen der Porenschicht und dem Substrat bleibt auch bei großen Schichtdicken relativ glatt und wohldefiniert [80].

Diese Porenstruktur findet man hauptsächlich in p-dotiertem Silizium mit $0,1\text{--}1 \Omega\text{cm}$ Widerstand beziehungsweise Dotierungskonzentrationen von $10^{16}\text{--}10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Bei höheren Dotierungen entstehen die oben beschriebenen Mesoporen. Die Porosität nimmt mit der Stromstärke zu und die Kristallitgröße ab. Darüber hinaus findet man auch an den Wänden von Makroporen eine dünne Schicht von mikroporösem Material.

1.2.3 Experimentelle Charakterisierung

Zur Untersuchung des porösen Siliziums wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl verschiedener Methoden herangezogen. Während Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie wichtige Hinweise auf den Lumineszenzmechanismus geben, gibt es auch eine ganze Reihe von Verfahren, mit denen man Aufschluß über die Porenstruktur erhält. Im folgenden werden einige der wichtigsten kurz erläutert.

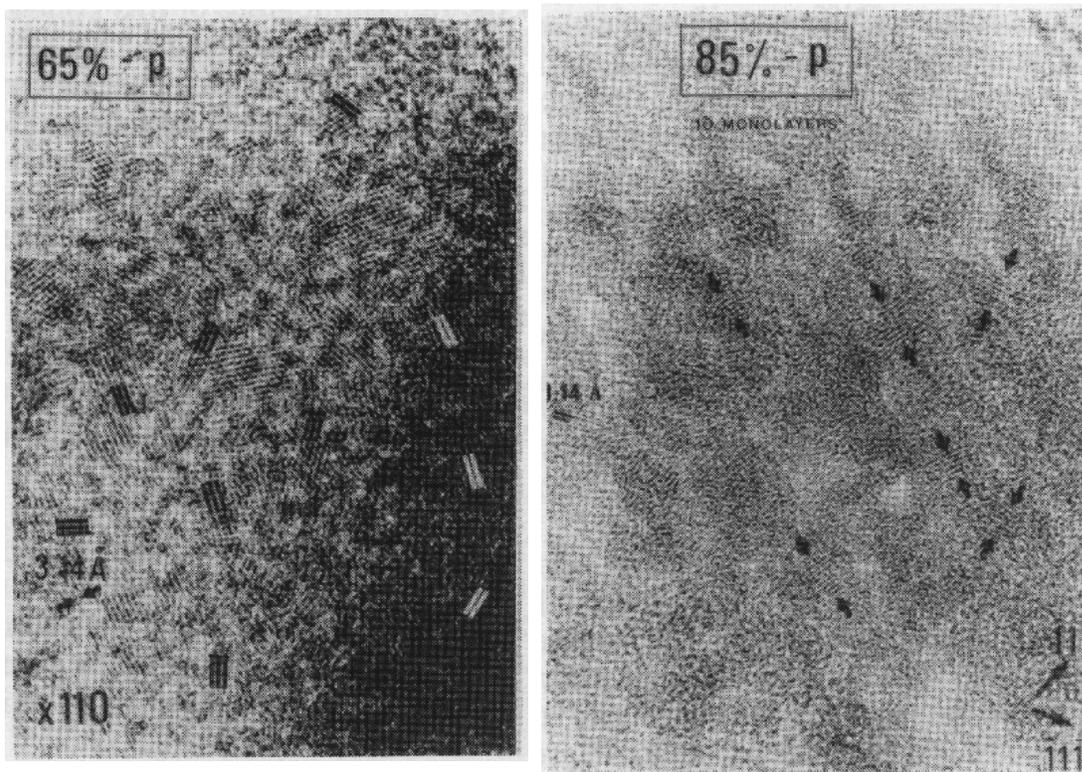


Abbildung 1.6: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von Nanokristalliten in porösem p^- -Silizium. Die Probe mit 65% Porosität (links) ist so orientiert, daß die $\langle 111 \rangle$ -Ebenen sichtbar sind, die durch parallele Linien verdeutlicht sind. Die rechte Probe mit 85% Porosität wird entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung durchleuchtet [10, Fig. 13 und 14].

Elektronenmikroskopie

Die am meisten eingesetzten Verfahren zur Untersuchung der Porenstruktur sind elektronenmikroskopisch, vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (Scanning electron microscopy – SEM) [6, 10, 30].

Elektronenmikroskopische Verfahren ergeben Realraumbilder mit hoher Auflösung, die direkt die Porenstruktur abbilden, zumindest bei Makro- und Mesoporen. Die Bilder sind leicht interpretierbar, aber immer auf einen kleinen Ausschnitt aus der Probe beschränkt. Statistische Aussagen, zum Beispiel über den mittleren Porendurchmesser, können nur unter sehr hohem Aufwand oder unter der Annahme von Homogenität gemacht werden.

Zudem ist der präparative Aufwand sehr hoch. Da Elektronen nur eine geringe Eindringtiefe haben, müssen die Proben entweder sehr dünn sein um sie durchleuchten zu können, oder zumindest zerschnitten werden, um die Bruchkanten in Reflexion zu untersuchen. Wie stark die Struktur unter der Präparation leidet ist schwer abzuschätzen. Nachdem auf den Aufnahmen aber sehr deutlich die Ätzkanäle und Kristallite zu erkennen sind, ist anzunehmen, daß sich die Schäden in Grenzen halten. Trotz der Einschränkungen ist die Elektronenmikroskopie eines der wichtigsten Verfahren zur Strukturaufklärung beim porösen Silizium.

Röntgenstreuung

Anders als die Elektronenmikroskopie ist die Röntgenstreuung ein nichtinvasives Verfahren, bei dem die Probe nicht beschädigt oder gar zerstört wird und das sich auch in situ durchführen läßt [144].³ Durch geeignete Wahl der Streugeometrie lassen sich Strukturen von wenigen Ångström bis zu einigen hundert Nanometern auflösen [14, 94].

Mit Röntgenbeugung (X-ray diffraction) und Beugung unter streifendem Einfall (Grazing incidence diffraction – GID) erhält man Informationen über die kristalline Struktur der porösen Schicht, also die Gitterkonstante und Ausrichtung der Kristallite relativ zum Substrat [8, 7, 9, 13, 21, 90]. Auch die Kristallitgröße und, mit Einschränkungen, deren Form lassen sich so bestimmen. Die Verzerrung der Kristallstruktur in den Kristalliten läßt sich ebenfalls durch Röntgenbeugung bestimmen [38, 82].

Die Kleinwinkelstreuung (Small angle X-ray scattering – SAXS) und die Streuung unter streifendem Einfall (Grazing incidence small angle X-ray scattering – GISAXS) liefern letztlich die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung in der Probe, also die Form und Ausrichtung der Poren und Kristallite

³Zerstörungsfrei in dem Sinne, daß die Messung die Struktur nicht beeinflusst ist die Röntgenstreuung nur solange sich die Probe außerhalb des Elektrolyten befindet. Durch den inneren Photoeffekt entstehen viele Elektron-Loch-Paare, die die Elektrochemie stark beeinflussen. An Synchrotronquellen muß zudem die thermische Belastung der Probe kontrolliert werden.

[12, 45, 135].

Röntgenreflektometrie gibt nicht nur Aufschluß über die Porosität der Porenschicht, sondern auch über die Qualität der Grenzfläche zum Substrat wie zur Luft [49]. Auch mit ultraviolettem Licht läßt sich die Rauigkeit der Schicht untersuchen [80].

Im allgemeinen integrieren die Streumethoden über den ganzen, vom Röntgenstrahl erfaßten Bereich der Probe und liefern somit automatisch gemittelte Größen mit guter Statistik. Die Meßdaten sind allerdings schwieriger zu interpretieren als die Bilder aus dem Elektronenmikroskop.

Ramanstreuung

Bei der inelastischen Streuung von Licht an Phononen gibt die Veränderung der Ramanlinie gegenüber der des Einkristalls Auskunft über das Phononenspektrum im porösen Silizium. Die Ramanlinie wird durch Fitfunktionen parametrisiert und so die Größe, aber auch die Größenverteilung, die Verspannung, Oberflächenmoden und transversale optische Moden aus der Form der Ramanlinie bestimmt [26, 37, 145].

Je mehr Parameter in die Fitfunktion eingehen, desto besser lassen sich die experimentellen Kurven reproduzieren. Allerdings sinkt der physikalische Gehalt der Aussagen mit der Anzahl der freien Parameter.

Gasabsorption

Aus Gasadsorptionsisothermen lassen sich Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Poren ziehen [109]. Dabei wird die adsorbierte Gasmenge als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur gemessen.

Optische Methoden

Absorptions- und Lumineszenzspektren von porösem Silizium werden hauptsächlich aufgenommen, um den Ursprung des Leuchtens aufzuspüren. Die Spektren stehen direkt mit der Kristallitgröße im Zusammenhang, die sich somit im Prinzip auch aus den Spektren bestimmen läßt. Da aber die Form der Spektren stark durch Oberflächenveränderungen der Kristallite wie Oxidation oder Adsorbate modifiziert wird, ist diese Methode kaum zur Strukturaufklärung geeignet. Messungen der Polarisation der Lumineszenz weisen aber darauf hin, daß es sich bei den leuchtenden Kristalliten um nichtsphärische Objekte handelt [72, 68].

Elektrochemische Methoden

Da poröses Silizium durch elektrochemisches Ätzen hergestellt wird, bieten sich elektrochemische Methoden zur Charakterisierung an. Diese können zudem in

situ durchgeführt werden. Überlagert man der Gleichspannung beim Ätzen eine Wechsellspannung, so läßt sich die Veränderung der Kapazität der Grenzfläche bei der Porenbildung mitverfolgen. Daraus versucht man, auf die innere Oberfläche der Porenschicht zu schließen, der die Kapazität proportional sein sollte [101]. Es muß aber berücksichtigt werden, daß nur ein Teil der inneren Oberfläche überhaupt zur Kapazität beitragen kann, da die Porenschicht im allgemeinen an Ladungsträgern verarmt und somit hochohmig ist.

1.3 Herstellung im Detail

1.3.1 Experimenteller Aufbau

Wie bereits erwähnt entsteht poröses Silizium beim elektrochemischen Ätzen von einkristallinem Silizium, meist an (100)-Oberflächen, in wässrigen HF-Lösungen. Die verwendeten Konzentrationen liegen bei 1%–5% HF für Makroporen in n-Silizium und erreichen bis zu 50% HF in p-Silizium.⁴ Oft wird dem Elektrolyten noch eine gewisse Menge Alkohol oder andere Netzmittel zugefügt, um die Benetzung des Siliziums zu verbessern und die Wasserstoffblasenbildung zu verringern. Der schematische Aufbau einer Ätzzelle ist in Abb. 1.7 gezeigt. Das Gehäuse der Zelle besteht aus Teflon, das gegen die Flußsäure unempfindlich ist, die Kathode aus Platin. Die nötigen Stromdichten liegen im Bereich von einigen bis zu einigen hundert mA/cm² bei Spannungen im Voltbereich.

Beim Ätzen von niedrig n-dotiertem Silizium muß die Rückseite des Wafers beleuchtet werden, um genügend Defektelektronen für die chemische Reaktion zur Verfügung zu stellen. Damit diese nicht in den Porenwänden erzeugt werden, was zu deren Auflösung führt, wählt man kurzwelliges Licht, das innerhalb weniger Mikrometer in der Waferrückseite absorbiert wird. Ohne Beleuchtung muß bei diesen Proben die Spannung auf 40–60 V erhöht werden [107].

Typischerweise werden Proben von einem Zentimeter Kantenlänge benutzt, man kann aber auch ganze, mehrere Zoll große Wafer ätzen. Um eine bessere Durchmischung des Elektrolyten zu gewährleisten wird dieser dann oft umgerührt.

1.3.2 Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Halbleiter

Die Grenzfläche zwischen einem Elektrolyten und einem Festkörper, insbesondere einem Halbleiter, ist äußerst komplex [18, 28, 91, 100]. Fließt kein Strom durch die Grenzfläche ist der Elektrolyt mit dem Halbleiter, mit dem zusammen er ein Redoxsystem bildet, im chemischen Gleichgewicht. Zudem gibt es an

⁴Die Konzentrationen werden im allgemeinen in Gewichtsprozent HF angegeben. Bei der Umrechnung in mol/l halbiert sich der Zahlenwert etwa.

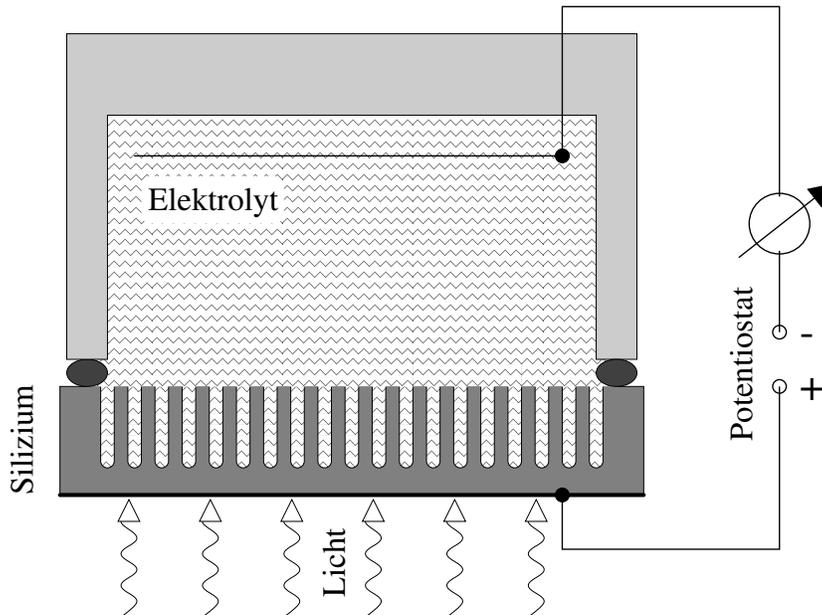
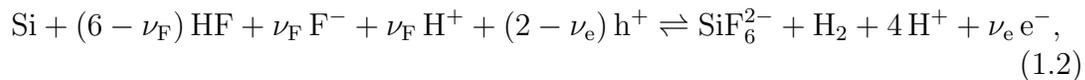


Abbildung 1.7: Skizze einer Ätzzelle. Das Gehäuse ist aus Teflon und wird gegen das Silizium gedrückt. Als Dichtung dient ein O-Ring. Optional kann die Probenrückseite beleuchtet werden.

der Grenzfläche im Halbleiter Oberflächenzustände die von Adsorbaten auf der Elektrolytseite beeinflusst werden.

Die Chemie beim Auflösen des Siliziums

Beim Kontakt mit der Flußsäure werden die freien Bindungen (Dangling bonds) an der Siliziumoberfläche mit Wasserstoff passiviert. Die Si-H-Bindung ist unter den gegebenen Bedingungen sehr stabil, so daß das Silizium erst oxidiert werden kann, wenn diese Bindung durch ein Defektelektron gelockert wird [41].⁵ Die darauf folgenden Reaktionsschritte führen in der Summe zu



wobei $\nu_{\text{e}} \in [0, 1]$ die Anzahl der bei dem Redoxprozess in den Halbleiter injizierten Elektronen angibt und $\nu_{\text{F}} \in [0, 6]$ die Zahl der verbrauchten Fluoridionen. Messungen mit durch inneren Photoeffekt erzeugten Ladungsträgern legen nahe, daß $\nu_{\text{e}} \approx 1$. Nach dem Vorschlag für den Reaktionsweg von [41] ist $\nu_{\text{F}} = 1$, andererseits wird aus der Wasserstoffentwicklung auf $\nu_{\text{F}} = 0$ geschlossen [123, 124]. Experimentell überprüfen läßt sich dies aber kaum. Auch wenn Si am Ende als

⁵Silizium wird von konzentrierter Flußsäure auch rein chemisch gelöst. Die Ätzrate ist aber mit etwa $0,3 \frac{\text{\AA}}{\text{min}}$ sehr gering [57]

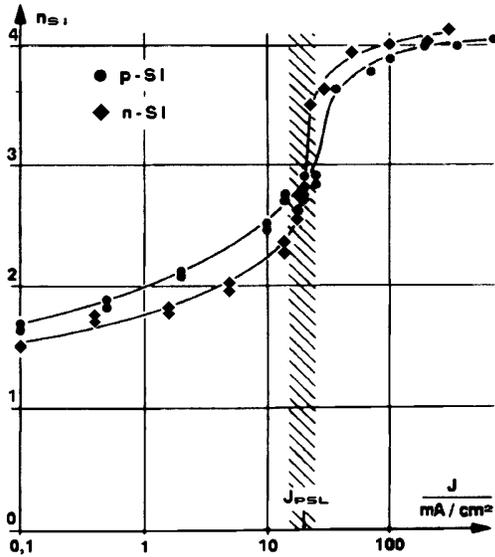
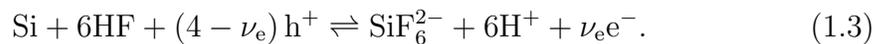


Abbildung 1.8: Die Valenz, der elektrochemischen Reaktion als Funktion der Stromdichte für n- und p-Silizium, aus [79, Seite 39, Abb. 3.8].

vierwertiges SiF_6^{2-} vorliegt, fließen nur zwei Elementarladungen e pro Siliziumatom durch die Grenzfläche, die anderen beiden Elektronen stammen aus der Reduktion von H^+ zu H_2 -Gas. An der Kathode entsteht ebenfalls Wasserstoffgas. Ob tatsächlich zunächst HSiF_3 in Lösung geht, das dann unter H_2 -Entwicklung zu SiF_6^{2-} oxidiert wird, wie von [41] vorgeschlagen, oder ob das Silizium als HSiF_2OH oder $\text{HSiF}_2(\text{OH})_2$ in Lösung geht oder ob der Wasserstoff bereits direkt an der Grenzfläche entsteht ist nicht geklärt. Wahrscheinlich ist, daß der Reaktionsweg von der Zahl der Dangling bonds des Si-Atoms und damit von der kristallinen Orientierung der Oberfläche abhängt und daß mehrere Reaktionspfade gleichzeitig existieren.

Beim Elektropolieren, also bei hohen Stromdichten oder niedrigen Säurekonzentrationen, wird das Silizium tetravalent gelöst. Die Valenz der Reaktion ändert sich beim Überschreiten der Grenzstromstärke j_{psl} sprunghaft, wie Abb. 1.8 zeigt. Zusammengefaßt ergibt sich [79]



Im Detail hängen die Reaktionswege in beiden Fällen nicht nur von der genauen Elektrolytzusammensetzung und den Potentialverhältnissen, sondern auch von der kristallinen Orientierung der Oberfläche ab, die die Zahl der freien Bindungen pro Oberflächenatom bestimmt. Zudem ist nicht gewährleistet, daß alle Siliziumatome auf dem gleichen Reaktionsweg gelöst werden. Auch wurde beobachtet, daß die Dotierungsatome bevorzugt aus dem Silizium herausgelöst werden, so daß die Porenschicht an Dotierungsatomen verarmt ist [102]. Für das Verständnis der Strukturbildung bleibt zu hoffen, daß der Reaktionsmechanismus nicht im Detail in die Morphologie eingeht.

Chemisches Gleichgewicht – Potentialverhältnisse

An der Grenzfläche stehen die Systeme Elektrolyt und Halbleiter, sowie die Oberflächenzustände und Adsorptionsplätze miteinander im chemischen Gleichgewicht. Dies bedeutet, daß die chemischen Potentiale der Komponenten in allen Systemen gleich werden müssen. Bei den getrennten Systemen ist das nicht der Fall und es bilden sich beim Kontakt an der Grenzfläche Raumladungs- und Verarmungszonen aus, die, zumindest auf der Halbleiterseite, analog zu Schottky-Kontakten beschrieben werden können [55, 18], eventuell unter Einbeziehung von Oberflächenzuständen. Die sehr geringe Rekombinationsrate von Elektron-Loch-Paaren an H-terminierten Siliziumoberflächen läßt aber auf eine geringe Dichte der Oberflächenzuständen schließen [28].

Im Elektrolyten bildet sich zunächst eine Schicht polarisierter Wassermoleküle, deren Polarisationsrichtung von den gegebenen Potentialverhältnissen abhängt. Diese Schicht bezeichnet man als innere Helmholtzschicht. Eventuell gibt es auch direkt am Si adsorbierte Ionen. Danach folgen hydratisierte Ionen in der relativ scharf definierten äußeren Helmholtzschicht, die bei schwachen Elektrolyten auch in den Elektrolyten hinein ausgeschmiert sein kann und durch das Gouy-Chapman-Modell beschrieben wird. In dieser Gouy-Schicht nähern sich die Konzentrationen der Ionen exponentiell an den Volumenwert an. Alles in allem hat die Raumladungszone im Elektrolyten aber nur eine Ausdehnung in der Größenordnung von 10 Å, siehe Abb. 1.9.

Impedanzmessungen haben gezeigt, daß die Grenzfläche sich ersatzweise durch zwei aufeinanderfolgende RC-Glieder, eines für die Helmholtzschicht und eines für die Verarmungszone im Halbleiter, darstellen läßt, wie in Abb. 1.9 illustriert. Dabei ist die Kapazität der Helmholtzschicht wesentlich größer als die der Verarmungszone [39, 115, 134]. Der größte Teil der angelegten Spannung sollte somit über der Verarmungszone abfallen.

1.3.3 Transport von Reaktanden

Damit an der Grenzfläche eine chemische Reaktion stattfinden kann, müssen Reaktanden, hier HF und Löcher (h^+), zur Grenzfläche hin- und Reaktionsprodukte, also SiF_6^{2-} , H^+ , Wasserstoffgas und Elektronen, von dieser wegtransportiert werden. Das Silizium ist im Kristall immobil. Wie der Transport modelliert wird, hängt stark von der Größenskala ab, auf der man das System betrachtet. Detailliert wird darauf bei der Modellbildung in Kap. 2 eingegangen.

Der Halbleiter

Der Transport von Elektronen und Löchern im Siliziumkristall ist in der gängigen Halbleiterliteratur ausführlich beschrieben [126, 118, 117]. Konzentrationsgradienten führen zu Diffusion und gleichzeitig driften die Ladungsträger im elek-

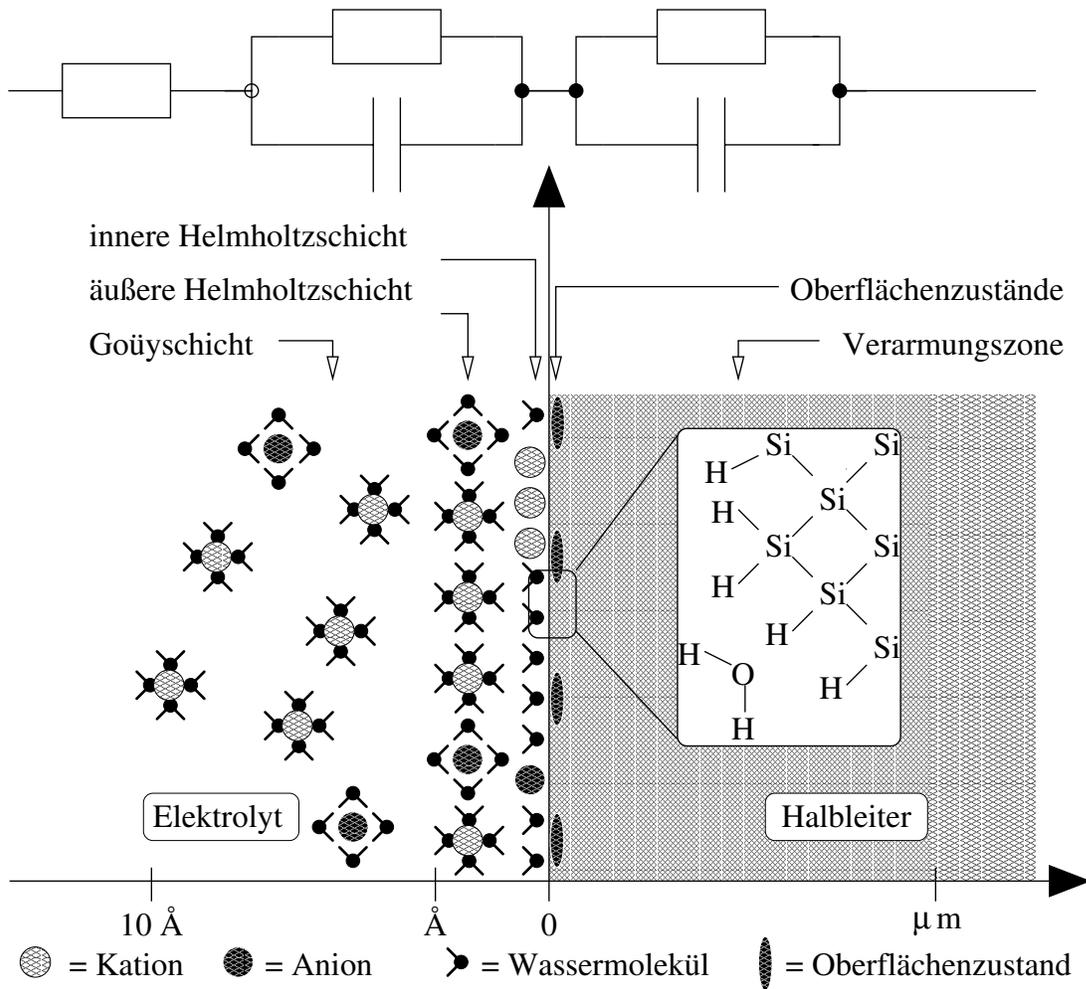


Abbildung 1.9: Skizze der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten. Die Verarmungszone hat eine Ausdehnung von bis zu einigen Mikrometern und enthält fast keine Majoritätsladungsträger mehr. Die Dichte der Oberflächenzustände ist bei H-terminierten Si-Oberflächen sehr gering. Im Elektrolyten schließt sich an die innere Helmholtzschicht aus Adsorbaten die äußere Helmholtzschicht aus hydrierten Ionen an, gefolgt von der Gouy'schicht in der sich die Ionenkonzentrationen exponentiell an das Volumenniveau annähern. Oben ist das elektrische Ersatzschaltbild für die Grenzfläche gezeigt. Die Verarmungszone wie auch die Helmholtzschicht kann durch ein RC-Glied beschrieben werden und der Elektrolyt durch einen Ohmschen Widerstand.

trischen Feld. Die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern ist dabei etwa $\mu_{e^-} = 1300 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ beziehungsweise $\mu_{h^+} = 500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und somit die Diffusionskonstanten bei Zimmertemperatur $D_{e^-} = 32,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $D_{h^+} = 12,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Dotierkonzentrationen von 10^{13} – $10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$ (bei $6 \cdot 10^{22} \frac{\text{Si-Atome}}{\text{cm}^3}$) führen auf einen spezifischen Widerstand von $R_{\text{Spez}} = 0,01$ – $40 \Omega\text{cm}$. Die Dotierungsatome haben einen mittleren Abstand von etwa 10–100 nm.

Da besonders Siliziumkristalle mit sehr hoher Perfektion hergestellt werden, sind die mittleren freien Weglängen mit 10 nm bis 100 nm groß im Vergleich zu den Mikroporen. Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist mit 10^{-3} – 10^{-4} s sehr viel größer als die elektrische Relaxationszeit $\epsilon R_{\text{Spez}} \leq 10^{-13}$ s, mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 13 \epsilon_0$. Man spricht deshalb von einem Lifetime semiconductor. Die Streuung findet dabei im wesentlichen an Phononen statt.

In der Nähe der Grenzfläche, besonders bei Strukturen in der Größenordnung der Wellenlänge der Ladungsträger, tritt deren Quantennatur zu Tage. Bei den Kristalliten im mikroporösen Silizium kommt dies bereits zum Tragen.

Der Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt als Flüssigkeit ein deutlich komplexeres System als kristallines Silizium dar. Er besteht nicht nur aus mehr beweglichen Komponenten, die miteinander in Wechselwirkung stehen, sondern der Transport kann neben Drift und Diffusion auch noch durch Konvektion geschehen. Freiwerdender Wasserstoff kann durch Blasenbildung die Situation deutlich verkomplizieren [127, 123]. Typischerweise liegt der spezifische Widerstand des Elektrolyten bei 1–10 Ωcm . Die Diffusionskonstanten und Beweglichkeiten der Ionen ($\mu_{\text{F}^-} = 5,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, $\mu_{\text{H}^+} = 3,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $\mu_{\text{OH}^-} = 2,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ in verdünnten Elektrolyten) sowie deren Diffusionskonstanten ($D_{\text{F}^-} = 1,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $D_{\text{H}^+} = 9,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $D_{\text{OH}^-} = 5,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$) sind zudem stark von der genauen Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig. Gleiches gilt für die Dielektrizitätskonstante, die beispielsweise bei reinem Wasser etwa $80 \epsilon_0$ ist.

Dabei wird versucht, die Blasenbildung durch Zugabe von Netzmitteln, welche die Oberflächenspannung herabsetzen, zu unterdrücken, beziehungsweise auf Bereiche in der Ätzzelle zu beschränken, die keinen großen Einfluß auf die Porenbildung haben. Der Wasserstoffpartialdruck spielt aber dennoch eine große Rolle bei der Chemie an der Oberfläche [123].

Der Elektrolyt ist, auch wenn er keine Zusätze wie Netzmittel oder andere Säuren enthält, ein komplexes Gemisch aus Ionen und undissoziierten Molekülen. Außer dem als SiF_6^{2-} gelösten Silizium enthält der Elektrolyt Wasser



mit⁶ $K_w = 10^{-14}$ und Fluorwasserstoff



mit $K_{\text{HF}} = 3,53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\ell}$ [3]. Dabei ist besonders bei höheren Konzentrationen die Bildung des Komplexions HF_2^- von großer Bedeutung. Die K -Werte für die Teilschritte sind $7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\ell}$ für die Dissoziation von HF und $5 \frac{\text{mol}}{\ell}$ für die Komplexbildung $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$.

Konvektion spielt in der Ätzzelle, besonders wenn gerührt wird, sicher eine große Rolle. Auf der Skala, auf der die Porenbildung stattfindet, sollte diese aber vernachlässigbar sein. Die Viskosität von Flußsäure ist größer als die von Wasser mit $10^3 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$. Bei einer Dichte von etwa $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und Geschwindigkeiten im Bereich von höchstens $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ führt dies bei den betrachteten Skalen von maximal $10 \mu\text{m}$ auf eine Reynoldszahl von $R < 10^{-5}$.

⁶Der K -Wert einer chemischen Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ ist das Verhältnis des Produkts der Aktivitäten a_{C} und a_{D} der Reaktionsprodukte zum Produkt der Aktivitäten a_{A} und a_{B} der Ausgangsstoffe

$$K = \frac{a_{\text{C}} a_{\text{D}}}{a_{\text{A}} a_{\text{B}}}.$$

Für kleine Konzentrationen kann die Aktivität mit der Konzentration der Stoffe gleichgesetzt werden. Dies bezeichnet man als Massenwirkungsgesetz.

Kapitel 2

Modellbildung

2.1 Längenskalen

Die Modellierung des Wachstums von porösem Silizium besteht aus zwei Teilen. Zum einen aus der Beschreibung des Transports der Ladungsträger im Halbleiter und der Ionen und Moleküle im Elektrolyten und zum anderen aus der chemischen Reaktion an der Grenzfläche. In beiden Schritten hängt die Vorgehensweise stark von der betrachteten Längenskala ab. Dabei sind die folgenden Längen vor allem von Bedeutung:

Quantum confinement: Bei Strukturen kleiner als 30–50 nm treten die Quanteneigenschaften der Ladungsträger im Halbleiter zu Tage. Diese äußern sich vor allem in einem Anwachsen der Bandlücke [81, 96, 97, 111, 137], und damit einer Verarmung der Kristallite an Ladungsträgern.

Helmholtzschicht: Die Helmholtzschicht im Elektrolyten hat eine Dicke von wenigen Ångström bis zu einem Nanometer.

Mittlere freie Weglänge: Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Silizium beträgt 10–100 nm.

Abschirmlängen: Die Abschirmlängen für elektrische Ladungen im Elektrolyten beträgt für HF-Konzentrationen von 1%–50% etwa 2–10 Å. Im Halbleiter ist die Ladungsträgerkonzentration mit 10^{22} – $10^{25} \frac{1}{\text{m}^3}$ um einen Faktor 10^2 – 10^6 niedriger und die Abschirmlänge folglich 10–200 Å.¹

¹Im Elektrolyten wird die Abschirmlänge mit dem Debye-Hückel-Radius der eine Punktladung umgebenden Ionenwolke identifiziert, $r_{\text{DH}} = \sqrt{\frac{\epsilon k_{\text{B}} T}{2 I_{\text{Ionen}}}}$, wobei $I_{\text{Ionen}} = \frac{1}{2} \sum_X C_X q_X^2$ die sogenannte Ionenstärke ist und sich die Summe über alle in der Lösung vorhandenen Komponenten X erstreckt. Im Halbleiter ist die Abschirmlänge ebenfalls durch die Debye-Hückel-Länge gegeben, nur wird die Ionenstärke durch $e^2 N$ ersetzt, wobei N die Dotierungskonzentration angibt.

Oberflächenspannung: Die Oberflächenspannung verhindert das Entstehen von sehr kleinen Strukturen. Die Stärke der Oberflächenspannung an der Silizium-Flußsäure-Grenzfläche ist aber nicht bekannt und zudem stark von der Elektrolytzusammensetzung abhängig. Da Mikroporen mit Kristallitdurchmessern von wenigen Nanometern entstehen können, darf die dadurch ausgezeichnete Länge höchstens in der Größenordnung von Nanometern sein.

Reaktionsraten: Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird, zeichnen auch die Reaktionsraten an der Grenzfläche eine Längenskala aus. Die Größenordnung der Raten ist aber nicht bekannt.

Verarmungszone: Die Verarmungszone im Halbleiter hat zumindest in n-Silizium eine Ausdehnung von wenigen Mikrometern. In p-Silizium ist nicht sicher, ob es eine Verarmungszone gibt oder nicht. Entscheidend ist dabei die Abschirmlänge und vor allem der Unterschied der chemischen Potentiale in Elektrolyt und Halbleiter.

Diffusionslänge: Aufgrund der hohen Lebensdauer der Ladungsträger im Halbleiter von ca. $100 \mu\text{s}$ und der Diffusionskonstante von $10\text{--}30 \text{ cm}^2/\text{s}$ ist die Diffusionslänge mit einigen $100 \mu\text{m}$ sehr groß. Die Diffusionslängen im Elektrolyten sollten auf Grund der geringeren Beweglichkeiten deutlich kleiner sein.

2.2 Mikroporen

2.2.1 DLA und Mikroporen

Die elektronenmikroskopischen Bilder vom porösen Silizium zeigen Ähnlichkeiten mit Strukturen, wie sie durch bekannte Wachstumsmodelle in dissipativen Medien erzeugt werden. Zusammen mit der Beobachtung, daß Porenbildung bei hohen Säurekonzentrationen und niedrigen Stromdichten auftritt, kam man bald zu der Überzeugung, daß die chemische Reaktion an der Grenzfläche durch den Nachschub an Löchern aus dem Halbleiter limitiert sein müsse.

Naheliegend ist es demnach Porenwachstumsmodelle zu formulieren, die stark an das weitverbreitete diffusionslimitierte Wachstumsmodell (Diffusion limited aggregation – DLA²) von Witten und Sanders [142] angelehnt sind. Beim DLA werden durch Random walks (also durch Zufallspfade, auch als Irrfahrten bezeichnet) diffundierende Teilchen simuliert, die sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an einer Grenzfläche anlagern, siehe Abb. 2.1. Dabei entstehen

²Unter DLA versteht man im allgemeinen Aggregation an einem punktförmigen Keim. Anlagerung an glatten Flächen wird oft als Diffusion limited deposition (DLD) bezeichnet. In dieser Arbeit werden beide Fälle mit DLA bezeichnet.

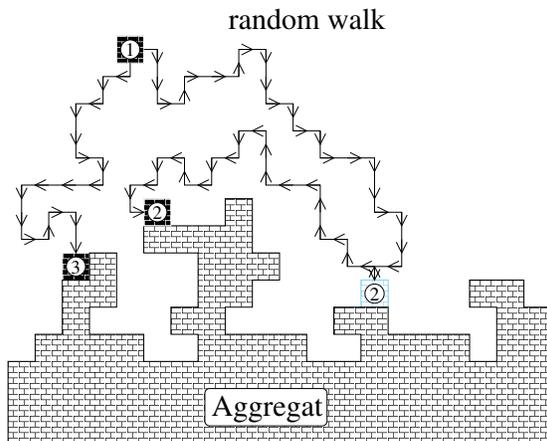


Abbildung 2.1: Bei der diffusionsbegrenzten Ablagerung (DLA) führt ein Teilchen (1) einen Random walk durch bis es an einen Anlagerungsplatz trifft, an dem es mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit eingebaut wird. Ist diese kleiner als eins (2), entspricht das dritte Randbedingungen (gemischte Randbedingungen) im Kontinuumslimit. Anlagerungswahrscheinlichkeit eins (3) entspricht Dirichletschen Randbedingungen.

stark verästelte, fraktale Strukturen. Dies kann auf einem Gitter geschehen oder ohne Gitter, was man als off lattice DLA bezeichnet.

Das DLA ist sehr populär geworden, da sich sehr viele Strukturbildungsphänomene darauf zurückführen lassen [89, 113]. Gemeinsam ist diesen, daß das Wachstum durch ein, einer Laplacegleichung gehorchendes Feld kontrolliert wird. Dies kann das elektrostatische Potential bei der Elektrodeposition, der Druck beim viskosen Fingern oder ein Konzentrationsfeld sein. Der Hauptunterschied ist die Bedeutung des Rauschens in den Systemen. Bei hohem Rauschen entstehen stark verästelte DLA-Strukturen, bei geringem Rauschen glatte Finger. Dies ist der Grenzfall der durch das Laplacesche Wachstum beschrieben wird.

Dabei wird eine Laplacegleichung für ein Feld $\Delta\Psi = 0$ unter bestimmten Randbedingungen auf dem Aggregat gelöst. Die lokale Wachstumsgeschwindigkeit des Aggregats normal zu dessen Oberfläche ist proportional zu der Normalenableitung des Feldes $\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\Psi$. Um finite size Effekte zu vermeiden wird in großer Entfernung vom Aggregat entweder die Stromdichte oder das Feld vorgegeben. Am Aggregat fordert man entweder Dirichletsche Randbedingungen $\Psi = 0$ oder sogenannte dritten (auch gemischte) Randbedingungen $\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\Psi = \Gamma\Psi$. Die Dirichletschen Randbedingungen entsprechen dem DLA mit Anlagerungswahrscheinlichkeit eins, dritte Randbedingungen einer Anlagerungswahrscheinlichkeit kleiner als eins.

Modelle für die Porenbildung in Silizium, die von DLA abgeleitet sind betrachten immer den Transport der Ladungsträger im Halbleiter [60]. Sie unterscheiden sich von der Standard-DLA zum Beispiel durch die Anlagerungsbedingungen, die eine Art Raumladungszone simulieren soll [61]. Den gleichen Ansatz verfolgt auch [35] bei der Einführung einer Drift auf die Grenzfläche zu. Damit wird eine Längenskala in die DLA eingeführt, auf großen Skalen ändert sich das Verhalten aber nicht. Ähnliche Modelle werden auch zur Simulation von Elektrodeposition herangezogen [138]. Der Einfluß eines äußeren Feldes, zum Beispiel eines elek-

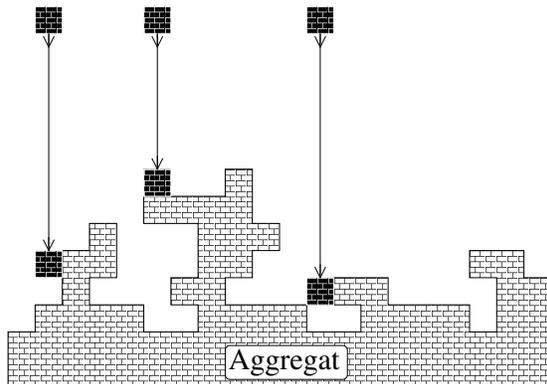


Abbildung 2.2: **Ballistische Deposition: Teilchen laufen auf ballistischen Trajektorien, hier Gerade senkrecht zum Substrat, und bleiben am Aggregat kleben, wenn sie auf einen Nächsten-Nachbarplatz treffen.**

trischen Feldes auf die Form von DLA-Cluster und Grenzflächen in einem Laplaceschen Wachstumsmodell werden von [88] beziehungsweise [56] untersucht. Dabei wird aber die Änderung des Feldes durch das Cluster oder die Form der Grenzfläche nicht mitberücksichtigt. In [53] wird die Helmholtzschicht, die der Raumladungszone im Halbleiter entspricht, in die Anlagerungswahrscheinlichkeit eines DLA-Modells subsumiert.

Eine endliche Diffusionslänge ober eine Abschirmlänge [119, 120, 121], ändert das Verhalten der DLA auf großen Skalen. In die selbe Klasse fällt auch das Modell von [132]. Man beobachtet einen Übergang von DLA-artigem Wachstum zu Eden-Wachstum [34, 89]. Beim Eden-Modell haben alle möglichen Anlagerungsplätze die gleiche Wachstumswahrscheinlichkeit. Die Porenschicht wird zwar homogen, ist auf kleinen Skalen aber nach wie vor anisotrop und nicht quer verbunden und die Grenzfläche der Porenschicht zum Silizium ist sehr rauh. All diese Arbeiten zum Wachstum des porösen Siliziums haben gemein, daß sie keinen Bezug zu den, im System vorhandenen Längenskalen herstellen.

In einer Erweiterung des DLA-Modells wird in [58] der Einfluß der mittleren freien Weglänge auf das Aggregat studiert. Die extrem große mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Silizium legt nahe, das mikroporöse Silizium mit ballistischer Ablagerung (Ballistic deposition – BD) zu vergleichen, einem Modell, das zur Modellierung von colloidalen Aggregaten entwickelt wurde [136, 125]. Teilchen laufen auf ballistischen Trajektorien, meist auf Geraden, und bleiben am Aggregat kleben, sobald sie es berühren, siehe Abb. 2.2. Das Modell wird meist auf einem Gitter realisiert. Will man mit BD Mikroporen beschreiben, muß die Gitterkonstante mit der, durch Quanteneinschluß (Quantum confinement) bestimmten Kristallitgröße identifiziert werden [74, 75]. So entsteht eine homogene poröse Schicht mit einer allerdings sehr rauhen Oberfläche und es muß impliziert werden, daß die Poren von der gleichen Größe wie die Kristallite sind.

In dieser Arbeit wird ein anderer Weg eingeschlagen. Anstelle einfache Wachstumsmodelle zu verändern, um diese an das poröse Silizium anzupassen, werden die fundamentalen Vorgänge beim elektrochemischen Ätzen betrachtet und zu einem Modell zusammengefügt. Anschließend läßt sich dieses sehr komplexe Modell

für bestimmte Grenzfälle vereinfachen und diskutieren.

2.2.2 Auf der Nanometerskala

Im Halbleiter

Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Silizium ist, im Gegensatz zu der im Elektrolyten, viel größer als die typischen Mikroporenabstände. Auf dieser Längenskala betrachtet, bewegen sich die Ladungsträger auf ballistischen Bahnen bis sie an Phononen stoßen. Da Siliziumeinkristalle mit einer sehr hohen Perfektion hergestellt werden spielen Stöße an Gitterdefekten bei Zimmertemperatur eine untergeordnete Rolle, genauso wie die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander.

Der Transport von Teilchen mit einer endlichen mittleren freien Weglänge kann nicht mehr durch Drift und Diffusion beschrieben werden, sondern durch die Boltzmann-Gleichung [33]. Da Stöße der Ladungsträger untereinander vernachlässigbar sind, genügt eine lineare Boltzmann-Gleichung. Die Elektronen- und Löcherkonzentrationen $C_{e^-/h^+}(\vec{r})$, auch mit $n(\vec{r})$ beziehungsweise $p(\vec{r})$ abgekürzt, werden dann durch die Phasenraumdichte $f_{n/p}(\vec{r}, \vec{v})$ ersetzt, die die Anzahl der Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit \vec{v} an jedem Ort \vec{r} angibt. Konzentrationen und Teilchenstromdichten ergeben sich dann aus

$$C_{n/p}(\vec{r}) = \int d^3v f_{n/p}(\vec{r}, \vec{v}) \quad \text{und} \quad \vec{v}_{n/p}(\vec{r}) = \int d^3v \vec{v} f_{n/p}(\vec{r}, \vec{v}). \quad (2.1)$$

Die Phasenraumdichte an einem Ort kann sich ändern, in dem die Teilchen aus dem Volumenelement heraus fließen, in dem sie in einen anderen Geschwindigkeitsbereich hinein gestreut werden beziehungsweise erzeugt oder vernichtet werden. Das Fließen wird durch die konvektive Ableitung beschrieben, die Phononenstöße durch einen Integraloperator

$$\begin{aligned} \partial_t f_n + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_n - e\vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} f_n \\ = \int d^3v' (\sigma_n(\vec{v} \rightarrow \vec{v}') f_n(\vec{v}') - \sigma_n(\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) f_n(\vec{v})) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \partial_t f_p + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_p + e\vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} f_p \\ = \int d^3v' (\sigma_p(\vec{v} \rightarrow \vec{v}') f_p(\vec{v}') - \sigma_p(\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) f_p(\vec{v})), \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei σ_n und σ_p die Streuquerschnitte der Elektronen beziehungsweise Löcher darstellen.

Da die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge und die betrachtete Längenskala ist, vernachlässigt man hier Erzeugungs- und Rekombinationsprozesse, was leicht an der, durch Integration der beiden Gleichungen über d^3v zu erhaltenden Kontinuitätsgleichungen zu erkennen ist. Aus Symmetrie muß $\sigma_{n/p}(\vec{v} \rightarrow \vec{v}') = \sigma_{n/p}(\vec{v}' \rightarrow \vec{v})$ gelten.

Um die Reaktion $e^- + h^+ \rightleftharpoons 0$ zu berücksichtigen, müßten auf der rechten Seite vom Gl. (2.2) und (2.3) von der Konzentration der jeweils anderen Ladungsträgersorte abhängige Terme hinzugefügt werden, wobei die Art und Weise der Abhängigkeit Details des Rekombinationsprozesses widerspiegelt, also zum Beispiel ob strahlende Rekombination möglich ist oder ob ein Phonon benötigt wird. Dies würde auf eine nichtlineare Kopplung der Gleichungen (2.2) und (2.3) führen, was eine Analyse der Transportgleichungen nahezu unmöglich macht. Für kleine Auslenkungen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht erhalte man in linearer Näherung eine Art Massenwirkungsgesetz für die zusätzlichen Quellterme auf der rechten Seite der Gleichungen (2.2) und (2.3),

$$+ \int d^3v' (\sigma_T(\vec{v}, \vec{v}') - f_n(\vec{v}) \sigma_R(\vec{v}, \vec{v}') f_p(\vec{v}')) \quad \text{bzw.} \quad (2.4)$$

$$+ \int d^3v' (\sigma_T(\vec{v}', \vec{v}) - f_n(\vec{v}') \sigma_R(\vec{v}', \vec{v}) f_p(\vec{v})). \quad (2.5)$$

Dabei parametrisiert $\sigma_T(\vec{v}, \vec{v}')$ die thermische Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares mit den Geschwindigkeiten \vec{v} und \vec{v}' und $\sigma_R(\vec{v}, \vec{v}')$ die Rekombinationswahrscheinlichkeit eines Elektrons der Geschwindigkeit \vec{v} mit einem Loch der Geschwindigkeit \vec{v}' . Die Terme sind so konstruiert, daß immer Paare erzeugt oder vernichtet werden und somit die Ladungserhaltung gewährleistet ist.

Das elektrische Feld wird aus der Ladungsdichte ρ durch die Poissongleichung bestimmt. Mit der Ladungsdichte der ionisierten Dotierungsatome eN gilt also

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\Delta V = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{e}{\epsilon} (p - n + N). \quad (2.6)$$

Um das Modell konsistent zu machen fehlen noch Bedingungen für die Felder \vec{E} und $f_{n/p}$ weit weg von der Grenzfläche. Man stellt sich einen Ohmschen Leiter vor, in dem das elektrische Feld homogen in die Richtung senkrecht zur mittleren Grenzfläche zeigt und in dem die Elektronen und Löcher in ihrer Gleichgewichtskonzentration vorliegen. Dazu müßte aber die Rekombination und Erzeugung der Ladungsträger nach (2.4) und (2.5) mitmodelliert werden. Deshalb fixiert man in einem gewissen Abstand von der Grenzfläche, der größer als die mittlere freie Weglänge aber kleiner als die Diffusionslänge³ ist, die elektrische Feldstärke und die Phasenraumdichte der auf die Grenzfläche zulaufenden Ladungsträger. Dies ist zum Beispiel $f_{n/p}(\vec{v})$ mit $v_z < 0$, wenn die Waferoberfläche in der x - y -Ebene liegt und die z -Achse in das Silizium hinein zeigt.

Im Elektrolyt

Selbst auf der Skala der Mikroporen kann der Elektrolyt noch durch Kontinuumsgleichungen beschreiben werden. In dieser Beziehung unterscheidet sich die

³Als Diffusionslänge bezeichnet man $\sqrt{\tau\sigma}$, wobei τ die mittlere Lebensdauer und D die Diffusionskonstante ist.

Modellbildung bei den Mikroporen nicht von der bei den Makroporen. Da die Konvektion des Elektrolyten hier vernachlässigbar ist, geschieht der Transport durch Diffusion und Drift im elektrischen Feld. Die Teilchenstromdichte \vec{i}_X jeder Komponente X des Elektrolyten ist durch eine Nernst-Planck-Gleichung gegeben [17]

$$\vec{i}_X = -D_X \vec{\nabla} C_X + q_X \mu_X C_X \vec{E}, \quad (2.7)$$

wobei C_X deren Konzentration, D_X deren Diffusionskonstante, q_X deren elektrische Ladung und μ_X deren Beweglichkeit ist. Die Beweglichkeit kann im thermodynamischen Gleichgewicht über die Einsteinbeziehung $D_X = k_B T \mu_X$ mit der Diffusionskonstante in Verbindung gebracht werden. Beim elektrochemischen Ätzen von Silizium werden im allgemeinen stark konzentrierte HF-Lösungen verwendet. Die lineare Beziehung zwischen Konzentrationsgradient und Diffusionsstrom gilt dann genau genommen nicht mehr [17]. Die Diffusionskonstanten werden von der Konzentration abhängig. Im einfachsten Fall eines neutralen 1:1-valenten Elektrolyten, bestehend aus jeweils einer Sorte einfach positiv beziehungsweise negativ geladener Ionen, ist der Korrekturterm nach der Debye-Hückel-Theorie proportional zum Quadrat der Konzentration. Im vorliegenden Fall ist der Elektrolyt aber wesentlich komplexer und besonders in der Nähe der Halbleiteroberfläche nicht neutral. Zudem sind die Größen der Korrekturterme nicht bekannt und sollten stark von der genauen Elektrolytzusammensetzung abhängen.

Die Ionen und Moleküle bewegen sich aufgrund der elektrostatischen Kopplung nicht unabhängig von einander. Die Ladungsdichte ist durch die Ionenkonzentrationen gegeben und bestimmt über die Poissongleichung das elektrische Feld \vec{E}

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{e}{\epsilon} \left(C_{H^+} - C_{F^-} - 2 C_{SiF_6^{2-}} - C_{OH^-} - C_{HF_2^-} \right). \quad (2.8)$$

Die Transportgleichungen (2.7) sind demnach nichtlinear gekoppelt. Weit weg von der Grenzfläche ist der Elektrolyt neutral und die elektrostatische Kopplung läßt sich über phänomenologische Onsagerkoeffizienten beschreiben, nicht aber nahe der Helmholtzschicht.

Auch die chemischen Gleichgewichte bei der Dissoziation von Wasser, HF und H_2SiF_6 , der Komplexbildung von HF zu HF_2^- und nicht zuletzt bei der Oxidation des zweiwertigen Siliziums, das als SiF_2 , $HSiF_3$, $HSiF_2OH$ oder $HSiF(OH)_2$ aus dem Kristall gelöst wird, führen zu einer weiteren nichtlinearen Kopplung der Teilchenströme. Die lokalen Reaktionsraten und damit die Quellterme für die Teilchenströme sind durch Massenwirkungsgesetze gegeben. Dabei wird angenommen, daß die Produktionsrate eines Stoffes proportional zum Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe und die Vernichtungsrate entsprechend dem Produkt der Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden Stoff. Bei F^- genügt es beispielsweise nicht nur die Dissoziation von HF zu betrachten, sondern

ein zweiter Term für die Komplexbildung der HF_2^- muß angefügt werden

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_{\text{F}^-} = K_1 C_{\text{HF}} - K_2 C_{\text{H}^+} C_{\text{F}^-} + K_3 C_{\text{HF}_2^-} - K_4 C_{\text{HF}} C_{\text{F}^-}. \quad (2.9)$$

Entsprechende Ausdrücke gelten für die Divergenzen der Teilchenstromdichten der anderen Komponenten des Elektrolyten. Da aber die Proportionalitätskonstanten K_1 bis K_4 weder für diese noch für die anderen Reaktionen bekannt sind,⁴ und das System der Transportgleichungen sehr komplex wird, bleibt nur zu hoffen, daß es für die Beschreibung des Porenwachstums nicht nötig sein wird, alle Komponenten des Elektrolyten miteinzubeziehen. Dann könnte es genügen, einen stark vereinfachten „Modellelektrolyten“ aus nur einer oder zwei Komponenten zu betrachten oder den Transport der Ionen zumindest auf der Mikroporenskala ganz zu vernachlässigen und die Helmholtzschicht als homogen anzunehmen.

Weit genug weg von der Grenzfläche sollte sich der Elektrolyt im chemischen Gleichgewicht befinden, zumindest aber elektrisch neutral sein. Es ist aber nicht klar, ob das bereits bei einem Abstand stattfindet, an dem die Konvektion und die Blasenbildung schon eine Rolle spielen oder nicht. Aus diesem Grund werden bei einem bestimmten Abstand d , der ein freier Parameter bleiben wird, die Konzentration und das Potential als Randbedingung festgelegt.

Die Grenzfläche

Auf der Skala der Mikroporen tritt die ganze Komplexität der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche zu Tage. Adsorbatschichten und die Helmholtzschichten auf der einen und Oberflächenzustände und Quantum confinement auf der anderen Seite. Die Oberflächenspannung muß mitberücksichtigt werden und es ist anzunehmen, daß sowohl der genaue Reaktionsweg als auch die Kinetik der Reaktion eine Rolle spielen, welche aber nicht im Detail bekannt sind.

Abgesehen vom Quanten confinement können aber alle Aspekte durch lokale Gleichungen beschrieben werden, die die Konzentrationsfelder beziehungsweise Phasenraumrichtungen, die Ströme und das elektrische Feld auf beiden Seiten der Grenzfläche miteinander verbinden. Die Stöchiometrie der Reaktion geht dabei in die Anschlußbedingungen für die Teilströme ein. Nach Gl. (1.2) gilt für die Normalkomponenten der Teilchenstromdichten an der Grenzfläche \mathcal{G}

$$\begin{aligned} -6 \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{SiF}_6^{2-}} \Big|_{\mathcal{G}} &= \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{HF}} \Big|_{\mathcal{G}} \\ \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{SiF}_6^{2-}} \Big|_{\mathcal{G}} &= \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{h}^+} \Big|_{\mathcal{G}} \\ \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{H}^+} \Big|_{\mathcal{G}} &= 4 \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{h}^+} \Big|_{\mathcal{G}} \\ -\vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{h}^+} \Big|_{\mathcal{G}} &= \vec{n} \cdot \vec{i}_{\text{e}^-} \Big|_{\mathcal{G}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

⁴Die in Abschnitt 1.3.3 angegebenen K -Werte sind lediglich die Quotienten $\frac{K_1}{K_2}$ und $\frac{K_3}{K_4}$.

wobei \vec{n} den in den Halbleiter zeigenden Normalenvektor an die Grenzfläche bezeichnet. Die entsprechenden elektrischen Stromdichten erhält man durch Multiplikation mit der jeweiligen Ladung. Der Einfachheit halber wird hier und im folgenden $\nu_e = 1$ und $\nu_F = 0$ gesetzt. Ob die Variation der Parameter auf deutlich andere Morphologien führen würde ist schwer abzuschätzen. Der Wert von ν_e ist zumindest in n-Silizium experimentell überprüft [87], der von ν_F aber kaum zugänglich. Für alle Werte von ν_e und ν_F müssen aber Teilchen sowohl zur als auch von der Grenzfläche weg transportiert werden.

Tatsächlich handelt es sich aber bereits bei der Summenreaktion in Gl. (1.2) auf der Skala der Mikroporen um eine starke Näherung. Silizium geht nach der Vermutung von [41] zunächst als HSiF_3 in Lösung und wird erst dann zu SiF_6^{2-} oxidiert. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist aber nicht bekannt. Möglich ist auch, daß zunächst HSiF_2OH oder $\text{HSiF}(\text{OH})_2$ anstelle von HSiF_3 gebildet wird oder daß Wasserstoffgas bereits beim Ablösen des Siliziums entsteht. In der Modellierung der Mikroporen sollten diese Details der chemischen Reaktion durchaus eine Rolle spielen. Andererseits besteht die Hoffnung, daß es, außer für die Feinheiten der Porenstruktur irrelevant ist, welches Molekül in Lösung geht. Nimmt man an, daß die Porenbildung durch eine Instabilität der Grenzfläche auf kleinen Skalen begründet ist, so ist voraussichtlich der Halbleiter die geschwindigkeitsbestimmende Seite.

Für die Boltzmanngleichungen genügt es aber nicht nur Randbedingungen für die Dichten oder Stromdichten anzugeben. Ein Elektron oder Loch, das auf die Grenzfläche trifft, wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an einer chemischen Reaktion teilnehmen oder gestreut werden [25]. Man formuliert dies in Form eines Streuquerschnitts $R_{n/p}$ der dann von den Konzentrationen C_X der Komponenten X des Elektrolyten an der Grenzfläche abhängt. Zudem können noch Teilchen an der Grenzfläche entstehen, in dem die jeweilige Reaktion rückwärts abläuft, was einem von der Phasenraumdichte des jeweils anderen Ladungsträgers und der C_X abhängigen Quellterm $Q_{n/p}$ ergibt. Für von der Grenzfläche kommende Teilchen gilt dann

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot \vec{v} f_{n/p}(\vec{v}) \Big|_{\mathcal{G}} = & - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' < 0} d^3v' R_{n/p}[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) \vec{n} \cdot \vec{v}' f_{n/p}(\vec{v}') \Big|_{\mathcal{G}} \\ & + \vec{n} \cdot \vec{v} Q_{n/p}[C_X, f_{p/n}](\vec{v}) \quad \text{für } \vec{n} \cdot \vec{v} > 0. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Normalkomponente der Löcherstromdichte stellt sich dann beispielsweise als Integral über die einlaufenden Teilchen und den Quellterm dar

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot \vec{i}_p \Big|_{\mathcal{G}} = & \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' < 0} d^3v' \left(1 - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' > 0} d^3v R_p[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) \right) \vec{n} \cdot \vec{v}' f_p(\vec{v}') \Big|_{\mathcal{G}} \\ & + \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' > 0} d^3v' \vec{n} \cdot \vec{v}' Q_{n/p}[C_X, f_{p/n}](\vec{v}'). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Der Streuquerschnitt und der Quellterm müssen auch die Stöchiometrie der chemischen Reaktion widerspiegeln, also die Tatsache, daß immer ein Elektron ent-

steht, wenn eine Loch verbraucht wird. Dies ist der Fall, wenn für alle $f_{n/p}$ gilt

$$\begin{aligned}
0 = & \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' < 0} d^3 v' \left(f_p(\vec{v}') \Big|_{\mathcal{G}} \left(1 - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} > 0} d^3 v R_p[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) \right) \right. \\
& \left. - f_n(\vec{v}') \Big|_{\mathcal{G}} \left(1 - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} > 0} d^3 v R_n[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) \right) \right) \vec{n} \cdot \vec{v}' \quad (2.13) \\
& + \int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' > 0} d^3 v' (Q_p[C_X, f_n](\vec{v}') - Q_n[C_X, f_p](\vec{v}')) \vec{n} \cdot \vec{v}'.
\end{aligned}$$

Setzt man für die Absorptions- und Emissionsraten der Löcher und Elektronen an der Grenzfläche das Massenwirkungsgesetz für die chemische Reaktion in Gl. (1.2) an,

$$\begin{aligned}
1 - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} > 0} d^3 v R_p[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) &= K_1 C_{\text{HF}}^6 \Big|_{\mathcal{G}} \\
\int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' > 0} d^3 v' \vec{n} \cdot \vec{v}' Q_p[C_X, f_n](\vec{v}') &= K_2 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{SiF}_6^{2-}} C_{\text{H}^+}^4 \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} < 0} d^3 v \vec{n} \cdot \vec{v} f_n(\vec{v}) \right) \Big|_{\mathcal{G}} \\
1 - \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} > 0} d^3 v R_n[C_X](\vec{v}' \rightarrow \vec{v}) &= K_2 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{SiF}_6^{2-}} C_{\text{H}^+}^4 \right) \Big|_{\mathcal{G}} \\
\int_{\vec{n} \cdot \vec{v}' > 0} d^3 v' \vec{n} \cdot \vec{v}' Q_n[C_X, f_p](\vec{v}') &= K_1 \left(C_{\text{HF}}^6 \int_{\vec{n} \cdot \vec{v} < 0} d^3 v \vec{n} \cdot \vec{v} f_p(\vec{v}) \right) \Big|_{\mathcal{G}},
\end{aligned}$$

ist die Bedingung beispielsweise erfüllt. Die Produktion der Löcher ist genauso groß wie der Verbrauch der Elektronen und umgekehrt. Dies ist aber nicht die einzige Möglichkeit die $R_{n/p}$ und $Q_{n/p}$ zu wählen. Zudem sind keine Zahlenwerte für die Konstanten K_1 und K_2 bekannt. Die Oberflächenspannung wird durch die Abhängigkeit der Konstanten von der lokalen Krümmung der Grenzfläche parametrisiert.

Als letztes bleibt noch die Anschlußbedingung für die elektrischen Felder im Halbleiter und im Elektrolyten. Direkt an der Halbleiteroberfläche können Ionen adsorbiert und geladene Oberflächenzustände zu finden sein. Beides läßt sich als δ -Ladungsschicht beschreiben, die in einer Unstetigkeit der ersten Ableitung des elektrischen Feldes an der Grenzfläche resultieren würde. Die Dichte von Oberflächenzuständen in H-terminierten Silizium ist aber gering und adsorbierte F^- -Ionen sollten sehr rasch zur Ablösung des Siliziumatoms führen, wären also nicht stabil. Demzufolge wird hier angenommen, daß keine derartigen Ladungsschichten zwischen der inneren Helmholtzschicht und dem Halbleiter existieren. Es bleibt also die innere Helmholtzschicht, die nachweislich vorhanden ist und einen Kondensator mit relativ großer Kapazität darstellt. Da damit die angelegte Spannung im wesentlichen an der Verarmungszone im Halbleiter abfällt, wird der Potentialabfall über die innere Helmholtzschicht hier vernachlässigt und angenommen, daß das elektrostatische Potential an der Grenzfläche stetig ist. Für das elektrische

Feld \vec{E} und die Verschiebungsdichte $\epsilon \vec{E}$ gelten die aus der Elektrostatik bekannten Anschlußbedingungen. Die Normalkomponenten der Verschiebungsdichte und die Tangentialkomponenten der Feldstärke sind stetig.

Grenzflächengeschwindigkeit und Rauschen

Das Auflösen des Siliziums durch die elektrochemische Reaktion an der Grenzfläche bewirkt deren Fortschreiten in den Halbleiter hinein. Die Geschwindigkeit \vec{w} ist dabei proportional zur Zahl der gelösten Si-Atome und diese, nach (1.2), proportional zur lokalen Stromdichte \vec{j} senkrecht zur Grenzfläche

$$\vec{w} = -F \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{j}) \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (2.14)$$

Die Proportionalitätskonstante F ist von der Wahl von ν_e in Gl. (1.2) unabhängig und halbiert sich beim Übergang zum Elektropolieren nach Gl. (1.3). Auf die Konsequenzen daraus wird in Abschnitt 2.5 eingegangen.

Die Gleichungen, die bisher aufgestellt wurden sind Kontinuumsgleichungen und es wird vernachlässigt, daß immer ganze Atome in Lösung gehen müssen. Dies läßt sich auf dem Niveau der Kontinuumsgleichungen durch Anfügen eines Rauschterms η an Gl. (2.14) modellieren,

$$\vec{w} = -F \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{j}) \Big|_{\mathcal{G}} + \eta \quad \text{oder} \quad \vec{w} = -F \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{j}) \Big|_{\mathcal{G}} (1 + \eta), \quad (2.15)$$

von dem der Einfachheit halber meist angenommen wird, er sei ortsunabhängig und zeitlich unkorreliert. In einem Teilchenmodell wie der DLA oder der ballistischen Ablagerung ist das Rauschen dagegen aufgrund der diskreten Natur bereits enthalten. In dieser Arbeit wird aber bewußt das Rauschen nicht mitberücksichtigt, um die Auswirkungen der Transportgleichungen und Randbedingungen auf die Morphologie besser studieren zu können.

2.2.3 Die Haupteigenschaften des Modells

Beim Design des Modells zur Mikroporenbildung wurde vor allem Wert auf Nähe zum physikalischen System gelegt. Obwohl bei den in diesem Kapitel aufgestellten Gleichungen bereits massive Näherungen gemacht wurden handelt es sich immer noch um ein höchst kompliziertes Modell, das in dieser Form kaum Aussagen über die resultierenden Morphologien zuläßt. Zudem ist besonders die Parametrisierung der Grenzfläche und der grenzflächennahen Bereiche im Elektrolyt mit vielen Unsicherheiten behaftet, da diese experimentell kaum zugänglich sind. Quantitative Aussagen über die Modellparameter an der Grenzfläche lassen sich kaum gewinnen. Aus diesem Grund ist es naheliegend, weniger den Versuch zu unternehmen, die genaue Porenmorphologie zu reproduzieren, sondern vielmehr qualitativ die Auswirkungen der verschiedenen Aspekte des Modells zu untersuchen, also

- von der endlichen mittleren freien Weglänge der Ladungsträger im Halbleiter,
- von der Streuwahrscheinlichkeit der Ladungsträger an der Grenzfläche
- und von der Modellierung der Helmholtzschicht im Elektrolyten
- sowie vom Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten des Elektrolyten.

Dabei stehen experimentell leicht zugängliche Größen wie die Isotropie, die Poren- und Kristallitgröße und die damit zusammenhängende Porosität im Vordergrund. Zu diesem Zweck bieten sich „Spielmodelle“ an, die sich auf die entsprechenden Punkte konzentrieren. Die endliche mittlere freie Weglänge wird Abschnitt 3.4 diskutiert. Teilaspekte der Modellierung der Elektrochemie sind auch in der Diskussion der Spielmodelle enthalten.

2.3 Makroporen

2.3.1 Fingerartige Strukturen in Silizium und anderen Systemen

Die faszinierend regelmäßigen Makroporen in (100)-orientierten n-dotiertem Silizium erinnern stark an Strukturen, wie man sie beim eutektischen oder gerichteten Erstarren (Eutectic/Directed solidification) beobachten kann [23, 31, 59, 67, 71], aber auch beim viskosen Fingern in geeigneten experimentellen Anordnungen [51]. Dabei wird ein flüssiges Gemisch aus zwei Komponenten einem Temperaturgradienten ausgesetzt, wobei die Steigung konstant gehalten, die gesamte Temperatur aber langsam erniedrigt wird. Damit wandert die Linie, an der gerade die Erstarrungstemperatur herrscht, mit konstanter Geschwindigkeit durch die Lösung. Ist diese Geschwindigkeit klein genug, so bildet sich ein regelmäßiges Muster aus parallelen Fingern, siehe Abb. 2.3. Bei zu hoher Geschwindigkeit werden diese Finger instabil und es entwickelt sich ein Muster aus parallelen Dendriten. Dieser Übergang von gleichförmigen parallelen Fingern zu Dendriten erinnert an die Instabilität von Makroporen bei zu hoher Ätzspannung oder Dotierung [79].

Im wesentlichen wird das gerichtete Erstarren durch ein erweitertes Laplace'sches Wachstumsmodell erklärt [67]. In der festen und flüssigen Phase diffundieren die Spezies mit verschiedener Diffusionskonstante D_S beziehungsweise D_L .

$$D_S \Delta C_S = \partial_t C_S \quad \text{und} \quad D_L \Delta C_L = \partial_t C_L \quad (2.16)$$

An der Grenzfläche \mathcal{G} folgt aus der Massenerhaltung deren Geschwindigkeit \vec{w} und aus der Gibbs-Thomson-Verschiebung der Konzentrationsunterschied zwischen

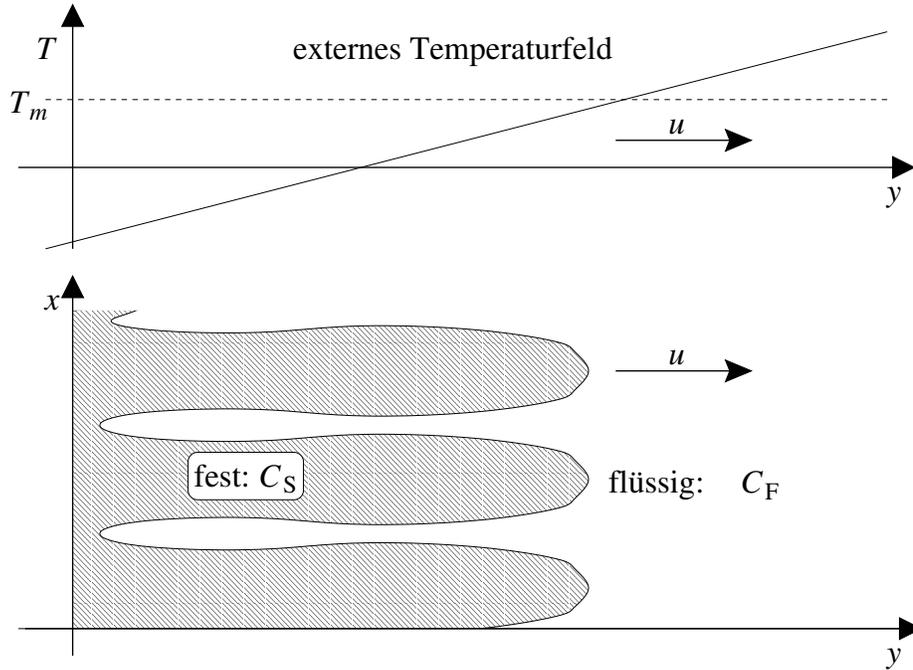


Abbildung 2.3: **Gerichtete Erstarrung: Ein externes Temperaturfeld, das mit der Geschwindigkeit u bewegt wird, zieht die Erstarrungsfront durch die Flüssigkeit.**

der festen und der flüssigen Phase, also

$$-\vec{n} \cdot \vec{w} (C_L - C_S) \Big|_g = D_L \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C_L \Big|_g - D_S \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C_S \Big|_g \quad \text{und} \quad (2.17)$$

$$(C_L - C_S) \Big|_g = \zeta_1 + (y - ut) \zeta_2 - \frac{\gamma}{\rho}, \quad (2.18)$$

mit γ als Maß für die Oberflächenenergie, ρ dem lokalen Krümmungsradius und den Parametern $\zeta_{1/2}$ die im wesentlichen das Temperaturfeld charakterisieren.

Die dem Makroporenwachstum in n-Silizium zugrunde liegenden Gleichungen sind wesentlich komplizierter als die oben genannten und haben eher Ähnlichkeit mit denen zur Beschreibung der Elektrodeposition [27, 5]. Im Unterschied zum Halbleiter gibt es im Elektrolyten aber keine homogene unbewegliche Hintergrundladung, wie sie die ionisierten Dotierungsatome darstellen. Numerische Simulationen ähnlicher Modelle zeigen jedoch ebenfalls fingerartige Strukturen [106].

Bei der Makroporenbildung spielt das elektrische Feld in der Verarmungszone eine große Rolle, die bereits in dem Modell von [6] enthalten ist. Allerdings werden in dieser Arbeit keine quantitativen Aussagen oder Simulationen der Porenstruktur gemacht. In [64] und der Erweiterung in [133] wird ein Modell mit Verarmungszone in linearer Stabilitätsanalyse diskutiert. Dabei wird aber in beiden Fällen die Oberflächenspannung zur Selektion des charakteristischen Ma-

kroporenabstands herangezogen, was wegen der immer gleichzeitig auftretenden Mikroporen nicht zulässig ist. In dem Modell von [84, 98] wird die Verarmungszone als Passivierungsschicht behandelt, wobei allerdings Modellparameter kaum mit den experimentellen Parametern korrelierbar sind. Die Änderung der Valenz der elektrochemischen Reaktion mit der Stromdichte wird von [73, 77] als Stabilisierungsmechanismus für die Makroporen angenommen, was aber nicht überprüft wird. Aus der Annahme, daß am Porenboden die Stromdichte gleich der am Übergang zum Elektropolieren ist, läßt sich auf die Porosität schließen, nicht aber auf die Porenabstände [73, 77].

Da aber auch das oben vorgestellte Modell für das gerichtete Erstarren starke Vereinfachungen gegenüber den experimentellen Gegebenheiten beinhaltet und trotzdem in der Lage ist, viele Aspekte der gerichteten Erstarrung zu reproduzieren, bleibt die Hoffnung, daß ähnlich einfache Modelle auch für das Makroporenwachstum gefunden werden können, ausgehend von den zugrundeliegenden Transportgleichungen und Randbedingungen.

2.3.2 Drift und Diffusion

Transportgleichungen

Wie bereits erwähnt unterscheidet sich die Modellierung des Makroporenwachstums auf der Elektrolytseite nicht von der des Mikroporenwachstums. Dabei stößt man auf die selbe Komplexität, nur mit dem Unterschied, daß die komplizierten Randschichten des Elektrolyten in den Anschlußbedingungen an die Felder im Halbleiter versteckt werden können. Systematische Untersuchungen an Makroporen haben aber gezeigt, daß sich der Transport der Ionen in den Makroporen in guter Näherung durch Diffusion einer einzigen Spezies beschreiben läßt [48], wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante eine Rolle spielt. Durch die hohe Ionendichte sollte das elektrische Feld stark abgeschirmt sein.

Im Halbleiter betrachtet man Längenskalen die viel größer als die mittleren freien Weglängen sind. Folglich kann hier, wie auch im Elektrolyt, der Transport der Ladungsträger durch Nernst-Planck-Gleichungen (2.7) beschrieben werden, wie in der Halbleiterliteratur üblich [126, 118, 117]. Der Elektronen- und Löcheranteil am elektrischen Strom, \vec{j}_n beziehungsweise \vec{j}_p , ist demnach

$$\vec{j}_n = e D_n \vec{\nabla} n + e^2 \mu_n n \vec{E} \quad (2.19)$$

$$\vec{j}_p = -e D_p \vec{\nabla} p + e^2 \mu_p p \vec{E}. \quad (2.20)$$

n und p sind die Konzentrationen der Elektronen beziehungsweise Löcher, $D_{n/p}$ die Diffusionskonstanten und e die Elementarladung.

Elektron-Loch-Paare können erzeugt werden und rekombinieren. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich so eine Gleichgewichtskonzentration von Elektronen und Löchern ein, n_{eq} und p_{eq} . Abweichungen davon relaxieren mit

einer Zeitkonstante τ , die im Quellterm der Kontinuitätsgleichungen für den Elektronen- und Löcherstrom auftritt [55]

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n = \frac{e}{\tau} \frac{pn - p_{\text{eq}}n_{\text{eq}}}{p_{\text{eq}} + n_{\text{eq}}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_p. \quad (2.21)$$

Bei dem Quellterm handelt es sich wie bei Gl (2.9) um ein Massenwirkungsgesetz. In der Halbleiterliteratur wird der Quellterm oft für $n \gg p$ in n-Si und $p \gg n$ in p-dotierten Halbleitern genähert. Ist beispielsweise $\delta n = n - n_{\text{eq}}$ die Abweichung der Elektronendichte von der Gleichgewichtskonzentration in einem p-dotierten Halbleiter, so gilt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n = \frac{e \delta n}{\tau} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_p. \quad (2.22)$$

Diese Näherung ist aber nur gültig, wenn man sich weit außerhalb der Verarmungszone befindet. Aufgrund der Ladungserhaltung gilt für die Gesamtstromdichte $\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p$ immer

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.23)$$

Das elektrostatische Potential V und die elektrische Feldstärke $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ sind dann über die lokale Ladungsdichte $\rho = e(p - n + N)$ bestimmt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{e}{\epsilon} (p - n + N), \quad (2.24)$$

wobei eN die Ladungsdichte der ionisierten Dotierungsatome⁵ angibt und ϵ die Dielektrizitätskonstante.

In großem Abstand von der Grenzfläche sollten sich Elektronen und Löcher miteinander im chemischen Gleichgewicht befinden und der Halbleiter elektrisch neutral sein, das heißt $n \rightarrow n_{\text{eq}}$ und $p \rightarrow p_{\text{eq}}$. Bei vorgegebener Gesamtstromdichte \vec{j} senkrecht zur mittleren Grenzfläche sind so das elektrische Feld $\vec{E} \rightarrow \frac{1}{e^2 \mu_n n_n + e^2 \mu_p p_p} \vec{j}$ und die Teilstromdichten $\vec{j}_{n/p} \rightarrow e^2 \mu_{n/p} \vec{E}$ fixiert.

Die Grenzfläche

Auf der Skala der Makroporen lassen sich, anders als bei den Mikroporen, die Details der Elektrochemie auf beiden Seiten der Grenzfläche in einfachen Rattengleichungen für die Endprodukte und Ausgangsstoffe der chemischen Reaktion subsumieren. Allerdings bleibt nach wie vor die Frage offen, ob primär Fluoridionen oder HF-Moleküle verbraucht werden und wieviele Elektronen tatsächlich injiziert werden, also welchen Wert die Parameter ν_F und ν_e haben. Wie bei

⁵ N ist positiv für n-dotierte Halbleiter und negativ für p-dotierte. Bei intrinsischen Halbleitern ist $N = 0$.

der Formulierung der Randbedingungen bei den Mikroporen, werden hier für die beiden Parameter die Werte null beziehungsweise eins angenommen. Die Reaktionsraten der Redoxreaktion (1.2) werden aus einem Massenwirkungsgesetz abgeleitet. Somit gilt

$$-\vec{n} \cdot \vec{i}_p \Big|_{\mathcal{G}} = \left(\Gamma_{\rightarrow} C_{\text{h}^+} C_{\text{HF}}^6 - \Gamma_{\leftarrow} C_{\text{SiF}_6^{2-}} C_{\text{H}^+}^4 C_{\text{e}^-} C_{\text{H}_2} \right) \Big|_{\mathcal{G}} \quad (2.25)$$

Die Proportionalitätskonstanten Γ_{\leftarrow} und Γ_{\rightarrow} enthalten auch die Konzentration des Siliziums im Festkörper, da diese konstant ist. Die Ratengleichung ist die Kontinuumsversion von Gl. (2.11). Für die Stromanschlußbedingungen gelten ebenfalls die Gl. (2.10) und für die elektrischen Felder die aus der Elektrostatik bekannten Bedingungen.

Die Wachstumsrate der Grenzfläche ist durch Gl. (2.14) gegeben, wie beim Mikroporenwachstum. Allerdings hat man bei den Makroporen festgestellt, daß an der Porenspitze die Stromdichte die Schwelle zum Elektropolieren erreicht. Demnach kann aber F nicht mehr als vom Strom unabhängige Konstante angenommen werden. Als Funktion von $\vec{n} \cdot \vec{j} \Big|_{\mathcal{G}}$ macht F , das indirekt proportional zur Valenz der Reaktion ist (n_{SI} in Abb. 1.8), einen relativ scharfen Sprung auf die Hälfte seines Wertes beim Überschreiten der kritischen lokalen Stromdichte j_{psl} .

2.3.3 Abschirmung und Verarmungszonen

Wie auch das Wachstumsmodell für die Mikroporen sind die oben aufgeführten Gleichungen noch viel zu komplex, um direkt aus ihnen Aussagen über die Makroporeneigenschaften zu machen, auch wenn anzunehmen ist, daß das vorliegende Modell in der Lage ist, die Makroporenform und deren Abstand als Funktion der Stromdichte, Dotierung und Elektrolytzusammensetzung vorherzusagen.

Aufgrund der Untersuchung von Forminstabilitäten sehr tiefer Makroporen [48], die sich auf Konzentrationsgradienten im Elektrolyten in den Poren zurückführen lassen besteht aber die Hoffnung, daß für nicht allzu tiefe Poren der Elektrolyt als homogen angenommen werden kann. Das heißt, daß es genügen sollte, Elektronen und Löcher sowie das elektrische Feld im Halbleiter zu betrachten und die Elektrolytkonzentrationen in Gl. (2.25) konstant zu setzen.

In dieser Näherung ähnelt die Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Halbleiter einem Schottky-Kontakt zwischen einem Metall und einem Halbleiter. Je nach den Potentialverhältnissen an der Grenzfläche kann eine Raumladungszone auftreten, die an Majoritätsladungsträgern verarmt ist und die eine zusätzliche Längenskala in das System einführt. Der Abstand der Makroporen liegt in der Größenordnung der Verarmungszonenbreite im n-Silizium. Die Verarmungszone ist das Hauptmerkmal dieses Modells. In Abschnitt 3.3 wird deren Einfluß auf die Stabilität der Grenzfläche an einem vereinfachten Modell diskutiert.

2.4 Mesoporen

2.4.1 Dendriten und dielektrischer Durchbruch

Die starke Tendenz zur seitlichen Verzweigung (Side branching) der Poren in hochdotiertem Silizium macht deutlich, daß zum einen das Rauschen auf der Skala der Mesoporen eine größere Rolle spielt als bei den glatten Makroporen und zum anderen, daß die Porenform nicht mehr stabil ist. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnt, kann man den Übergang von formstabilen zu instabilen Poren bei Erhöhung der Dotierung in n-Silizium experimentell beobachten. Dabei verändern sich die charakteristischen Skalen im Wachstumsprozeß. Die Verarmungszone wird immer schmaler und die elektrische Feldstärke in dieser steigt stark an. Die Folge davon ist, daß Ladungsträger in der Verarmungszone so stark beschleunigt werden, daß es zum elektrischen Durchbruch oder zum Durchtunneln der Potentialbarriere kommen kann [117, 118]. Letztlich führt dies auf eine Verstärkung des sogenannten Spitzeneffektes, also der erhöhten Stromdichte am Porenboden aufgrund der dortigen Konzentration der elektrischen Feldlinien. Auch das Rauschen wird durch diesen Mechanismus verstärkt.

Eine ganze Reihe von Modellen zur Ausbreitung von Blitzen und Rissen, sogenannte DB (Dielectric breakdown) Modelle [89], beschreiben ähnliche Phänomene. Das Feld, das im jeweiligen System relevant ist, genügt, wie das elektrische Feld im Halbleiter, einer Poissongleichung. Bei elektrischen Überschlügen ist es ebenfalls das elektrische Feld, das die Blitzausbreitung bestimmt und bei der Ausbildung von Rissen in belasteten isotropen Materialien ein mechanisches Spannungsfeld. Anders als bei der DLA ist hier die Geschwindigkeit der Grenzfläche nicht mehr proportional zum normalen Feldgradienten an der Oberfläche, sondern wird durch ein Potenzgesetz gegeben, $\vec{w} \propto |\vec{E}|^\eta$, mit $\eta > 0$ [95]. Die dabei entstehenden Strukturen sind noch stärker verästelt als die bei der DLA und ähneln kaum den homogenen Mesoporenschichten, auch wenn die Mechanismen an der Grenzfläche ähnlich sein sollten. Was den DB Modellen zur Beschreibung von Mesoporen fehlt, ist ein Mechanismus der die Wachstumsfront stabilisiert.

Die beim gerichteten Erstarren (Directed solidification) beobachteten Instabilitäten beim zu starken Erhöhen der Zuggeschwindigkeit u dagegen erinnern mit ihren seitlichen Ausbuchtungen viel stärker an die Mesoporen [23, 140]. Beim gerichteten Erstarren sind die Finger für kleine Péclet-Zahlen⁶ stabil und gehen für große Péclet-Zahlen in parallel wachsende Dendriten über. Der Hauptunterschied zwischen niedrig- und hochdotiertem Silizium ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Ladungsträger und damit die Abschirmlänge im Silizium. In hochdotierten Halbleitern erreicht die Abschirmlänge tatsächlich die Größenordnung des Mesoporenabstands.

⁶Die Péclet-Zahl ist das Verhältnis des Fingerabstands zur Länge $\frac{D}{v}$, wobei D die Diffusionskonstante und v die Zuggeschwindigkeit ist.

2.4.2 Zwischen Makro- und Mikroporen

Die Parallelen zwischen den Instabilitäten beim Erhöhen der Spannung oder Dotierung im Makroporenwachstum und der Zuggeschwindigkeit beim gerichteten Erstarren legen den Gedanken nahe, das Mesoporenwachstum könnte mit dem Modell des Makroporenwachstums bereits abgedeckt sein. Dies gilt für die Beschreibung des Elektrolyten, nicht aber für die des Halbleiters. Auf der Skala der Mesoporen ist, wie bei den Mikroporen, die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger von Bedeutung. Um den dielektrischen Durchbruch in der Verarmungszone zu beschreiben, muß zudem die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Stöße von schnellen Ladungsträgern berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Hinzufügen zweier weiterer Quellterme $\sigma_{n/p}^n$ und $\sigma_{n/p}^p$ in den Gleichungen (2.2) und (2.3), die die Erzeugung von Ladungsträgerpaaren durch schnelle Elektronen beziehungsweise Löcher beschreiben,

$$+ \int d^3v' (\sigma_n^n(\vec{v}, \vec{v}') f_n(\vec{v}') + \sigma_n^p(\vec{v}, \vec{v}') f_p(\vec{v}')) \quad \text{bzw.} \quad (2.26)$$

$$+ \int d^3v' (\sigma_p^n(\vec{v}, \vec{v}') f_n(\vec{v}') + \sigma_p^p(\vec{v}, \vec{v}') f_p(\vec{v}')), \quad (2.27)$$

wobei, nachdem immer nur Ladungsträgerpaare erzeugt werden,

$$\int d^3v \sigma_n^{n/p}(\vec{v}, \vec{v}') = \int d^3v \sigma_p^{n/p}(\vec{v}, \vec{v}') \quad (2.28)$$

gelten muß. Für kinetische Energien unterhalb der Bandlücke müssen die Wirkungsquerschnitte natürlich verschwinden. Vernachlässigt ist hier immer noch die Rekombination und thermische Erzeugung der Ladungsträger, die dafür verantwortlich ist, daß das System in das thermische Gleichgewicht kommen kann. Da die Diffusionslängen im Halbleiter viel größer als die Mesoporenabstände sind, sollte die Rekombination keinen großen Einfluß auf die Strukturbildung haben. Andererseits wird durch die Paarerzeugung unter Umständen das Gleichgewicht so stark gestört, daß Rekombinationsprozesse auch auf kurzen Abständen relevant sind. Dann müssen die Quellterme (2.4) und (2.5) berücksichtigt werden.

Das Tunneln von Ladungsträgern durch die Verarmungszone kann mit einem einfachen klassischen Boltzmannmodell nicht beschrieben werden, da es sich um einen rein quantenmechanischen Effekt handelt. Beim Versuch, das Tunneln dennoch mitzunehmen würde zwangsweise der lokale Charakter der Boltzmann-Gleichung im Ortsraum verloren gehen.

In diesem Modell ist die Wachstumsgeschwindigkeit in der gleichen Art und Weise von der lokalen Stromdichte abhängig wie beim Makroporenwachstum, anders als die oben zitierten DB Modellen vermuten lassen. Die Ursache ist, daß eben jene nichtlinearen Effekte, die den Unterschied in den Wachstumsbedingungen zwischen DLA und DB ausmachen, durch die Erzeugungsterme (2.26) und

(2.27) bereits in den Transportgleichungen enthalten sind und die Verarmungszone nicht in die Randbedingungen subsumiert ist.

Beim Mesoporenwachstum lassen sich, im Gegensatz zu den Mikro- und Makroporen, die verschiedenen Längenskalen nicht mehr trennen. Die Verarmungszone und die mittlere freie Weglänge sind von der gleichen Größenordnung. Zudem treten neue nichtlineare Effekte auf, wie Durchbruch der Verarmungszone und Tunneleffekt, welche die Auswertung des Modells stark erschweren oder sich kaum modellieren lassen. Waren bei den Mikro- und Makroporen die Transportgleichungen nur entweder Boltzmanngleichungen oder nichtlinear, so handelt es sich hier um nichtlineare gekoppelte Boltzmanngleichungen. Aus diesen Rückschlüssen auf die Porenform, deren Abstand und die Formstabilität zu ziehen, scheint, wenn überhaupt, nur unter extremen numerischen Aufwand möglich.

Da es sich beim Mesoporenwachstumsmodell um eine Synthese aus Mikro- und Makroporengleichungen handelt, bleibt zu hoffen, daß sich aus den Grenzfällen der beiden einfacheren Modelle für große beziehungsweise kleine Skalen dennoch Aussagen über das Mesoporenwachstum gewinnen lassen.

2.5 Porenwachstumsfront

2.5.1 Instabilitäten bei der Elektrodeposition

Allen Porenarten in Silizium ist gemein, daß die Grenzfläche zwischen der Porenschicht und dem kristallinen Silizium gut definiert ist [11, 48, 80, 128]. Dennoch gibt es in sehr schwach dotiertem p-Silizium oder bei Verwendung von organischen Elektrolyten einen Übergang vom Mikroporen- zum Makroporenwachstum [103, 141]. Dieser äußert sich in einer Instabilität der Grenzfläche, die bei einer gewissen, von der Elektrolytzusammensetzung und der Dotierung abhängigen Schichtdicke auftritt. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man bei der Elektrodeposition, also der elektrochemischen Abscheidung von Metallen aus einer Lösung. Dabei werden im allgemeinen ringförmige Anoden und möglichst punktförmige Kathoden in der Mitte der elektrochemischen Zelle verwendet. Das Aggregat wächst radial nach außen auf die Anode zu. Dabei beobachtet man bei einem bestimmten Aggregatsdurchmesser, der etwa beim halben Zellendurchmesser liegt, einen Sprung in der Morphologie, der als Heckerübergang bezeichnet wird [112]. Ähnliches beobachtet man auch in elektrochemischen Zellen mit planen parallelen Elektroden [89, Seite 372], sobald das Aggregat die von Metallionen verarmte Zone an der Anode erreicht. Hier findet dann ein Wechsel von einem dichten Muster zu dendritischem Wachstum statt, siehe Abb. 2.4.

Dieses Verhalten läßt sich auch in einfachen Wachstumsmodellen beobachten, die sich vom Laplaceschen Wachstum nur durch eine endliche Diffusionslänge unterscheiden. Nach Debye und Hückel [17, 18] führt die Wechselwirkung der Ionen mit dem elektrischen Feld zu einer Abschirmung von Ladungen, die sich in

einer effektiven Abschirmlänge λ in der Helmholtzgleichung ausdrückt

$$\Delta V = \lambda^2 V. \quad (2.29)$$

Das Potential V sowohl am festen Rand, der Anode bei $z = 0$, als auch am freien Rand \mathcal{G} , der Kathode beziehungsweise dem Aggregat, festgehalten

$$V|_{\mathcal{G}} = V_{\mathcal{G}} \quad \text{und} \quad V|_{z=0} = V_0. \quad (2.30)$$

Die Geschwindigkeit der Aggregatsoberfläche \vec{w} ist proportional zur lokalen Teilchenstromdichte, also über das Ohmsche Gesetz proportional zur elektrischen Feldstärke

$$\vec{w} \propto -\vec{n} \left(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} V \right), \quad (2.31)$$

da es sich um positive Ionen handelt. In numerischen Simulationen zeigt dieses Modell das oben beschriebene Verhalten [83, 24].

Im Gegensatz zu den Instabilitäten beim Heckerübergang ist jedoch die Makroporenfront, die entsteht, nachdem die Mikroporenfront instabil geworden ist, wieder auf großen Skalen stabil. Außerdem ist der Punkt, an dem die Instabilität auftritt durch die Dicke der Mikroporenschicht und nicht durch den Abstand der Wachstumsfront von der Waferrückseite bestimmt, die der Anode bei der Elektrodeposition entspricht.

2.5.2 Transport auf großen Skalen

Während in den vorangegangenen Kapiteln die Modellierung der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Halbleiter einen großen Raum eingenommen hat, wird in diesem Abschnitt das System auf Skalen betrachtet, die groß gegen die jeweilige Porengröße ist. Demzufolge betrachtet man die poröse Schicht mit dem Elektrolyten als homogenes Medium. Den Transport der Ionen in dieser Schicht beschreibt man genauso wie im freien Elektrolyten, nur mit einer effektiven, von der lokalen Porenmorphologie abhängigen Diffusionskonstante. Vereinfachend läßt sich die Grenzfläche zwischen der Porenschicht und dem Elektrolyten als plan annehmen.

Mikroporenfront

Die Ionenleitfähigkeit in porösen Medien läßt sich nicht einfach durch Multiplikation mit der Porosität erhalten, also durch die verminderte, für den Transport zur Verfügung stehende Querschnittsfläche beschreiben [105]. Die Porendurchmesser sind so klein, daß ein nicht zu vernachlässigender Teil des Querschnitts durch die Göüyschicht eingenommen wird. Poren, die in Sackgassen enden, können nicht

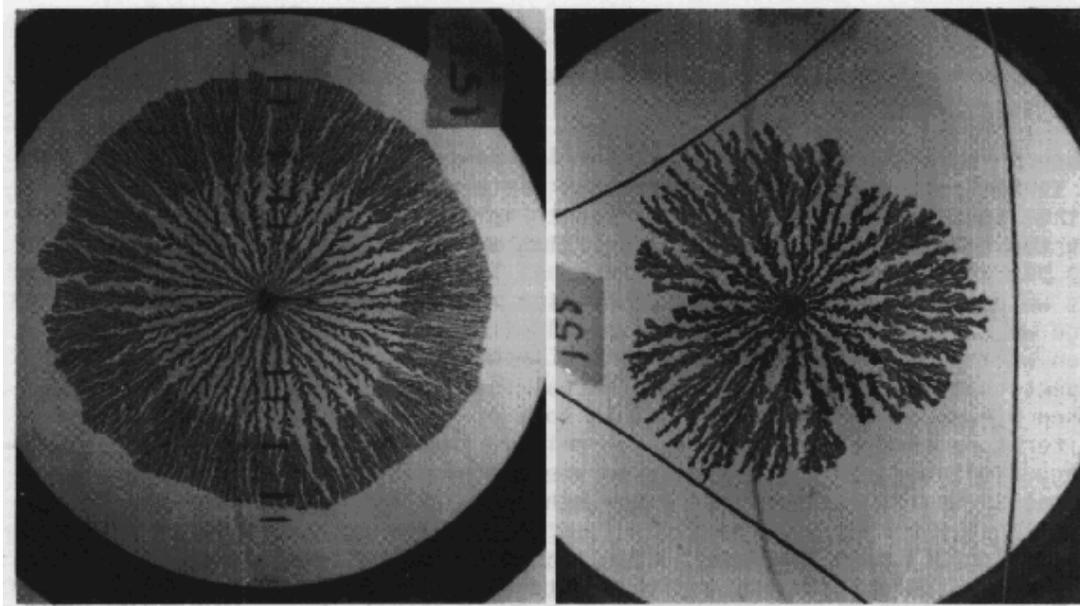


Abbildung 2.4: Heckereffekt bei der Elektrodeposition von Kupfer. Das Aggregat ändert seine Morphologie beim halben Zellenradius, aus [112, Fig. 3, S. 264].

zum Transport beitragen. Die Mikroporen bilden aber ein homogenes und isotropes Netzwerk, das auch starke Querverbindungen senkrecht zur Wachstumsrichtung aufweist. Wenn auch die Diffusionskonstanten und Beweglichkeiten der Ionen in der Porenschicht nicht durch einfache Multiplikation mit der Porosität erhalten werden können, so sollte eine Beschreibung des Transports durch effektive Beweglichkeiten möglich sein. Damit gelten die Nernst-Planck-Gleichungen (2.7) mit entsprechend modifizierten D_X und μ_X . Auf großen Skalen sollte das elektrische Feld durch die hohe Zahl an frei beweglichen Ladungsträgern gut abgeschirmt sein, so daß der Transport im wesentlichen durch Diffusion stattfindet.

An der Grenzfläche $\mathcal{G}_{\text{Elek./Poren}}$ zum freien Elektrolyten sind die Ionenkonzentrationen fixiert. Der Wert an dieser Stelle ist nicht der Volumenwert sondern der am Ende der Diffusionsschicht. Da diese aber zum Beispiel stark davon abhängt ob und wenn ja wie stark der Elektrolyt gerührt wird, werden die Ionenkonzentrationen bei $\mathcal{G}_{\text{Elek./Poren}}$ als Parameter behandelt. Die Behandlung des ungeätzten Siliziums wie auch die der Grenzfläche zwischen dem kristallinen Silizium und der Porenschicht unterscheidet sich nicht durch die bei den Makroporen. Die Randbedingungen sind durch Ratengleichungen (2.25) gegeben und der Transport durch (2.19), (2.20) und (2.21). Das Anwachsen der Porosität mit der Stromdichte schlägt sich in einer Stromabhängigkeit des Proportionalitätsfaktor F nieder. Wie auch in der Nähe des Übergangs von der Porenbildung zum Elektropolieren muß F sinken, da dann die Porosität steigt und für die Fortbewegung der

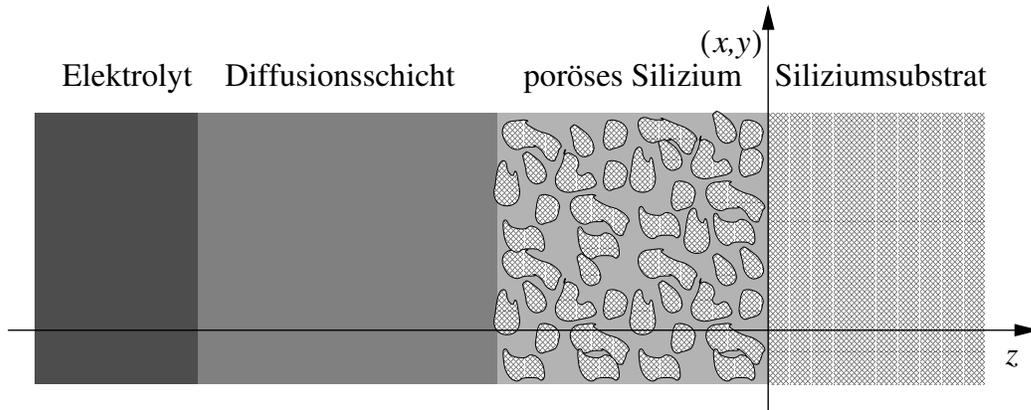


Abbildung 2.5: **Eine Mikroporenschicht zwischen der Diffusionsschicht im Elektrolyten und dem Siliziumsubstrat.**

Grenzfläche mehr Strom gebraucht wird.

Die Zunahme der Porosität mit der Stromdichte hat noch einen anderen Effekt, der hier bisher nicht berücksichtigt wurde. Die Porosität beeinflusst direkt die Diffusionskonstanten, so daß diese, wenn sich eine Instabilität der Grenzfläche ausbildet, ortsabhängig werden. Dies könnte zusätzlich destabilisierend wirken, wenn die Diffusionskonstante mit der Porosität steigt.

Meso- und Makroporenfront

Die Makroporen sind im Gegensatz zu den Mikroporen nicht querverbunden, so daß kein Ionentransport senkrecht zur Wachstumsrichtung möglich ist. In der Porenschicht selbst sind also die Ionenbeweglichkeiten und Diffusionskonstanten senkrecht zur Porenrichtung $D_{X\perp} = 0$ und $\mu_{X\perp} = 0$, die in der Wachstumsrichtung dagegen gleich denen im freien Elektrolyten $D_{X\parallel} = D_X$ und $\mu_{X\parallel} = \mu_X$, da der Porendurchmesser groß gegenüber der Gouÿschicht ist. Selbst wenn die Ionen in der Gouÿschicht beweglicher sind als im Volumen, sollte dies die effektive Beweglichkeit nur geringfügig beeinflussen. Die Porenwände sind im wesentlichen an Majoritätsladungsträgern verarmt und somit isolierend. Die Transportgleichungen sind also eindimensionale Nernst-Planck-Gleichungen

$$\vec{i} = \left(-D_{X\parallel} \frac{\partial}{\partial z} C_X + q_X \mu_X E_z \right) \vec{e}_z. \quad (2.32)$$

Durch die hohe Zahl an frei beweglichen Ladungsträgern wird das elektrische Feld in den Poren gut abgeschirmt und der Transport kann durch Diffusion alleine beschrieben werden.

Da die Porenfront auf einer Skala betrachtet wird die groß gegen die Porenabstände und die Verarmungszonenbreite im kristallinen Silizium ist, sollte es

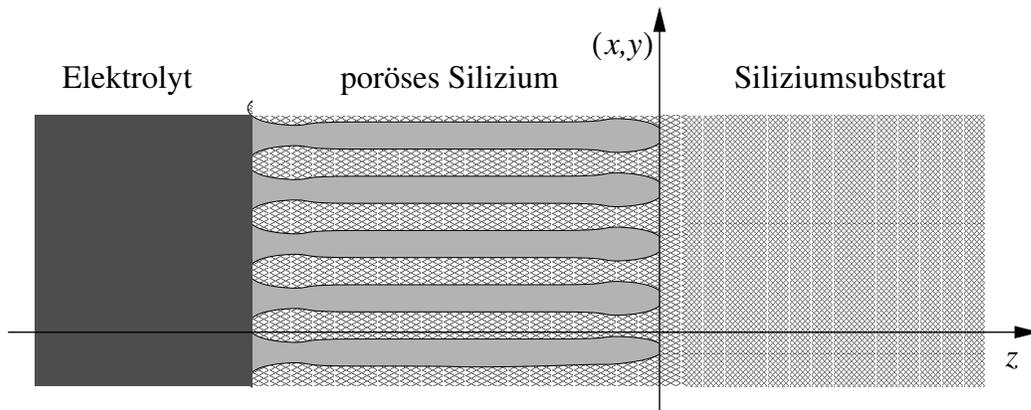


Abbildung 2.6: **Makroporen mit an Ladungsträgern verarmten Porenwänden. Matrialaustausch zwischen den Poren findet nicht statt.**

genügen, den Halbleiter als Ohmschen Leiter zu betrachten, so daß die Stromdichte über das elektrische Feld \vec{E} und die Leitfähigkeit gegeben ist. Bei dieser effektiven Beschreibung ist es aber schwierig, passende Anschlußbedingungen an der Grenzfläche zur Porenschicht zu finden, da in die chemischen Gleichungen (1.2) die Elektronen- und Löcherflüsse separat eingehen, was sich auch in den Anschlußbedingungen (2.10) widerspiegelt. Wie bei der Grenzfläche der Mikroporenschicht muß auch hier der Anstieg des Porendurchmessers und damit der Porosität in der Änderung der Proportionalitätskonstante F mit der lokalen Stromdichte berücksichtigt werden.

2.5.3 Instabilität aus Stabilitätsanalysen

Anders als bei den Modellen für die Porenbildung besteht bei der Stabilitätsanalyse der Porenfront die Hoffnung, mit vergleichsweise einfachen Modellen das Verhalten der Grenzfläche gut beschreiben zu können. Zudem ist die Fragestellung durch lineare Stabilitätsanalysen von glatten Grenzflächen zu behandeln, was für nicht allzu komplizierte Modelle analytisch möglich ist.

Dabei stehen nicht quantitative Vorhersagen für den Punkt, an dem die Porenwachstumsfront instabil wird im Vordergrund, sondern qualitative Aussagen über die Abhängigkeiten von verschiedenen Wachstumsparametern und vor allem den prinzipiellen Instabilitätsmechanismus zu machen. Dazu ist es vor allem wichtig zu verstehen, welche Längenskalen für das Wachstum eine Rolle spielen, wie sich diese mit den experimentellen Parametern ändern und wie sie sich auf die Stabilität der Grenzfläche auswirken.

Kapitel 3

Stabilitätsanalysen

3.1 Grenzflächenwachstum

Eine Methode, Aussagen über ein Wachstumsmodell zu gewinnen, die zudem auch bei komplexeren Modellen noch analytisch durchzuführen ist, ist die lineare Stabilitätsanalyse einer glatten und planen Grenzfläche \mathcal{G}_0 . Im Fall einer glatten Grenzfläche reduzieren sich die, den Transport beschreibenden partiellen Differentialgleichungen zu gewöhnlichen Differentialgleichungen mit dem Abstand von der Grenzfläche als unabhängiger Variablen, welche oft analytisch lösbar sind.

3.1.1 Die Wachstumsgleichung

Transportlimitierte Wachstumsmodelle wie sie hier betrachtet werden haben gemein, daß die Grenzflächengeschwindigkeit \vec{w} proportional zur lokalen Normalkomponente einer Teilchenstromdichte $\vec{n} \cdot \vec{v} \Big|_{\mathcal{G}}$ an der Grenzfläche \mathcal{G} ist,

$$\vec{w} = -F \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{v}) \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.1)$$

Die Proportionalitätskonstante F kann dabei, zum Beispiel wenn sich die chemische Valenz der Reaktion mit der Stromdichte ändert, explizit von der Normalkomponente der Stromdichte abhängen, also $F = F(\vec{n} \cdot \vec{v})$. Dies ist beim elektrochemischen Ätzen von Silizium am Übergang zum Elektropolieren der Fall, siehe Abschnitt 1.3.2.

Bei einer Grenzfläche \mathcal{G} ohne Überhänge, die mit $h(x, y; t)$ parametrisiert wird,¹ ist der Normalenvektor \vec{n} durch

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1 - (\vec{\nabla}h)^2}} \begin{pmatrix} -\vec{\nabla}h \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

¹Wenn nicht explizit darauf hingewiesen wird, lassen sich die folgenden Rechnungen direkt auf beliebige Dimensionen übertragen.

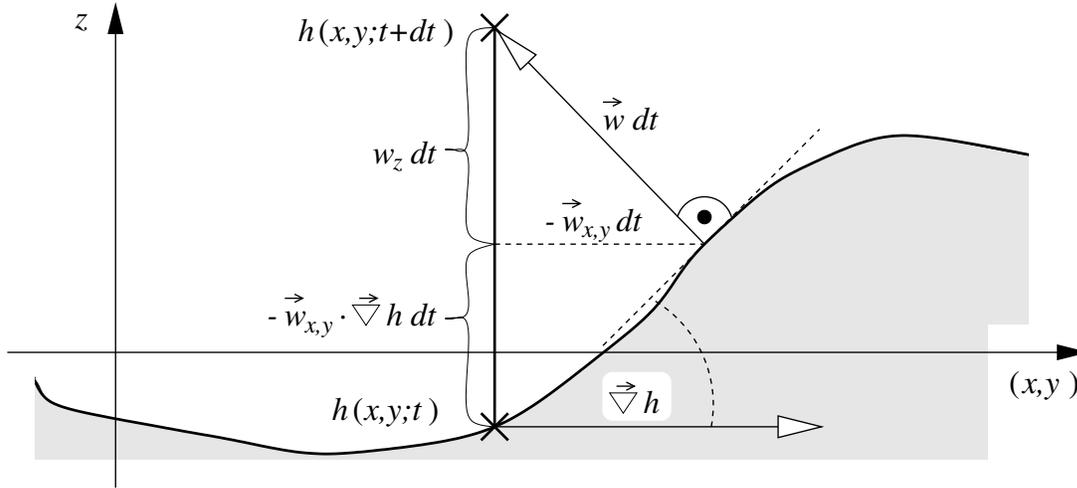


Abbildung 3.1: Skizze zur Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit $\partial_t h(x,y)$ aus der Normalengeschwindigkeit \vec{w} .

gegeben. Die Änderung der Höhe $h(x,y;t)$ in der Zeit dt errechnet sich dann aus der Wachstumsgeschwindigkeit in z -Richtung w_z und der Verlagerung des Aufpunkts in x - y -Richtung $-\vec{w}_{x,y}dt$, siehe Abb. 3.1. Die Geschwindigkeit \vec{w} ist dabei an den Punkten (x,y) und $(x,y) - \vec{w}_{x,y}dt$ in erster Ordnung gleich. Damit ist mit den Gl. (3.1) und (3.2)

$$\partial_t h = \begin{pmatrix} -\vec{\nabla} h \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \vec{w} = -F \begin{pmatrix} -\vec{\nabla} h \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \vec{i} \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.3)$$

3.1.2 Dispersionsrelationen

Die, die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmende Stromdichte \vec{i} folgt aus der Lösung Ψ der Transportgleichungen für die Reaktanden und die Reaktionsprodukte auf einem Gebiet \mathcal{V} unter den gegebenen Randbedingungen. Bei den Gleichungen handelt es sich, je nach betrachtetem Modell, entweder um partielle Differentialgleichungen oder um Integrodifferentialgleichungen. Dabei umfaßt $\Psi(\vec{r})$ alle für den Transport relevanten Felder, also, je nach Modell, eine Kombination aus Konzentrationen, elektrischen Feldern und Phasenraumdichten.

Für eine glatte Grenzfläche \mathcal{G}_0 , parametrisiert durch $h(x,y;t) = h_0(t) = \text{const.}$, sind diese auf dem entsprechenden Gebiet \mathcal{V}_0 oft analytisch lösbar und die Stromdichte $\vec{i}_0(t) = i_0(t) \vec{e}_z$ wie auch alle anderen, für den Transport relevanten Felder Ψ_0 sind wegen der Symmetrie nicht von x und y abhängig.

Betrachtet man nun eine kleine Störung, also eine Unebenheit der Grenzfläche \mathcal{G} parametrisiert durch $h(x,y;t) = h_0(t) + \delta h(x,y;t)$, so kann man die Lösung der Transportgleichungen Ψ formal in einer Störungsreihe nach der Amplitude

von δh entwickeln

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_h + \Psi_{h^2} + \mathcal{O}(\delta h^3), \quad (3.4)$$

wobei der Index die Ordnung des Terms angibt. Diese Entwicklung nach Potenzen von δh ist nicht notwendigerweise konvergent. Es ist aber, wie bei vielen Störungsreihen anzunehmen, daß sie als eine asymptotische Entwicklung interpretiert werden kann. Für die, die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche bestimmende Stromdichte gilt formal

$$\vec{i} = \vec{i}_0 + \vec{i}_h + \vec{i}_{h^2} + \mathcal{O}(\delta h^2). \quad (3.5)$$

Um die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung δh zu berechnen, entwickelt man jede Ordnung der Stromdichte um den Ort h_0 nach Potenzen von δh

$$\vec{i}_{h^n} \Big|_{h_0+\delta h} = \vec{i}_{h^n} \Big|_{h_0} + \partial_z \vec{i}_{h^n} \Big|_{h_0} \delta h + \mathcal{O}(\delta h^{n+2}). \quad (3.6)$$

Da die glatte Grenzfläche \mathcal{G}_0 nicht notwendigerweise im Gebiet \mathcal{V} liegt, auf dem \vec{i}_{h^n} definiert ist, müssen die Stromdichten gegebenenfalls geeignet analytisch auf $\mathcal{V} \cup \mathcal{V}_0$ fortgesetzt werden. Durch Einsetzen des Ergebnis in Gl. (3.3) erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung δh aus Gl. (3.3) in erster Ordnung in δh ,

$$\partial_t \delta h = -F(i_0) (\delta h \partial_z i_0 + i_{hz}) \left(1 + i_0 \frac{\partial \ln F}{\partial i}(i_0) \right) \Big|_{h_0} + \mathcal{O}(\delta h^2). \quad (3.7)$$

Bei allen hier betrachteten Modellen treten nur erste Ableitungen der Felder Ψ nach der Zeit auf. Die Zeitentwicklung der ersten Ordnung in δh kann demnach in der Form

$$\partial_t \Psi_h = \mathcal{L} \Psi_h, \quad (3.8)$$

wobei \mathcal{L} ein von Ψ_0 und damit implizit auch von t abhängiger linearer Operator ist. Durch eine Galileotransformation in das mit der Grenzfläche \mathcal{G}_0 mitbewegte Bezugssystem werden die Operatoren wie auch die nullte Ordnung Ψ_0 zeitunabhängig. In allen betrachteten Modellen ist die Stromdichte linear in den entsprechenden Feldern Ψ . Bezeichnet man den linearen Operator, der, angewandt auf Ψ die Normalkomponente der Stromdichte an der glatten Grenzfläche \mathcal{G}_0 liefert mit \mathcal{J} , so erhält man für die Zeitentwicklung des Systems den kompakten Ausdruck

$$\partial_t \begin{pmatrix} \Psi_h \\ \delta h \end{pmatrix} = -F(i_0) \left(1 + i_0 \frac{\partial \ln F}{\partial i}(i_0) \right) \Big|_{h_0} \begin{pmatrix} \mathcal{L} & 0 \\ \mathcal{J} & \partial_z i_0 \Big|_{\mathcal{G}_0} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_h \\ \delta h \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

\mathcal{L} und \mathcal{J} lassen sich in den betrachteten Modellen nicht durch Fouriertransformation nach (x, y) alleine diagonalisieren. Offensichtlich ist der Zeitentwicklungsoperator nicht notwendigerweise hermitesch. Damit ist auch nicht gewährleistet, daß er überhaupt diagonalisierbar ist und daß es eine Basis von Eigenzuständen gibt, in denen die Anfangsbedingungen entwickelt werden können. Für ein einfaches Beispiel wird dies in Abschnitt (3.2.1) diskutiert. Auf jeden Fall können Effekte wie transiente Verstärkung auftreten. Das bedeutet, daß die Amplitude auch einer stabilen Mode, die für große Zeiten t abklingt, zwischenzeitlich so stark anschwellen kann, daß nichtlineare Effekte zum Tragen kommen. Dies tritt auf, wenn die rechtsseitigen Eigenvektoren der Matrix nahezu parallel sind.

In der aber meistens verwendeten quasistationären Näherung, bei der sich das Feld Ψ instantan an Änderungen der Form und Lage der Grenzfläche \mathcal{G} anpaßt, wird im mit der glatten Grenzfläche mitbewegten Bezugssystem $\mathcal{L}\Psi \approx 0$. Nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) läßt sich dann Ψ_h als Produkt von δh und einem Term der Ordnung eins schreiben. Somit kann man die letzte Zeile der Matrix in (3.9) zur Dispersionsrelation $\omega(\vec{k}; t)$ zusammenfassen und erhält

$$0 = \mathcal{L}\Psi_h \quad (3.10)$$

$$\partial_t \delta h(\vec{k}; t) = \omega[\Psi_0, \Psi_h](\vec{k}; t) \delta h(\vec{k}; t). \quad (3.11)$$

Die Dispersionsrelation, die implizit von der Lösung für die glatte Grenzfläche Ψ_0 und der ersten Ordnung Ψ_h abhängt, gibt die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Fouriermoden an. Handelt es sich bei der Lösung für die glatte Grenzfläche h_0 um eine stationäre Lösung, also eine von der Zeit unabhängige Lösung, so ist ω ebenfalls zeitunabhängig und Gl. (3.11) hat die einfache Lösung

$$\delta h(\vec{k}; t) = \delta h(\vec{k}; 0) e^{\omega(\vec{k}) t}. \quad (3.12)$$

Moden, für die $\omega(\vec{k}) > 0$ ist wachsen exponentiell während die mit $\omega(\vec{k}) < 0$ exponentiell gedämpft sind. Als marginal stabil bezeichnet man Moden mit $\omega(\vec{k}) = 0$.

Falls instabile Moden existieren erwartet man, daß beim Beginn des Wachstums der Grenzfläche sich diejenigen am stärksten ausprägen, die in der Nähe des Maximums (oder der Maxima) von $\omega(k)$ liegen. Für den Anfang des Wachstumsprozesses mag dies zutreffen, jedoch können daraus kaum Schlüsse auf das Verhalten der Lösungen für große Auslenkungen δh gezogen werden. Insbesondere kann der typische Abstand von Poren nicht unbedingt mit der, dem Maximum der Dispersionsrelation entsprechenden Wellenlänge identifiziert werden. Deutlich wird das bereits an sehr einfachen Modellen, zum Beispiel dem Laplaceschen Wachstum in einem Kanal, das das Saffman-Taylor-Problem beschreibt [110]. In numerischen wie realen Experimenten bildet sich ein Finger von etwa der halben Kanalbreite, wobei das Maximum der Dispersionsrelation stark von der Oberflächenspannung beeinflusst wird und bei viel kleineren Wellenlängen liegt. Trotzdem besteht die Hoffnung, daß sich Längenskalen, die dem jeweiligen Wachs-

tumsmodell inhärent sind auch in der Dispersionsrelation bemerkbar machen und diese einen Rückschluß auf die entstehenden Strukturen zuläßt.

3.1.3 Valenz

In Gl. (3.7) wird deutlich, daß die Änderung des Proportionalitätsfaktors F mit der Stromdichte auch das Vorzeichen der Dispersionsrelation ändern kann, wenn i_0 erhöht oder gesenkt wird. Dieser Faktor beschreibt hier im wesentlichen die Menge von Silizium, das durch ein Teilchen, das an die Grenzfläche kommt, abgelöst werden kann. Die Valenz $\nu(i)$ ist die Anzahl der Teilchen, zum Beispiel der Löcher, die benötigt werden, um ein Siliziumatom bei einer bestimmten Stromdichte abzulösen. Somit gilt

$$F(i) = \frac{W}{\nu(i)}, \quad (3.13)$$

wobei W das Volumen eines Siliziumatoms ist. Gleichung (3.7) läßt sich demnach schreiben als

$$\partial_t \delta h = -\frac{W}{\nu(i_0)} (\partial_z i_0 \delta h + i_{hz}) \left(1 - i_0 \frac{\partial \ln \nu}{\partial i}(i_0) \right) \Big|_{h_0}. \quad (3.14)$$

Damit wird deutlich, daß ein steiles Ansteigen der Valenz der Reaktion, das Vorzeichen der Dispersionsrelation global, also für alle \vec{k} gleichzeitig ändern kann, wenn i_0 erhöht wird. Beim anodischen Ätzen von Silizium beispielsweise ist das beim Übergang zum Elektropolieren der Fall, wie in Abb. 1.8 gezeigt. Schätzt man aus dieser Abbildung die Steigung und den Wert von $\nu(i_0)$ am Übergang zum Elektropolieren ab, so erhält man für $i_0 \frac{\partial \ln \nu}{\partial i}(i_0) \approx 1,18$, was bedeutet, daß sich das Vorzeichen der Dispersionsrelation hier ändert. Allerdings werden damit nicht nur die instabilen Moden stabil, sondern auch die stabilen Moden instabil.

3.2 Einfache „Spielmodelle“

Im Kapitel 2 wurden Wachstumsmodelle für verschiedene Porenarten entwickelt, basierend auf dem Transport von Ionen in Elektrolyten und Elektronen und Löchern in Halbleitern sowie der elektrochemischen Reaktion an der Grenzfläche. Dabei stand die Nähe zum physikalischen System im Vordergrund, was auf sehr komplexe nichtlineare Modelle geführt hat. In diesem Kapitel werden dagegen sehr einfache Wachstumsmodelle diskutiert, die Aufschluß über das prinzipielle Verhalten von transportlimitierten Wachstumsmodellen geben sollen. Dabei steht der Einfluß verschiedener Randbedingungen und Transportgleichungen im Vordergrund.

3.2.1 Einfaches Laplacesches Wachstum

Das Laplacesche Wachstum wurde bereits im Abschnitt 2.2.1 als Kontinuumsversion des DLA-Modells vorgestellt. Es ist wohl das einfachste transportlimitierte Wachstumsmodell und hat unter den deterministischen Modellen eine ähnlich fundamentale Stellung wie das DLA-Modell bei den diskreten Teilchenmodellen.

Viele Wachstumsphänomene lassen sich auf das Laplacesche Wachstum zurückführen, von der Elektrodeposition über das viskose Fingern zum dendritischen Wachstum. Alle drei lassen sich durch ein, der Laplacegleichung genügendes Feld beschreiben, dem elektrostatischen Potential V , dem Druck P oder der Konzentration C [20].

Das Modell

Beim Laplaceschen Wachstum betrachtet man ein Feld $\Psi(\vec{r})$ in einem Gebiet $\mathcal{V} = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z \leq d\}$, das der Laplacegleichung

$$\Delta\Psi = 0 \quad (3.15)$$

genügt. Der obere Rand $\mathcal{R} = \{(x, y, z) | z = d\}$ kann dabei auch nach $z \rightarrow \infty$ verschoben werden. Die Stromdichte ist

$$\vec{i} = -D \vec{\nabla} \Psi \quad (3.16)$$

mit der Proportionalitätskonstante D . Je nach betrachtetem System handelt es sich dabei um eine Diffusionskonstante, eine elektrische Leitfähigkeit oder Viskosität. Gleichung (3.15) ist die Kontinuitätsgleichung für den Strom $\vec{\nabla} \cdot \vec{i} + \partial_t \Psi = 0$ im quasistationären Grenzfall, also unter der Annahme, daß sich das Feld Ψ praktisch instantan an eine Veränderung des bewegten Randes $\mathcal{G} = \{(x, y, z) | z = h(x, y; t)\}$ anpaßt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche ist durch (3.1) gegeben, beziehungsweise mit (3.16) und für konstantes $F > 0$ durch

$$\partial_t h = D F \left(\begin{array}{c} -\vec{\nabla} h \\ 1 \end{array} \right) \cdot \vec{\nabla} \Psi \Big|_h. \quad (3.17)$$

Damit ist die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche und die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung δh nach Gl. (3.7)

$$\partial_t h_0 = D F \partial_z \Psi_0 \Big|_{h_0} \quad \text{beziehungsweise} \quad \partial_t \delta h = D F \partial_z \Psi_h \Big|_{h_0}. \quad (3.18)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz in (x, y) -Richtung ist die Stromdichte \vec{i}_0 hier unabhängig von z .

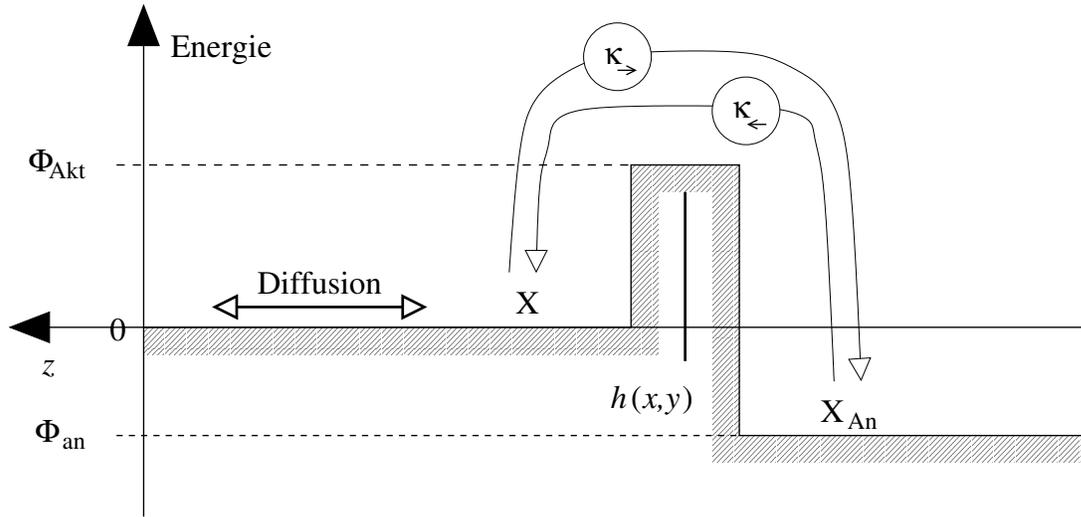


Abbildung 3.2: **Energieverhältnisse bei der Anlagerung von Teilchen der Sorte X an die Grenzfläche. Die Bindungsenergie $\Phi_{\text{an}} < 0$ und die Potentialbarriere $\Phi_{\text{Akt}} > 0$ führen über Arrheniusgesetze auf eine, aus einem Massenwirkungsgesetz herleitbare Randbedingung.**

Verschiedene Randbedingungen und ...

Am oberen Rand \mathcal{R} hat man bei der Festlegung der Randbedingung folgende zwei Möglichkeiten zur Wahl. Man kann entweder (a) die Stromdichte oder (b) die Feldstärke festlegen, also

$$(a) \quad \vec{t} \Big|_{\mathcal{R}} = I \vec{e}_z \quad \text{oder} \quad (b) \quad \Psi \Big|_{\mathcal{R}} = \Psi_d. \quad (3.19)$$

Im allgemeinen interessiert man sich nicht für den Einfluß des oberen Randes auf die Morphologie und betrachtet diesen als störenden finite size Effekt. Um d später gegen unendlich gehen zu lassen, bietet es sich an, die Stromdichte festzulegen.

Interessanter ist die Randbedingung an der bewegten Grenzfläche \mathcal{G} , da in sie die Physik beziehungsweise Chemie des Wachstumsprozesses eingeht. Im hier diskutierten Fall stellt man sich eine chemische Reaktion vom Typ $X \rightleftharpoons X_{\text{An}}$ vor, wobei X die frei diffundierenden Teilchen sind und X_{An} die angelagerten. Nimmt man an, daß die Hin- und Rückreaktionsraten κ_{\rightarrow} und κ_{\leftarrow} durch thermische Anregung über eine Potentialbarriere Φ_{Akt} beziehungsweise $\Phi_{\text{Akt}} - \Phi_{\text{an}}$ gegeben sind, siehe Abb. 3.2, erhält man Arrheniusgesetze

$$\kappa_{\rightarrow} \propto \Psi \Big|_{\mathcal{G}} e^{-\beta \Phi_{\text{Akt}}} \quad \text{und} \quad \kappa_{\leftarrow} \propto \Psi_{\text{An}} e^{-\beta (\Phi_{\text{Akt}} - \Phi_{\text{an}})}, \quad (3.20)$$

wobei $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ die inverse Temperatur und Ψ_{An} die Konzentration der angelagerten Teilchen ist. Durch die variierende Zahl von Dangling bonds für anlagernde Teilchen ist die Bindungsenergie Φ_{an} krümmungsabhängig, was sich makroskopisch als Oberflächenspannung äußert. In der aus den Arrheniusgesetzen

resultierenden Randbedingung ist die Gleichgewichtskonzentration $\eta \propto e^{\beta\Phi_{\text{an}}}$ von der mittleren Krümmung $\frac{1}{\varrho(x,y)} = \frac{1}{2}\Delta h(x,y)$ abhängig,

$$\vec{n} \cdot \vec{v} \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma \left(\Psi \Big|_{\mathcal{G}} - \eta(\varrho^{-1}) \Big|_{\mathcal{G}} \right). \quad (3.21)$$

Stellt man sich unter Ψ ein Diffusionsfeld vor, so ist der Parameter $\Gamma \propto e^{-\beta\Phi_{\text{Akt}}}$ ein Maß für die Anlagerungswahrscheinlichkeit eines ankommenden Teilchens. Vernachlässigt man die Oberflächenspannung, also die Krümmungsabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration η , erhält man sogenannte dritte Randbedingungen,

$$\vec{n} \cdot \vec{v} \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma \left(\Psi \Big|_{\mathcal{G}} - \eta \right). \quad (3.22)$$

Der Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ liefert die Randbedingung, wie sie beim viskosen Fingern gestellt wird, wenn man Ψ mit dem Druck identifiziert,

$$\Psi \Big|_{\mathcal{G}} - \eta(\varrho^{-1}) \Big|_{\mathcal{G}} = 0. \quad (3.23)$$

Der einfachste Fall der Randbedingungen, die Dirichletschen Randbedingungen $\Psi \Big|_{\mathcal{G}} = 0$ erhält man ebenfalls aus Gl. (3.21) durch den Grenzübergang $\Gamma \rightarrow \infty$ unter zusätzlicher Vernachlässigung der Krümmungsabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration. Wegen der Eichfreiheit in der Laplacegleichung (3.15) kann dann η zum Verschwinden gebracht werden.

... deren Einfluß auf die Stabilität

Um die Stabilitätsanalyse durchzuführen muß zunächst die Lösung für die glatte Grenzfläche $h_0(t)$ berechnet werden. Der Einfachheit halber wird $h_0 = 0$ gesetzt, was einem Wechsel des Bezugssystems vom Laborsystem in das mitbewegte der Grenzfläche entspricht.² Wegen der Translationsinvarianz in (x,y) -Richtung ist Ψ nur von z und t abhängig und somit reduziert sich (3.15) zu

$$\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial z^2}(z;t) = 0. \quad (3.24)$$

Die Zeitabhängigkeit entsteht dabei implizit durch eine mögliche zeitliche Änderung des Abstands d mit dem Fortschreiten der glatten Grenzfläche. Die Lösung ist eine Gerade $\Psi_0 = az + b$, deren Steigung a und Achsenabschnitt b durch die

²Da die Feldgleichung (3.15) keine Zeitableitung und -abhängigkeit enthält ist sie unter dieser Transformation invariant.

Randbedingungen bestimmt werden müssen. Für die Randbedingung (a) erhält man so

$$\Psi_0(z) = -\frac{I}{D}z + \frac{\Gamma\eta(0) - I}{\Gamma} \quad (3.25)$$

und für Typ (b)

$$\Psi_0(z) = -\Gamma \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D} z + \frac{\Gamma d \eta(0) + D \Psi_d}{\Gamma d + D}, \quad (3.26)$$

wobei $\eta(0)$ die Gleichgewichtskonzentration an der Grenzfläche \mathcal{G} bei verschwindender Krümmung ist. Nach Gl. (3.18) ist dann die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche

$$(a) \quad \partial_t h_0 = -F I \quad \text{beziehungsweise} \quad (b) \quad \partial_t h_0 = -\frac{F \Gamma}{D} \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D}. \quad (3.27)$$

Damit die Grenzfläche sich in positive z -Richtung bewegt, muß im Fall (a) $I < 0$ sein, im Fall (b) $\eta(0) < \Psi_d$. Wird das Feld Ψ als Konzentration interpretiert, ist bei der Wahl der Parameter Ψ_d und $\eta(0)$ zu beachten, daß Konzentrationen immer positiv sein müssen.

Nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) erhält man für den Term linear in der Störung δh eine Helmholtzgleichung

$$\partial_z^2 \Psi_h - k^2 \Psi_h = 0, \quad (3.28)$$

mit $k = |(k_x, k_y)|$. Die Lösungen sind Exponentialfunktionen $\Psi_h = A e^{kz} + B e^{-kz}$, deren Koeffizienten A und B aus den Randbedingungen bestimmt werden müssen.

Am oberen Rand \mathcal{R} muß bei der Randbedingung (a) die Stromdichte und beim Typ (b) das Feld verschwinden, also

$$(a) \quad \vec{i}_h \Big|_{\mathcal{R}} = 0 \quad \text{beziehungsweise} \quad (b) \quad \Psi_h \Big|_{\mathcal{R}} = 0. \quad (3.29)$$

Komplizierter sind die Bedingungen am bewegten Rand \mathcal{G} , da diese, wie auch Ψ um $h_0 = 0$ entwickelt werden müssen. In linearer Näherung erhält man aus Gl. (3.21)

$$i_{hz} \Big|_{h_0} + \partial_z i_0 \Big|_{h_0} \delta h = -\Gamma (\Psi_h + \partial_z \Psi_0 \delta h - \gamma k^2 \delta h) \Big|_{h_0}, \quad (3.30)$$

mit dem Parameter für die Oberflächenspannung $\gamma = \frac{1}{2} \frac{\partial \eta}{\partial c^{-1}}(0)$.

Randbedingung (a): Einsetzen der jeweiligen Lösung Ψ_0 und des Ansatzes für Ψ_h in die entsprechenden Randbedingungen liefert die Koeffizienten A und B . Aus (3.18) folgt damit die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -F \Gamma k \frac{I + D \gamma k^2}{D k + \Gamma \coth kd}. \quad (3.31)$$

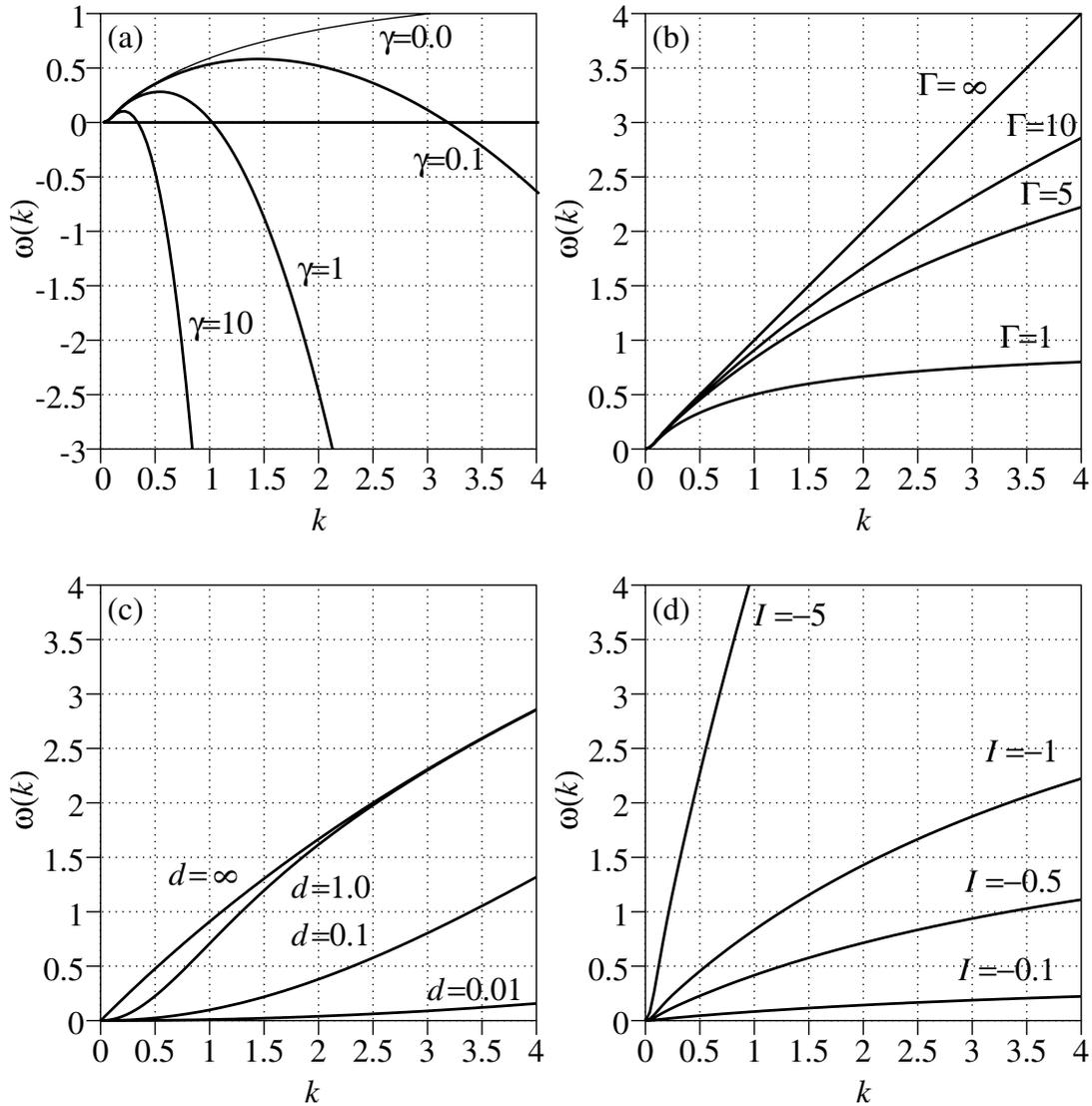


Abbildung 3.3: Die Dispersionsrelation für Randbedingung (a) beim einfachen Laplaceschen Wachstum für $F = 1$ und $D = 1$. In (a) ist $\omega(k)$ für verschieden starke Oberflächenspannungen bei $\Gamma = 1, 5, I = -1$ und $d = 10$ aufgetragen. Abbildung (b) zeigt die Auswirkung von Γ auf die Dispersionsrelation bei vernachlässigter Oberflächenspannung $\gamma = 0$, $I = -1$ und $d = 10$ dargestellt. Wie der Abstand d das Verhalten bei $k = 0$ beeinflusst ist in (c) für $\gamma = 0$, $I = -1$ und $\Gamma = 10$. In (d) sieht man die Änderung von $\omega(k)$ mit I für $\gamma = 0$, $\Gamma = 5$ und $d = 10$.

Die Nullmode ist marginal stabil, $\omega(k) = -F I d k^2 + \mathcal{O}(k^4)$ für $k \rightarrow 0$. Führt man den Grenzübergang $d \rightarrow \infty$ zuerst aus, so erhält man eine Dispersionsrelation, die linear anwächst, $\omega(k) = -F I k + \mathcal{O}(k^2)$ für $k \rightarrow 0$, wie in Abb. 3.3(c) für die Parameter $\gamma = 0$, $I = -1$ und $\Gamma = 10$ dargestellt. Wählt man I so, daß sich die Grenzfläche in das Gebiet \mathcal{V} hineinbewegt, also $I < 0$, hat die Dispersionsrelation ein Maximum und dann eine weitere Nullstelle bei $k = \sqrt{\frac{-I}{\gamma D}}$. Für größere k ist sie negativ, worin sich der stabilisierende Effekt der Oberflächenspannung ausdrückt, $\omega(k) = -F \Gamma \gamma k^2 + \mathcal{O}(k)$ für $k \rightarrow \infty$. In Abb. 3.3(a) ist dies für $\Gamma = 1,5$, $I = -1$ und $d = 10$ illustriert.

Vernachlässigt man die Oberflächenspannung, setzt also $\gamma = 0$ in Gl. (3.31), erhält man die Dispersionsrelation für die Randbedingung (3.22)

$$\omega(k) = -F \frac{\Gamma k I}{D k + \Gamma \coth kd}. \quad (3.32)$$

Für $k \rightarrow 0$ unterscheiden sich die beiden Randbedingungen nicht. Allerdings hat die Dispersionsrelation für diesen Fall kein Maximum sondern geht für große k gegen einen Grenzwert $\omega(k) = -\frac{F \Gamma I}{D} + \frac{F \Gamma^2 I}{D^2 k} + \mathcal{O}(\frac{1}{k^2})$, siehe Abb. 3.3(b). Ohne Oberflächenspannung ist die Dispersionsrelation proportional zur Stromdichte, was in Abb. 3.3(d) für $\gamma = 0$, $\Gamma = 5$ und $d = 10$ gezeigt wird.

Im Limes $\Gamma \rightarrow \infty$ ändert sich die Dispersionsrelation (3.31) qualitativ nicht,

$$\omega(k) = -F k \frac{I + D \gamma k^2}{D \coth kd}. \quad (3.33)$$

Sie besitzt auch ein Maximum und hat eine Nullstelle bei $k = \sqrt{\frac{-I}{\gamma D}}$. Für große k fällt sie allerdings schneller als für endliche Γ , da $\omega(k) = -F I k - F D \gamma k^3$ für $k \rightarrow \infty$.

Für Dirichletsche Randbedingungen ist die Dispersionsrelation dann für alle $k > 0$ positiv,

$$\omega(k) = -F \frac{I k}{\coth kd}, \quad (3.34)$$

und steigt für $k \rightarrow \infty$ linear an $\omega(k) = -\frac{F I}{D} k$. Für endliche d ist $\omega(k) = -F I D k^2 + \mathcal{O}(k^4)$, worin sich der stabilisierende Einfluß des oberen Randes zeigt. Im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ ist dieser aber nicht mehr vorhanden und die Dispersionsrelation ist linear in k

$$\omega(k) = -F I k. \quad (3.35)$$

Allerdings vertauschen die Grenzwerte $k \rightarrow 0$ und $d \rightarrow \infty$ nicht, da d immer im Produkt $k d$ als Argument der Hyperbelfunktionen auftaucht.

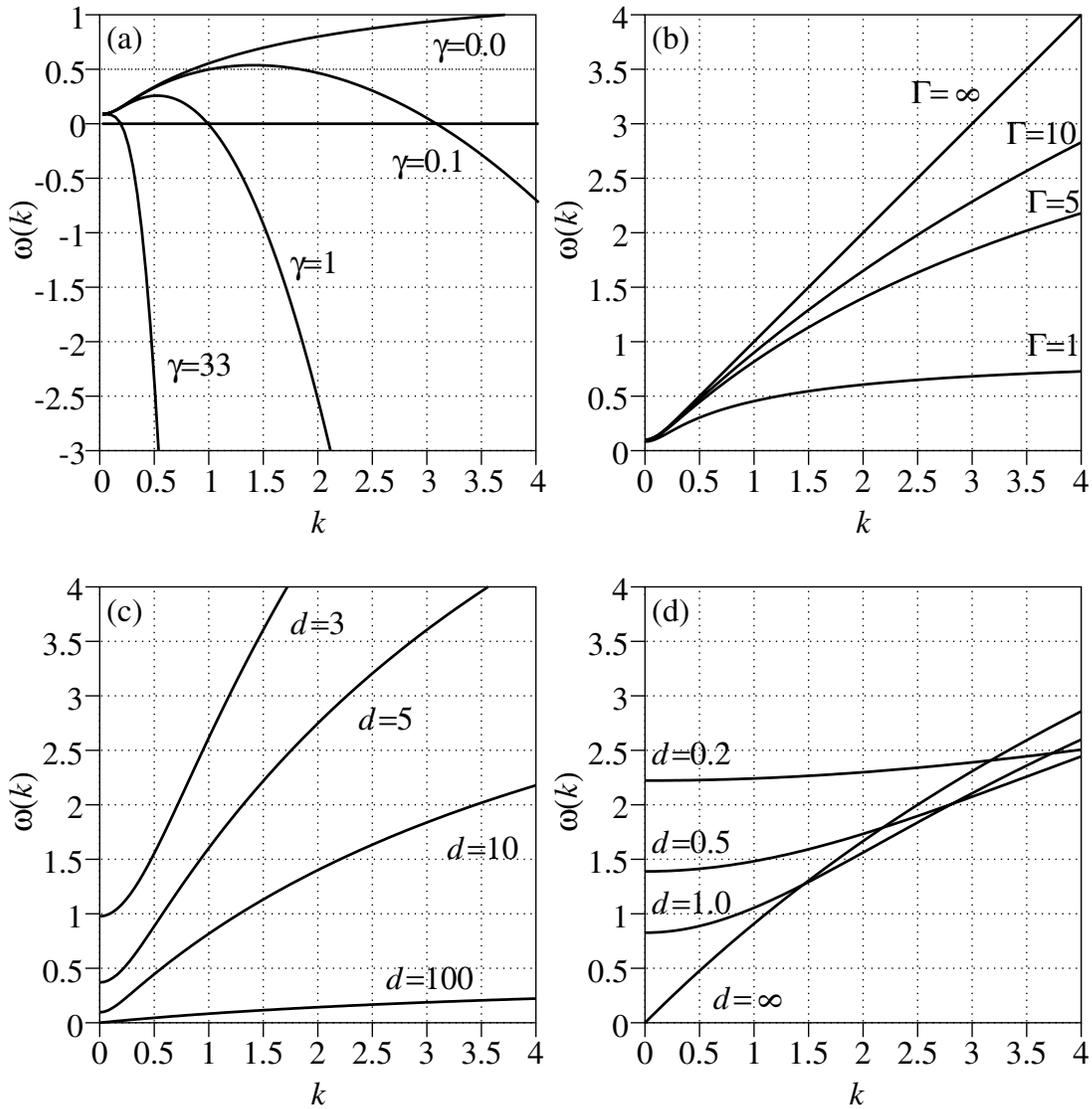


Abbildung 3.4: Die Dispersionsrelation für Randbedingung (b) beim einfachen Laplaceschen Wachstum mit $F = 1$ und $D = 1$. In (a) sieht man die Änderung von $\omega(k)$ mit der Oberflächenspannung für $\Gamma = 1, 5$, $\Psi_d - \eta(0) = 10$, und $d = 10$. Wie der Parameter Γ das Verhalten der Dispersionsrelation beeinflusst ist in (b) für $\gamma = 0$, $\Psi_d - \eta(0) = 10$ und $d = 10$ gezeigt. Abbildung (c) zeigt die Auswirkung des Abstands d auf $\omega(k)$ für $\gamma = 0$, $\Psi_d - \eta(0) = 10$ und $\Gamma = 10$. In (d) ist $\omega(k)$ ebenfalls für verschiedene d aufgetragen, aber für $(\Psi_d - \eta(0))/d = 1$ und bei $\Gamma = 5$ und $\gamma = 0$.

Randbedingung (b): Bei der Randbedingung vom Typ (b) erhält man eine Dispersionsrelation, die sich vom vorhergehenden Typ (a), Gl. (3.31), vor allem bei kleinen k unterscheidet,

$$\omega(k) = -F D \Gamma k \frac{\Gamma \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D} + \gamma k^2}{D k + \Gamma \tanh k d}. \quad (3.36)$$

Für $k \rightarrow \infty$ gilt auch für diese Dispersionsrelation $\omega(k) = -F \Gamma \gamma k^2 + \mathcal{O}(k)$. Die Nullmode ist aber hier nicht marginal stabil sondern für den Fall einer in positive z -Richtung wachsenden Grenzfläche instabil, da $\omega(k) = -F D \Gamma^2 \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D} + \mathcal{O}(k^2)$. Der Grund dafür ist, daß bei Verringerung des Abstands von \mathcal{G} und \mathcal{R} , der Unterschied zwischen Ψ_d und $\eta(0)$ auf einer kürzeren Strecke überwunden werden muß und damit die Stromdichte und die Wachstumsgeschwindigkeit ansteigen. Damit ein Instabilitätsmaximum auftritt, darf die Oberflächenspannung nicht zu groß sein $\gamma < -\frac{\Gamma^3 d^3 (\eta(0) - \Psi_d)}{3(\Gamma d + D)^2}$, sonst ist die Dispersionsrelation monoton fallend, siehe die Kurve für $\gamma = 33$ in Abb. 3.4(a). Für $d \rightarrow \infty$ wird die Nullmode wieder marginal stabil.

Für verschwindende Oberflächenspannung ändert sich im Vergleich zu Gl. (3.36) wieder vor allem das Verhalten für große k . Die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -F D \Gamma k \frac{\Gamma \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D}}{D k + \Gamma \tanh k d} \quad (3.37)$$

sättigt für $k \rightarrow \infty$ bei $\omega(k) = -F \Gamma^2 \frac{\eta(0) - \Psi_d}{\Gamma d + D} + \mathcal{O}(\frac{1}{k})$, wobei der nächste Term für alle Parameterwerte das, dem führenden Term entgegengesetzte Vorzeichen hat. Der Wert an der Stelle $k = 0$ ist immer um einen Faktor $\frac{D}{\Gamma d + D}$ kleiner als der Grenzwert für $k \rightarrow \infty$. Die Dispersionsrelation ist demnach monoton steigend. In Abb. 3.4(b) ist $\omega(k)$ für $\gamma = 0$, $\Psi_d - \eta(0) = 10$ und $d = 10$ für verschiedene Werte von Γ aufgetragen. Im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ wird die Dispersionsrelation identisch null, siehe Abb. 3.4(c). Wenn aber gleichzeitig $\Psi_d - \eta(0)$ linear mit d wächst, so daß $\frac{\Psi_d - \eta(0)}{d} = \text{const.}$ ist, erhält man für $d \rightarrow \infty$ die gleiche Dispersionsrelation wie für die Randbedingung (a) mit der Stromdichte $\frac{\Psi_d - \eta(0)}{d} = -I$. Für $\Gamma = 5$, $\gamma = 0$ und $\frac{\Psi_d - \eta(0)}{d} = 1$ ist dies in Abb. 3.4(d) illustriert.

Im Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ hat die Dispersionsrelation die Form

$$\omega(k) = -F D k \frac{\frac{1}{d}(\eta(0) - \Psi_d) + \gamma k^2}{\tanh k d}. \quad (3.38)$$

Wie bei Dispersionsrelation (3.36) ist die Nullmode instabil und es gibt eine Nullstelle bei $k = \sqrt{-\frac{\eta(0) - \Psi_d}{\gamma d}}$. Für große $k \rightarrow \infty$ verhält sich die Dispersionsrelation wie die entsprechende in Gl. (3.33) für Randbedingung (a), $\omega(k) = -F D \gamma k^3 + \mathcal{O}(k)$. Bei $k = 0$ unterscheiden sich die beiden Dispersionsrelationen (3.33) und (3.38) nicht.

Für Dirichletsche Randbedingungen reduziert sich die Dispersionsrelation (3.36) auf

$$\omega(k) = -F D k \frac{\eta(0) - \Psi_d}{d \tanh k d}. \quad (3.39)$$

Wie im Fall (a) ist diese monoton steigend und wird für große k linear in k , $\omega(k) = -\frac{F D k}{d}(\eta(0) - \Psi_d)$.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich sowohl die Oberflächenspannung γ als auch die endliche Anlagerungswahrscheinlichkeit Γ nur bei großen Wellenzahlen, beziehungsweise auf kleinen Skalen auswirken. Dabei dominiert die Oberflächenspannung für sehr große k immer und bewirkt, daß die Dispersionsrelation mindestens $\sim -k^2$ fällt. Die endliche Anlagerungswahrscheinlichkeit alleine, also ohne Oberflächenspannung, führt lediglich zu einer Sättigung der Dispersionsrelation für $k \rightarrow \infty$.

Die Dicke des Diffusionsfeldes d wirkt sich dagegen auf die Stabilität von großen Strukturen aus. Wird die Feldstärke bei \mathcal{R} festgelegt, also im Fall (b), ist die Nullmode instabil, wenn sich die Grenzfläche in positive z -Richtung bewegt. Wird dagegen, wie im Fall (a), die Stromdichte fixiert, ist sie marginal stabil. Außerdem geht die Dispersionsrelation für endliche d für $k \rightarrow 0$ schneller gegen ihren Grenzwert als im Fall $d \rightarrow \infty$.

Über die quasistatische Näherung hinaus

Bisher wurde das Laplacesche Wachstum in quasistatischer Näherung diskutiert, wie in Abschnitt 3.1.2 besprochen. Nimmt man die Zeitableitung des Feldes in der Kontinuitätsgleichung für den Diffusionsstrom mit, also

$$\partial_t \Psi = D \Delta \Psi, \quad (3.40)$$

erhält man, nach Transformation in das, mit der glatten Grenzfläche \mathcal{G}_0 mit der Geschwindigkeit $w_0 = \partial_t h_0$ mitbewegte Bezugssystem

$$\partial_t \Psi - w_0 \partial_z \Psi = D \Delta \Psi. \quad (3.41)$$

Fordert man an der Grenzfläche (3.22) und fixiert weit weg von dieser das Feld

$$\Gamma \left(\Psi \Big|_{\mathcal{G}} - \eta \right) = -\vec{n} \cdot \vec{i} \quad \text{und} \quad \Psi \Big|_{z \rightarrow \infty} = \Psi_\infty \quad (3.42)$$

ist die Geschwindigkeit w_0 durch die Proportionalitätskonstante F aus Gl. (3.3) bestimmt. Nimmt man an, diese ist von der Stromdichte unabhängig, so ist die Lösung der Gleichungen für die glatte Grenzfläche

$$-w_0 \partial_z \Psi_0 = D \partial_z^2 \Psi_0 \quad (3.43)$$

durch

$$\Psi_0 = -\frac{1}{F} e^{-\frac{w_0}{D}(z-w_0 t)} + \Psi_\infty \quad \text{und} \quad w_0 = \Gamma (F (\Psi_\infty - \eta) - 1) \quad (3.44)$$

gegeben. Beachtenswert ist, daß es für $F (\Psi_\infty - \eta) < 1$, also wenn $w_0 < 0$ wäre, keine stationäre Lösung geben kann, da dann Ψ_0 für $z \rightarrow \infty$ nicht abfällt.

Die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche ist proportional zu Γ , was verdeutlicht, daß der Übergang zu den häufig bei Wachstumsmodellen verwendeten Dirichletschen Randbedingungen nicht einfach durch $\Gamma \rightarrow \infty$ möglich ist. Setzt man schon von Anfang an die Randbedingung $\Psi|_G = \eta$ so stellt man fest, daß die Gleichungen für die glatte Grenzfläche nur für $\Psi_\infty - \frac{1}{F} = \eta$ lösbar sind.

Bei den quasistationären Laplaceschen Wachstumsmodellen hat es sich herausgestellt, daß sich, mit der Randbedingung $\vec{t}|_{\mathcal{R}} = I \vec{e}_z$ der obere Rand \mathcal{R} am leichtesten nach $z \rightarrow \infty$ verschieben ließ. Es läge daher nahe zu versuchen, diese Randbedingung auch hier zu verwenden. Da sich die allgemeine Lösung der Gleichung (3.43) für die glatte Grenzfläche aber aus einer abfallenden Exponentialfunktion und einer Konstanten zusammensetzt läßt sich diese Randbedingung nur für $I = 0$ erfüllen.

Die erste Ordnung in δh ist nicht mehr von der Zeit unabhängig und man erhält nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) die Gleichungen

$$\partial_t \Psi_h = w \partial_z \Psi_h + D (\partial_z^2 \Psi_h - k^2 \Psi_h) \quad \text{und} \quad (3.45)$$

$$\partial_t \delta h = F D (\partial_z \Psi_h + \delta h \partial_z^2 \Psi_0) \Big|_{z=0} \quad (3.46)$$

mit den Randbedingungen

$$\Psi_h \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{und} \quad \Gamma (\Psi_h + \delta h \partial_z \Psi_0) \Big|_{z=0} = D (\partial_z \Psi_h + \delta h \partial_z^2 \Psi_0) \Big|_{z=0}. \quad (3.47)$$

Berechnet man die Dispersionsrelation so interessiert man sich für die Eigenwerte der Zeitentwicklung des Systems. Mit dem Ansatz

$$\Psi_h(k, z; t) = \Psi_h(k, 0; t) e^{\omega t - \lambda z} \quad \text{und} \quad \delta h(k; t) = \delta h(k; 0) e^{\omega t} \quad (3.48)$$

erhält man für vorgegebene $\delta h(k; 0)$ ein algebraisches Gleichungssystem dritter Ordnung für die Unbekannten $\Psi_h(k, 0; 0)$, ω und λ

$$\omega = w \lambda + D (\lambda^2 - k^2) \quad (3.49)$$

$$\omega = F D \left(-\lambda \Psi_h(k, 0; 0) + \partial_z^2 \Psi_0 \Big|_{z=0} \right) \quad (3.50)$$

$$\Gamma \left(\Psi_h(k, 0; 0) + \partial_z \Psi_0 \Big|_{z=0} \right) = D \left(-\lambda \Psi_h(k, 0; 0) + \partial_z^2 \Psi_0 \Big|_{z=0} \right). \quad (3.51)$$

Durch die Randbedingung bei $z \rightarrow \infty$ werden die Lösungen mit $\lambda > 0$ ausgewählt. Für kleine k gibt es davon zwei, eine mit positiven und eine mit negativen ω , die

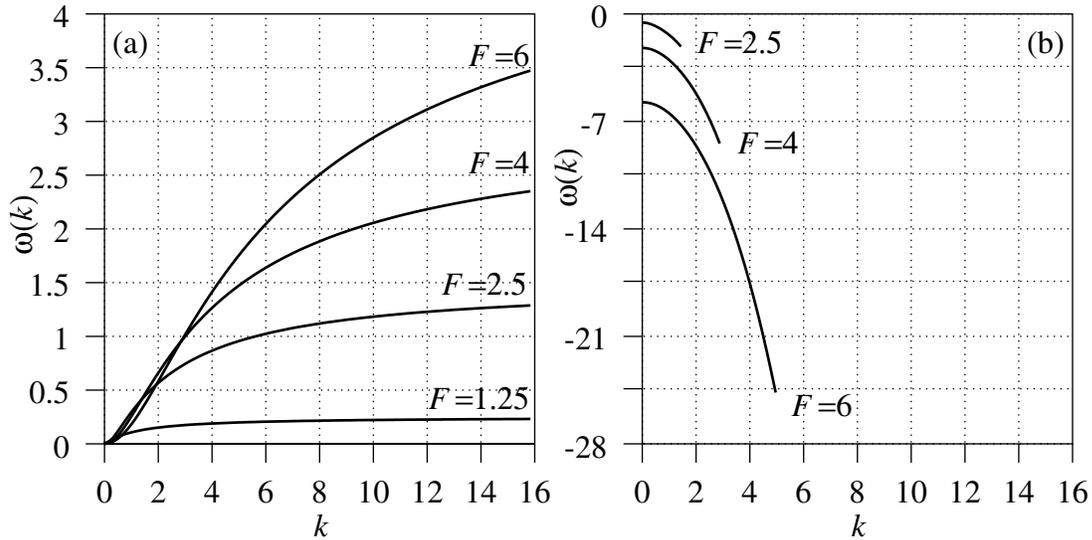


Abbildung 3.5: Die Wachstumsrate ω als Funktion der Wellenzahl k für $\lambda > 0$ für verschiedene Werte von F . In (a) ist die Lösung für positive ω und in (b) die für negative ω dargestellt. Bei den k -Werten, an denen die Kurven in (b) enden wird λ negativ. Dabei sind $\Gamma = 1$, $D = 1$ und $\Psi_\infty = 1$.

in Abb. 3.5(a) beziehungsweise (b) dargestellt sind. Für zunehmendes k wird bei der Lösung mit $\omega < 0$ der Parameter λ negativ.

Für einen Wellenzahlvektor gibt es also maximal zwei Eigenlösungen. Da die Zeitentwicklung nicht selbstadjungiert ist, ist auch nicht zu erwarten, daß sich jede beliebige Anfangsbedingung $\delta h(x, y; 0)$ und $\Psi_h(x, y, z; 0)$ in diesen Lösungen entwickeln lassen. Darüber hinaus ist auch nicht gewährleistet, daß man so alle Eigenwerte erhält. Die Hoffnung ist aber, daß es sich bei den hier berechneten Eigenwerten um die mit dem größten Realteil handelt. Vergleicht man das in Abb. 3.5(a) gezeigte Spektrum mit dem für den quasistationären Fall in Abb. 3.3(b) und (c) erkennt man, daß sich der Unterschied zwischen den Modellen im wesentlichen auf großen Längenskalen stabilisierend auswirkt, da $\omega(k)$ in Abb. 3.5(a) schneller als linear gegen null geht.

Zu höheren Ordnungen

Bisher wurde die Störungsreihe in der Oberflächenauslenkung nur bis in erster Ordnung in δh ausgewertet, was auf lineare Wachstumsgleichungen für die Störung führt. In der Literatur werden aber viele nichtlineare Wachstumsmodelle für Oberflächen diskutiert, insbesondere die KPZ-Gleichung (Kardar-Parisi-Zhang [65])

$$\partial_t h = \nu \Delta h + \frac{\lambda}{2} (\vec{\nabla} h)^2 + \eta \quad (3.52)$$

und die Kuramoto-Sivashinsky-Gleichung [70]

$$\partial_t h = -\nu \Delta h - K \Delta^2 h + \frac{\lambda}{2} \left(\vec{\nabla} h \right)^2. \quad (3.53)$$

Im folgenden wird für das einfachste Laplacesche Wachstumsmodell, also mit den Randbedingungen

$$\Psi \Big|_{\mathcal{G}} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{v} \Big|_{\mathcal{R}} = I \vec{e}_z \quad (3.54)$$

an der Grenzfläche beziehungsweise am oberen Rand $z \rightarrow \infty$, die Störungsreihe in der zweiten Ordnung untersucht, um die so entstehenden quadratischen Terme mit den obigen zu vergleichen.

Bei der Störungsreihe in δh handelt es sich um eine Entwicklung in den Anfangsbedingungen für $h(x, y; t)$, so daß nicht nur das Feld Ψ und die Randbedingungen, sondern auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche nach δh entwickelt werden muß

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_h + \Psi_{hh} + \dots \quad \text{und} \quad \partial_t h = \partial_t h_0 + \partial_t h_h + \partial_t h_{hh} + \dots \quad (3.55)$$

Dabei ist die Anfangsbedingung $h(x, y; 0) = \delta h(x, y)$ und $h_0(t = 0) = 0$. Hier interessiert vor allem die Wachstumsgeschwindigkeit an der Stelle $t = 0$. Jeder Term in der Entwicklung des Feldes muß der Laplacegleichung genügen

$$\Delta \Psi_{h^\ell} = 0. \quad (3.56)$$

Die Randbedingung am oberen Rand \mathcal{R} bei $z \rightarrow \infty$ ist

$$-D \partial_z \Psi_0 \Big|_{\mathcal{R}} = I \quad \text{und} \quad -D \partial_z \Psi_{h^\ell} \Big|_{\mathcal{R}} = 0 \quad \text{für} \quad \ell \geq 1. \quad (3.57)$$

Bei der Randbedingung an der Grenzfläche wird nicht nur das Feld, sondern auch der Ort nach Potenzen von δh entwickelt

$$\begin{aligned} 0 &= \Psi_0 \Big|_{\delta h} + \Psi_h \Big|_{\delta h} + \dots \\ &= \Psi_0 \Big|_{h_0} + \partial_z \Psi_0 \Big|_{h_0} \delta h + \partial_z^2 \Psi_0 \Big|_{h_0} \delta h^2 \\ &\quad + \Psi_h \Big|_{h_0} + \partial_z \Psi_h \Big|_{h_0} \delta h + \partial_z^2 \Psi_h \Big|_{h_0} \delta h^2 \\ &\quad + \Psi_{hh} \Big|_{h_0} + \partial_z \Psi_{hh} \Big|_{h_0} \delta h + \partial_z^2 \Psi_{hh} \Big|_{h_0} \delta h^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.58)$$

was für die ersten drei Ordnungen auf die Randbedingungen

$$\begin{aligned} \Psi_0 \Big|_{h_0} &= 0 \\ \Psi_h \Big|_{h_0} + \partial_z \Psi_0 \Big|_{h_0} \delta h &= 0 \\ \Psi_{hh} \Big|_{h_0} + \partial_z \Psi_h \Big|_{h_0} \delta h + \partial_z^2 \Psi_0 \Big|_{h_0} \delta h^2 &= 0 \end{aligned} \quad (3.59)$$

führt. Bei der Entwicklung der Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche in Gl. (3.3) wird ebenso verfahren und man erhält

$$\partial_t h_0 = F D \partial_z \Psi_0 \Big|_{h_0} \quad (3.60)$$

$$\partial_t h_h = F D \left(\partial_z \Psi_h + \partial_z^2 \Psi_0 \delta h - \vec{\nabla} \delta h \cdot \vec{\nabla}_{x,y} \Psi_0 \right) \Big|_{h_0} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} \partial_t h_{hh} = F D \left(\partial_z \Psi_{hh} + \partial_z^2 \Psi_h \delta h + \partial_z^2 \Psi_0 h_{hh} \right. \\ \left. - \vec{\nabla} \delta h \cdot \left(\vec{\nabla} \Psi_h + \delta h \vec{\nabla} \partial_z \Psi_0 \right) \right) \Big|_{h_0}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Damit ist die Lösung in nullter Ordnung stationär,

$$\Psi_0(z) = -\frac{I}{D} z \quad \text{und} \quad \partial_t h_0 = -F I, \quad (3.63)$$

so daß durch eine Galileitransformation $z \mapsto z + F I t$ diese Lösung zeitunabhängig wird und $h_0(t) = 0$. In erster Ordnung erhält man durch Fouriertransformation nach (x, y) das bekannte Ergebnis

$$\Psi_h(k, z) = \delta h(k) \frac{I}{D} e^{-kz} \quad \text{und} \quad \partial_t h_h = -\delta h(k) F I k. \quad (3.64)$$

Der Beitrag zweiter Ordnung zum Feld erfüllt wieder die Laplacegleichung und es bietet sich an, diese durch Fouriertransformation nach (x, y) zu lösen, da dies auch bei der ersten Ordnung gemacht wurde und da dann die Randbedingung bei $z \rightarrow \infty$ leicht zu erfüllen ist. Allerdings ist dabei zu beachten, daß Produkte von Termen auftreten, die beide von x und y abhängen, was im Fourierraum auf Faltungsintegrale führt.³ Das Feld ist

$$\Psi_{hh}(k, z) = \frac{I}{2\pi D} (\delta h * k \delta h)(k) e^{-kz} \quad (3.65)$$

und damit die Wachstumsgeschwindigkeit

$$\partial_t h_{hh} = \frac{F I}{2\pi} \left(\delta h * k \delta h + \delta h * k^2 \delta h + \vec{k} \delta h * \vec{k} \delta h \right). \quad (3.66)$$

Wie zu erwarten koppeln die Faltungsintegrale die verschiedenen Moden, so daß diese nicht mehr unabhängig voneinander wachsen. Um die Terme mit denen in den Gleichungen (3.52) und (3.53) in Beziehung zu setzen, muß Gl. (3.66) in den Ortsraum zurücktransformiert werden. Für den ersten ist dies nicht ohne weiteres möglich, da sich die Rücktransformierte von $k \delta h = |\vec{k}| \delta h$ nicht in einfachen Ableitungen ausdrücken läßt. Die beiden letzten aber ergeben

$$\partial_t h_h = \frac{F I}{2\pi} \left(\dots - \delta h \Delta \delta h - (\vec{\nabla} \delta h)^2 \right). \quad (3.67)$$

³Die Fouriertransformierte des Produktes zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ ist durch die Faltung derer Fouriertransformierten gegeben $\widetilde{f g}(k) = \frac{1}{2\pi} (\widetilde{f} * \widetilde{g})(k) = \frac{1}{2\pi} \int dk' \widetilde{f}(k') \widetilde{g}(k - k')$.

Der dritte Term entspricht dem nichtlinearen Term in der KPZ-Gleichung (3.52) und bedeutet, daß die Grenzfläche für $I < 0$ um so schneller wächst, je steiler sie wird. Der zweite Term bewirkt, daß der Spitzeneffekt, also das beschleunigte Wachsen von herausragenden Strukturen, mit zunehmender Auslenkung verstärkt wird.

3.2.2 Laplacesches Wachstum mit zwei Feldern

Eine naheliegende Erweiterung des Laplaceschen Wachstums ist es nicht nur ein Feld zu betrachten, sondern zwei, die beide einer Laplacegleichung genügen. Die Wechselwirkung zwischen den Feldern findet nur über die Randbedingungen an der bewegten Grenzfläche \mathcal{G} statt. Dabei stellt man sich zum Beispiel diffundierende Teilchen vor, die an der Grenzfläche miteinander reagieren und somit die Bewegung der Grenzfläche verursachen. Auch kann an der Grenzfläche eine Umwandlung von einer Teilchensorte in eine andere stattfinden.

Ob es sich bei den Feldern beziehungsweise „Teilchen“ tatsächlich um Teilchen handelt, oder ob damit elektrostatische Potentiale, Temperaturfelder oder Druckfelder beschrieben werden, spielt für die Rechnung keine Rolle. Auch nicht, ob die beiden Felder auf der selben Seite der Grenzfläche definiert sind, wie das zum Beispiel beim Betrachten der HF- und der H_2SiF_6 -Konzentration beim Porenätzen der Fall ist, oder ob die Felder auf verschiedenen Seiten existieren, beispielsweise das elektrostatische Potential V im Halbleiter und die HF-Konzentration im Elektrolyten. Im letzteren Fall allerdings ist die Wahl des oberen (beziehungsweise unteren) Randes \mathcal{R} für die beiden Felder unabhängig und das Modell somit flexibler.

Die Modelle

Wir betrachten zwei Felder Ψ^o und Ψ^u , die in den Gebieten $\mathcal{V}^o = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z \leq d^o\}$ beziehungsweise $\mathcal{V}^u = \{(x, y, z) | -d^u \leq z \leq h(x, y)\}$ definiert sind und die Laplacegleichungen

$$\Delta\Psi^o = 0 \quad \text{und} \quad \Delta\Psi^u = 0 \quad (3.68)$$

erfüllen. Die beiden Gebiete haben die bewegte Grenzfläche \mathcal{G} als gemeinsamen Rand und einen oberen beziehungsweise unteren Rand $\mathcal{R}^{o/u} = \{(x, y, z) | x = \pm d^{o/u}\}$. Die Stromdichten sind entsprechend

$$\vec{i}^o = -D^o \vec{\nabla}\Psi^o \quad \text{und} \quad \vec{i}^u = -D^u \vec{\nabla}\Psi^u. \quad (3.69)$$

Welche der Stromdichten \vec{i}^o und \vec{i}^u in Gl. (3.3) für die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche eingesetzt wird ist gleich, da angenommen wird, daß die Normalkomponenten der Ströme einander direkt proportional sind, wie es bei

einer chemischen Reaktion der Fall ist. Für die folgende Rechnung sei $\partial_t h$ proportional zur Normalkomponente von \vec{v}^o , also

$$\partial_t h = D^o F \begin{pmatrix} -\vec{\nabla} h \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \vec{\nabla} \Psi^o. \quad (3.70)$$

Entsprechend ist die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche \mathcal{G}_0 und der Störung δh , analog zu Gl. (3.18)

$$\partial_t h_0 = -D^o F \partial_z \Psi^o_0 \Big|_{h_0} \quad \text{beziehungsweise} \quad \partial_t \delta h = -D^o F \partial_z \Psi^o_h \Big|_{h_0}. \quad (3.71)$$

Wie \vec{v}_0 beim einfachen Laplaceschen Wachstum in Abschnitt 3.2.1 sind auch hier die Stromdichten \vec{v}_0^o und \vec{v}_0^u in ganz \mathcal{V}^o beziehungsweise \mathcal{V}^u konstant.

Verschiedene Randbedingungen und ...

An der Grenzfläche gibt es nun zwei Möglichkeiten für die Wechselwirkung zwischen den Feldern Ψ^o und Ψ^u . Zum einen kann man sich vorstellen, daß Teilchen der Sorte X^o von oben kommend auf die Grenzfläche \mathcal{G} zudiffundieren, in ihr in X^u umgewandelt werden und dann nach unten weiterwandern. Dabei findet noch zusätzlich ein Anlagerungsprozess statt. Dies entspricht einer Reaktion des Typs $X^o \rightleftharpoons X^u + X_{\text{An}}$, wobei X_{An} ein angelagertes Teilchen darstellt. Die andere Möglichkeit ist, daß Teilchen der Sorte X^o von oben und die der Sorte X^u von unten auf die Grenzfläche zudiffundieren und sich dort zusammen an der Grenzfläche anlagern, entsprechend einer Reaktion des Typs $X^o + X^u \rightleftharpoons X_{\text{An}}$.

Fall (a) $X^o \rightleftharpoons X^u + X_{\text{An}}$: Im Fall der Umwandlung der einen in die andere Teilchensorte sind die Arrheniusraten für die Hin- und Rückreaktion, analog zu Gl. (3.20), durch

$$\kappa_{\rightarrow} \propto \Psi^o \Big|_{\mathcal{G}} e^{-\beta \Phi_{\text{Akt}}} \quad \text{und} \quad \kappa_{\leftarrow} \propto \Psi_{\text{An}} \Psi^u \Big|_{\mathcal{G}} e^{-\beta (\Phi_{\text{Akt}} - \Phi_{\text{an}})} \quad (3.72)$$

gegeben, wobei Ψ_{An} die Konzentration der angelagerten Teilchen bezeichnet. Damit ist die Normalkomponente der oberen Stromdichte mit den Feldern durch

$$\vec{n} \cdot \vec{v}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma (\Psi^o - \eta(\varrho^{-1}) \Psi^u) \Big|_{\mathcal{G}}, \quad (3.73)$$

verknüpft, wobei $\eta(\varrho^{-1})$ das krümmungsabhängige Verhältnis von Hin- und Rückreaktionsrate bezeichnet. Die Krümmungsabhängigkeit hat dabei ihren Ursprung in der Anlagerungsenergie $\Phi_{\text{an}}(\varrho^{-1})$. Damit zeigt sich, daß die Randbedingung (2.18), wie sie beim gerichteten Erstarren verwendet werden, nicht aus einem Massenwirkungsgesetz hergeleitet werden können. Insbesondere geht die Oberflächenspannung anders ein. Durch die Reaktionsgleichung sind die Normalkomponenten der oberen und unteren Stromdichten miteinander gekoppelt

$$\vec{n} \cdot \vec{v}^o \Big|_{\mathcal{G}} = \vec{n} \cdot \vec{v}^u \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.74)$$

Am oberen und am unteren Rand kann wieder entweder die Stromdichte oder der Wert des entsprechenden Feldes festgelegt werden. Dabei ist es nicht ausreichend, die Stromdichte an beiden Rändern festzulegen, da diese über die Randbedingung (3.74) bereits fest mit einander verknüpft sind. Wenigstens an einem Rand muß das Feld und somit die Eichung fixiert werden, da außer in Gl. (3.73) nur Randbedingungen für die Ableitungen der Felder gestellt sind. Die Stromdichte ist beim Wachstum von porösem Silizium ein natürlicher Parameter, so daß hier am oberen Rand \mathcal{R}^o die Stromdichte und am unteren Rand \mathcal{R}^u die Feldstärke festgelegt wird,

$$\Psi^u \Big|_{\mathcal{R}^u} = \Psi_{du} \quad \text{und} \quad \vec{v}^o \Big|_{\mathcal{R}^o} = I \vec{e}_z. \quad (3.75)$$

Fall (b) $X^o + X^u \rightleftharpoons X_{\text{An}}$: Im zweiten Fall, der Agglomeration der oberen und unteren Teilchen an der Grenzfläche, ist die Hinreaktionsrate durch das Produkt der beiden Felder und die Rückreaktionsrate, wie in Gl. (3.20), nur durch die Dichte des Agglomerates bestimmt, die

$$\kappa_{\rightarrow} \propto (\Psi^o \Psi^u) \Big|_{\mathcal{G}} e^{-\beta \Phi_{\text{Akt}}} \quad \text{beziehungsweise} \quad \kappa_{\leftarrow} \propto \Psi_{\text{An}} e^{-\beta(\Phi_{\text{Akt}} - \Phi_{\text{an}})}. \quad (3.76)$$

Im Gegensatz zum Fall (a) ergibt sich dadurch eine nichtlineare Randbedingung für die Kopplung zwischen der Stromdichte und den Feldern

$$\vec{n} \cdot \vec{v}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma (\Psi^o \Psi^u - \eta(\varrho^{-1})) \Big|_{\mathcal{G}}, \quad (3.77)$$

wobei $\eta(\varrho^{-1})$ hier das krümmungsabhängige Gleichgewichtsprodukt des oberen und unteren Feldes ist. Für die Stromdichten gilt demnach

$$\vec{n} \cdot \vec{v}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\vec{n} \cdot \vec{v}^u \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.78)$$

Wie im Fall (a) wird auch hier wieder am oberen Rand die Stromdichte und am unteren Rand die Feldstärke nach Gl. (3.75) festgelegt. Die Randbedingung (3.77) ist, im Gegensatz zu der entsprechenden Gleichung (3.73) im Fall (a) nicht-linear. Dies hat zur Folge, daß die Lösbarkeit des Differentialgleichungssystems nicht mehr notwendigerweise gewährleistet ist. So kann man beispielsweise in diesem Fall (b) die Felder an beiden Rändern \mathcal{R}^o und \mathcal{R}^u so einstellen, daß die Gleichungen für die glatte Grenzfläche bereits nicht mehr lösbar sind.

... deren Einfluß auf die Stabilität

Zur Berechnung der Dispersionsrelationen wird wieder, wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2.1, die glatte Grenzfläche \mathcal{G}_0 in die x - y -Ebene gelegt. Die Lösungen für die glatte Grenzfläche haben die Form von Geraden $\Psi_0^o = a^o z + b^o$ und $\Psi_0^u = a^u z + b^u$, wobei die Steigungen a^o und a^u sowie Achsenabschnitte b^o und b^u

aus den Randbedingungen bestimmt werden müssen. Für die Randbedingungen Typ (a) erhält man so

$$\Psi_0^o(z) = -\frac{I}{D^o} z + \frac{I D^u - \Gamma I d^u + \Gamma \Psi_{d^u} D^u}{\Gamma \eta(0) D^u} \quad \text{und} \quad \Psi_0^u(z) = \frac{I}{D^u} (z - d^u) + \Psi_{d^u}, \quad (3.79)$$

und für Typ (b)

$$\Psi_0^o(z) = -\frac{I}{D^o} z + \frac{D^u (-I + \Gamma \eta(0))}{\Gamma (I d^u + \Psi_{d^u} D^u)} \quad \text{und} \quad \Psi_0^u(z) = -\frac{I}{D^u} z + \frac{I d^u + \Psi_{d^u} D^u}{D^u}. \quad (3.80)$$

Die Stromdichte an der glatten Grenzfläche ist durch die Randbedingung bei \mathcal{R}^o vorgegeben, so daß in beiden Fällen $\partial_t h_0 = -F I$.

Für die Terme erster Ordnung in δh erhält man sowohl oberhalb als auch unterhalb nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) Helmholtzgleichungen

$$\partial_z^2 \Psi_h^o - k^2 \Psi_h^o = 0 \quad \text{und} \quad \partial_z^2 \Psi_h^u - k^2 \Psi_h^u = 0. \quad (3.81)$$

Die Lösungen sind wieder Exponentialfunktionen $\Psi_h^o = A^o e^{kz} + B^o e^{-kz}$ und $\Psi_h^u = A^u e^{kz} + B^u e^{-kz}$, deren Koeffizienten so bestimmt werden müssen, daß am oberen und unteren Rand die Bedingungen

$$\vec{i}_h \Big|_{\mathcal{R}^o} = 0 \quad \text{beziehungsweise} \quad \Psi_h^u \Big|_{\mathcal{R}^u} = 0 \quad (3.82)$$

erfüllt sind. Zusätzlich muß an der Grenzfläche für die Stromdichten im Falle der Randbedingung (a) und (b)

$$(a) \quad i_{hz}^o \Big|_{h_0} = i_{hz}^u \Big|_{h_0} \quad \text{beziehungsweise} \quad (b) \quad i_{hz}^o \Big|_{h_0} = -i_{hz}^u \Big|_{h_0} \quad (3.83)$$

gelten. In linearer Näherung hat die Randbedingung (3.73), also Typ (a), für die Felder an der Grenzfläche die Form

$$i_{hz}^o \Big|_{h_0} = -\Gamma \left(\partial_z \Psi_0^o \delta h + \Psi_h^o - \eta(0) (\partial_z \Psi_0^u \delta h + \Psi_h^u) - \Psi_0^u \gamma k^2 \delta h \right) \Big|_{h_0} \quad (3.84)$$

und die Gleichung (3.77) vom Typ (b)

$$i_{hz}^o \Big|_{h_0} = -\Gamma \left(\Psi_0^u (\partial_z \Psi_0^o \delta h + \Psi_h^o) + \Psi_h^o (\partial_z \Psi_0^u \delta h + \Psi_h^u) - \gamma k^2 \delta h \right) \Big|_{h_0}. \quad (3.85)$$

Der Koeffizient $\gamma = \frac{\partial \eta}{\partial \rho^{-1}}(0)$ parametrisiert wieder die Oberflächenenergie, hat aber in den Fällen (a) und (b) verschiedene Dimensionen.

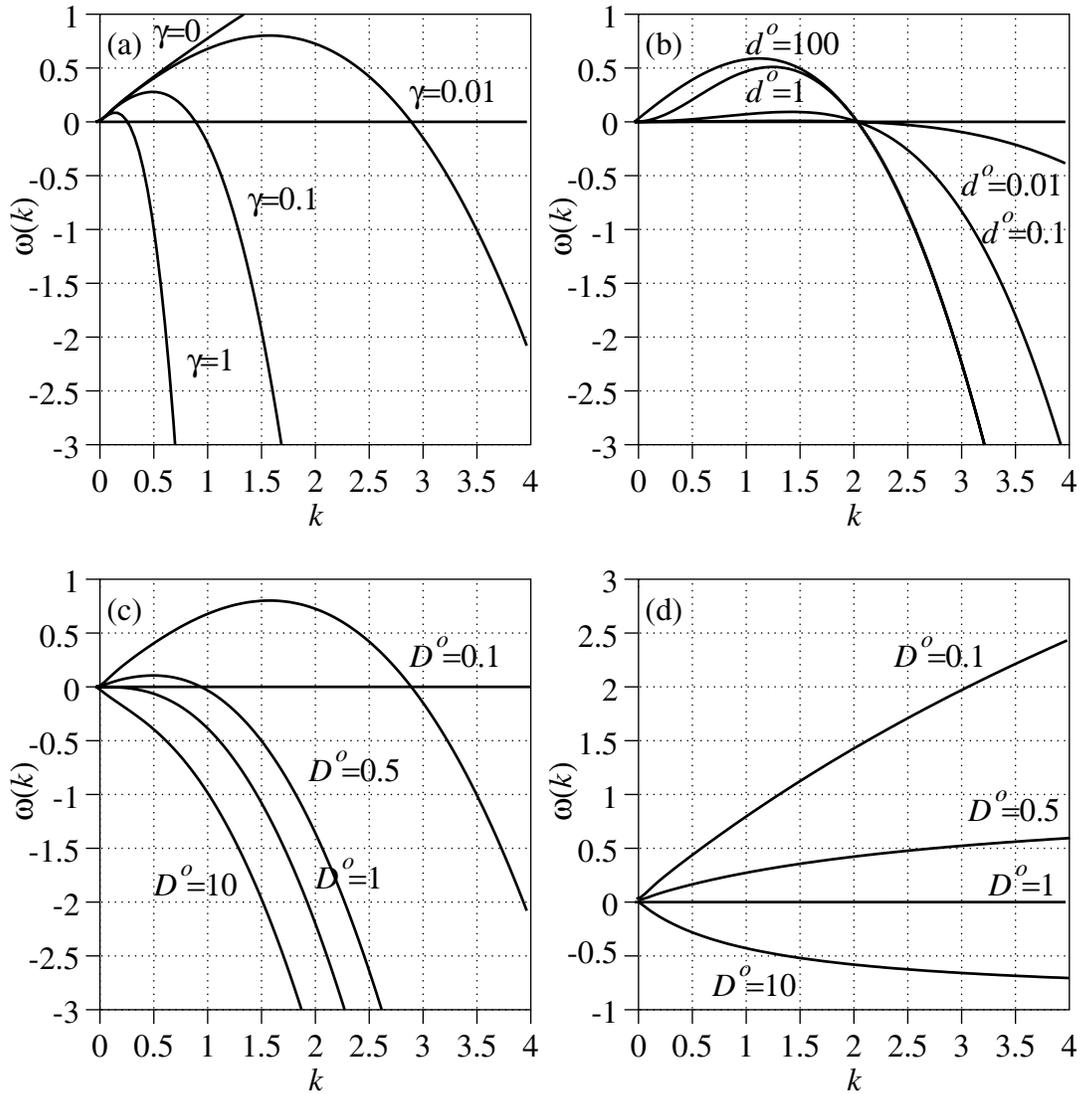


Abbildung 3.6: Die Dispersionsrelation zu den Randbedingungen (a) für das Laplacesche Wachstum mit zwei Feldern mit $F = 1$. In (a) ist $\omega(k)$ für $\Gamma = 1$, $D^u = 1$, $D^o = 0,1$, $d^u = 100$, $d^o = 10$, $I = -1$, $\eta(0) = 1$, $\Psi_d = 5$ und verschiedene Oberflächenspannungen γ dargestellt. Abbildung (b) zeigt die Dispersionsrelation für $\gamma = 0,02$ und verschiedene Werte von d^o . Die anderen Parameter sind gleich. In (c) und (d) ist die Abhängigkeit von D^o für $\gamma = 0,01$ und $\gamma = 0$ bei sonst gleichen Parametern gezeigt.

Fall (a): Die Randbedingungen vom Typ (a) führen auf die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -F k \frac{\Psi_0^u(0) \Gamma k^2 D^u \gamma - I \Gamma (\eta(0) - \frac{D^u}{D^o})}{k D^u + \Gamma \eta(0) \tanh k d^u + \Gamma \frac{D^u}{D^o} \coth k d^o}, \quad (3.86)$$

wobei $\Psi_0^u(0)$ durch Gl. (3.79) gegeben ist. Da, wenn man die Felder als Konzentrationen interpretiert, $\Psi_0^u(0)$ positiv sein muß, stabilisiert für große k die Oberflächenspannung die Grenzfläche, was in Abb. 3.6(a) illustriert wird. Für kleine Wellenzahlen bewirkt die endliche Schichtdicke d^o ein quadratisches Anwachsen von $\omega(k)$, dargestellt in Abb. 3.6(b). Die Nullmode ist marginal stabil, da die Stromdichte für die glatte Grenzfläche durch die Randbedingung am oberen Rand auf I fixiert ist. Somit gilt

$$\omega(k) = -F \Psi_0^u(0) \Gamma \gamma k^2 + \mathcal{O}(k) \quad \text{für } k \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad (3.87)$$

$$\omega(k) = F I \frac{\eta(0) - \frac{D^u}{D^o}}{\frac{D^u}{D^o}} d^o k^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad \text{für } k \rightarrow 0. \quad (3.88)$$

Ist $\eta(0) < \frac{D^u}{D^o}$ steigt die Dispersionsrelation zunächst an. Das heißt, daß die Grenzfläche instabil wird, wenn die obere Diffusionskonstante kleiner als die untere ist, also wenn die Grenzfläche in Richtung der niedrigeren Diffusivität wandert. Dies ist in den Abb. 3.6(c) und (d) für den Fall mit und ohne Oberflächenspannung verdeutlicht. Vernachlässigt man die Oberflächenspannung, so sättigt die Dispersionsrelation für $k \rightarrow \infty$ bei einem Wert mit dem gleichen Vorzeichen wie der führende Term der Entwicklung für $k \rightarrow 0$,

$$\omega(k) = F I \Gamma \frac{\eta(0) - \frac{D^u}{D^o}}{D^u} \left(1 - \Gamma \frac{\eta(0) + \frac{D^u}{D^o}}{D^u} \frac{1}{k} \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right) \quad \text{für } k \rightarrow \infty. \quad (3.89)$$

Die Dispersionsrelation nähert sich dem Grenzwert von der betragsmäßig kleineren Seite aus und hat keine Extrema, wie in Abb. 3.6(d) gezeigt. Das Vorzeichen der Dispersionsrelation ist für verschwindende Oberflächenspannung vollständig durch $I (\eta(0) - \frac{D^u}{D^o})$ bestimmt und ändert sich weder als Funktion des Betrags der Stromdichte noch der Abstände d^o oder d^u . Somit ist durch diese Kopplung der Felder keine Stabilisierung oder Destabilisierung der Grenzfläche durch Überschreiten einer Grenzstromstärke oder durch die Fortbewegung der glatten Grenzfläche erreichbar. Ohne Oberflächenspannung gibt es auch kein Extremum in der Dispersionsrelation, die sich somit qualitativ genauso wie die für das einfache Laplacesche Wachstum aus Abschnitt 3.2.1 verhält.

Fall (b): Bei den nichtlinearen Randbedingungen (3.77) führt die lineare Stabilitätsanalyse auf die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = F k \frac{D^o \Gamma \gamma k^2 - \Gamma I \Psi_0^u(0) + \Gamma I \frac{D^o}{D^u} \Psi_0^o(0)}{\Gamma \Psi_0^u(0) \coth k d^o + \Gamma \frac{D^o}{D^u} \Psi_0^o(0) \tanh k d^u + D^o k}, \quad (3.90)$$

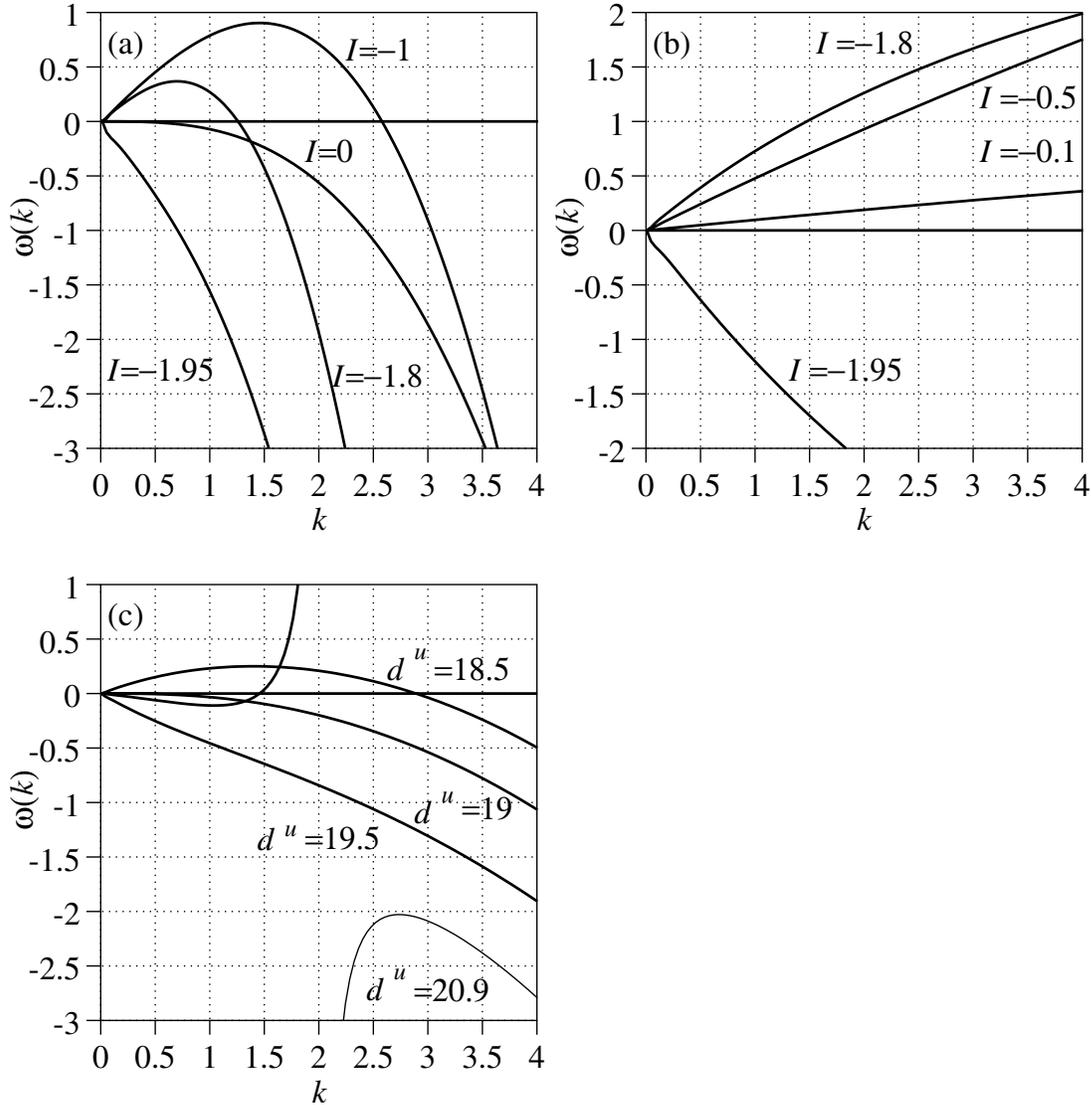


Abbildung 3.7: Die Dispersionsrelation zu den Randbedingungen (b) für das Laplacesche Wachstum mit zwei Feldern mit $F = 1$. In (a) und (b) sind $\omega(k)$ für verschiedene Stromdichten aufgetragen, einmal mit Oberflächenspannung $\gamma = 3$ und einmal ohne, also $\gamma = 0$. Die anderen Parameter hatten die Werte $\Gamma = 1$, $D^u = 1$, $D^o = 0,5$, $d^u = 10$, $d^o = 20$, $\eta(0) = 1$ und $\Psi_d = 20$. Abbildung (c) zeigt die Abhängigkeit der Dispersionsrelation vom Abstand d^u bei $\gamma = 0,2$ und $\eta(0) = 0$. Für $d^u > 20$ hat $\omega(k)$ eine Polstelle, da dann $\Psi_0^o|_{\mathcal{G}_0}$ negativ wird. Die anderen Parameter sind gleich denen in Abbildung (a) und (b).

wobei die Felder $\Psi_0^u(0)$ und $\Psi_0^o(0)$ durch Gl. (3.80) gegeben sind. Für große Wellenzahlen wird die Dispersionsrelation wieder durch die Oberflächenspannung negativ,

$$\omega(k) = -F \Gamma \gamma k^2 + \mathcal{O}(k) \quad \text{für } k \rightarrow \infty. \quad (3.91)$$

Im Gegensatz zu den Randbedingungen vom Typ (a) ist der Vorfaktor nicht vom Feld an der Grenzfläche abhängig, sondern nur durch Oberflächenparameter bestimmt. Für $k \rightarrow 0$ ist ω wieder quadratisch in k , wobei das Vorzeichen durch das Verhältnis $\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)}$ bestimmt ist. Ist $D^o \Psi_0^o(0)$ größer als $D^u \Psi_0^u(0)$ so ist die Oberfläche bei negativem I stabil, sonst instabil

$$\omega(k) = F I \left(\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)} - 1 \right) d^o k^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad \text{für } k \rightarrow 0. \quad (3.92)$$

Im Grenzfall $d^o \rightarrow \infty$ erhält man für kleine k das gleiche Vorzeichen. Die Dispersionsrelation steigt aber linear, also

$$\omega(k) = F I \left(\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)} - 1 \right) k + \mathcal{O}(k^2) \quad \text{für } k \rightarrow 0. \quad (3.93)$$

Vernachlässigt man die Oberflächenspannung, geht die Dispersionsrelation für große k gegen einen Grenzwert gleichen Vorzeichens, dem sie sich von der betragsmäßig kleineren Seite aus nähert,

$$\begin{aligned} \omega(k) = F I \Gamma \left(\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)} - 1 \right) \frac{\Psi_0^u(0)}{D^o} \left(1 - \Gamma \left(\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)} + 1 \right) \frac{\Psi_0^u(0)}{D^o} \frac{1}{k} \right) \\ + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k^2}\right). \end{aligned} \quad (3.94)$$

Der Term $\left(\frac{D^o \Psi_0^o(0)}{D^u \Psi_0^u(0)} - 1 \right)$, der wesentlich das Verhalten der Dispersionsrelation bestimmt, hat als Funktion von I zwei Nullstellen, da der Zähler ein Polynom zweiter Ordnung in I ist. Dies hat zur Folge, daß, wie in Abb. 3.7(a) und (b) mit beziehungsweise ohne Oberflächenspannung dargestellt, die Grenzfläche bei geeigneter Wahl der Parameter durch große negative I stabilisiert werden kann. Zwischen der ersten und der zweiten Nullstelle, $I = -1,917$ und $I = -2,084$ für die Parameter von Abb. 3.7(a), liegt der Wert von I , an dem das Feld Ψ_0^u an der Grenzfläche verschwindet. Weiteres Erhöhen der Stromdichte führt dann zu einer Polstelle in der Dispersionsrelation. In Abb. 3.7(c) ist $\omega(k)$ für verschiedene Abstände d^u aufgetragen. Durch Erhöhen von d^u kann ebenfalls ein Übergang von instabilem zu stabilem Wachstum erreicht werden. Für die Parameter in Abb. 3.7(c) geschieht dies bei $d = 19$. Beim Abstand $-\frac{D^u \Psi_d}{I}$ wird $\Psi_0^u \Big|_{\mathcal{G}_0} = 0$ und die Dispersionsrelation bekommt eine Polstelle.

Zusammenfassend zeigt sich, daß sowohl endliche Abstände, Oberflächenspannung und endliche Reaktionsrate die gleichen Auswirkungen auf die Stabilität der Grenzfläche wie beim einfachen Laplaceschen Wachstum haben. Das Vorzeichen der Dispersionsrelation ist im Fall der linearen Randbedingung (a) im wesentlichen durch die Stromrichtung und das Verhältnis der Diffusionskonstanten gegeben. Bei der nichtlinearen Randbedingung (b) ist eine Stabilisierung und Destabilisierung der Grenzfläche auch durch alleiniges Ändern der Stromstärke möglich.

Zur Interpretation der Felder als elektrisches Potential

Die Felder Ψ^o und Ψ^u in dem in diesem Abschnitt diskutierten Modell lassen sich mit einer Variante der Randbedingung (a) auch als elektrische Potentiale in Ohmschen Leitern mit den Leitfähigkeiten D^o und D^u interpretieren. An der Grenzfläche zwischen zwei Leitern fordert man im Allgemeinen, daß das elektrische Potential stetig ist, was durch Randbedingung (3.73) im Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ und $\eta = 1$ sichergestellt ist, $\Psi^o \Big|_{\mathcal{G}} = \Psi^u \Big|_{\mathcal{G}}$.

Für endliche Γ läßt sich die Randbedingung folgendermaßen interpretieren. Bringt man Γ auf die andere Seite, so erhält man eine Randbedingung, die eine Grenzfläche mit einem Ohmschen Widerstand $\frac{1}{\Gamma}$ beschreibt. Ein zusätzliches Kontaktpotential η , zum Beispiel durch die Helmholtzschicht im Elektrolyten, fügt man dann durch

$$\frac{1}{\Gamma} \vec{n} \cdot \vec{\tau}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -(\Psi^o - \Psi^u + \eta) \Big|_{\mathcal{G}} \quad (3.95)$$

in die Randbedingungen ein. Wie man sieht, kann man dieses aber durch eine Eichtransformation $\Psi^u \mapsto \Psi^u + \eta$ aus den Gleichungen entfernen. Die Dispersionsrelation wird dadurch somit nicht beeinflußt und hat die gleiche Form wie (3.86) ohne Oberflächenspannung.

Das Vorzeichen der Dispersionsrelation ist demnach durch das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{D^u}{D^o}$ und die Stromrichtung gegeben. Fließt der Strom vom schlechteren in den besseren Leiter, so ist die Grenzfläche stabil, andernfalls instabil.

Ist das Kontaktpotential $\eta(\rho^{-1})$ in Gl. (3.95) von der Grenzflächenkrümmung abhängig, läßt es sich nicht mehr durch eine Eichtransformation aus der Randbedingung entfernen. Im Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ erhält man dann Randbedingungen wie beim gerichteten Erstarren in Gl. (2.18).

3.2.3 Helmholtzsches Wachstum

Beim Laplaceschen Wachstum, wie es in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, betrachtet man, wenn man das Feld Ψ als Konzentration interpretiert, Teilchen mit unbegrenzter Lebensdauer, deren Zahl eine Erhaltungsgröße ist. Interpretiert man Ψ als elektrisches Feld, so vernachlässigt die Laplace-

gleichung Abschirmeffekte durch frei bewegliche Ladungsträger. Beides ist beim Wachstum von Poren in Silizium von Bedeutung und kann durch das Ersetzen der Laplace- durch eine Helmholtzgleichung berücksichtigt werden.

Das Modell

Man betrachtet ein Feld $\Psi(\vec{r})$, das in den Gebiet $\mathcal{V} = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z \leq d\}$ definiert ist und das der Helmholtzgleichung

$$\Delta\Psi - \chi^2\Psi = 0 \quad (3.96)$$

genügt, wobei $\lambda = 1/\chi$ der Abschirmlänge beziehungsweise mittleren Reichweite (auch als Diffusionslänge bezeichnet) der diffundierenden Teilchen entspricht. Diese leitet sich aus der Kontinuitätsgleichung für ein Feld Ψ' mit der entsprechenden Stromdichte $\vec{i} = -D\vec{\nabla}\Psi'$ in quasistatischer Näherung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} + \partial_t\Psi' = -\frac{1}{\tau}(\Psi' - \Psi'_{\text{eq}}) \quad (3.97)$$

ab, für das der Quellterm proportional zur Auslenkung der Feldstärke aus der Gleichgewichtsstärke Ψ' ist. Die Zeitkonstante τ ist die mittlere Lebensdauer der Teilchen. Mit $\chi^2 = \frac{1}{\tau D}$ und $\Psi = \Psi' - \Psi'_{\text{eq}}$ erhält man dann Gl. (3.96).

Die Wachstumsgeschwindigkeit der beweglichen Grenzfläche ist durch Gl. (3.3) gegeben. Die Stromabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors F wird vernachlässigt und die glatte Grenzfläche h_0 hat die Geschwindigkeit

$$\partial_t h_0 = D F \partial_z \Psi_0 \Big|_{h_0}. \quad (3.98)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung δh ist durch (3.7) gegeben,

$$\partial_t \delta h = D F \left(\partial_z \Psi_h \Big|_{h_0} + \delta h \partial_z^2 \Psi_0 \Big|_{h_0} \right). \quad (3.99)$$

Im Gegensatz zum Laplaceschen Wachstum ist die Stromdichte auch für die glatte Grenzfläche \mathcal{G}_0 eine Funktion des Abstands und somit $\partial_z^2 \Psi_0 \neq 0$.

Verschiedene Randbedingungen und ...

Die möglichen Randbedingungen sind die gleichen wie beim einfachen Laplaceschen Wachstum in Abschnitt 3.2.1. Am oberen Rand $\mathcal{R} = \{(x, y, z) | z = d\}$ kann man (a) die Stromdichte oder (b) die Feldstärke festlegen, also

$$(a) \quad \vec{i} \Big|_{\mathcal{R}} = I \vec{e}_z \quad \text{oder} \quad (b) \quad \Psi \Big|_{\mathcal{R}} = \Psi_d. \quad (3.100)$$

An der bewegten Grenzfläche wird wieder die Randbedingung (3.21) gefordert.

... deren Einfluß auf die Stabilität

Wie beim gewöhnlichen Laplaceschen Wachstum in Abschnitt 3.2.1 wird zunächst die Lösung Ψ_0 für die glatte Grenzfläche bei $h_0 = 0$ berechnet. Aus Gl. (3.96) erhält man wegen der Translationsinvarianz in x - y -Richtung

$$\partial_z^2 \Psi_0 - \chi^2 \Psi_0 = 0. \quad (3.101)$$

Die Lösungen haben die Form von Exponentialfunktionen $\Psi_0 = a e^{\chi z} + b e^{-\chi z}$, deren Koeffizienten wieder aus den Randbedingungen bestimmt werden müssen. Für die Dispersionsrelation sind vor allem die Werte des Feldes Ψ_0 und der Stromdichte i_0 an der Grenzfläche $h_0 = 0$ interessant. Im Fall (a), also wenn bei $z = d$ die Stromdichte $i_0(d) = I$ festgelegt wird, erhält man

$$\Psi_0(0) = \frac{-I + \Gamma \eta(0) \cosh \chi d}{\Gamma \cosh \chi d + D \chi \sinh \chi d} \quad \text{und} \quad (3.102)$$

$$i_0(0) = \Gamma \frac{I + D \eta(0) \chi \sinh \chi d}{\Gamma \cosh \chi d + D \chi \sinh \chi d}. \quad (3.103)$$

Bei Festlegung des Feldes am oberen Rand, also Fall (b), nehmen Feld und Stromdichte an der bewegten Grenzfläche die Werte

$$\Psi_0(0) = \frac{D \chi \Psi_d + \Gamma \eta(0) \sin \chi d}{\Gamma \sinh \chi d + D \chi \cosh \chi d} \quad \text{und} \quad (3.104)$$

$$i_0(0) = \chi D \frac{-\Gamma \Psi_d + \Gamma \eta(0) \cosh \chi d}{\Gamma \sinh \chi d + D \chi \cosh \chi d} \quad (3.105)$$

an. Die in Gleichung (3.99) benötigte zweite Ableitung von Ψ_0 ist nach Gl. (3.101) gleich $\chi^2 \Psi_0$. Die Stromdichte $i_0(0)$ bestimmt auch die Geschwindigkeit w_0 der ebenen Grenzfläche \mathcal{G}_0 .

Bemerkenswert ist, daß sich in beiden Fällen die Stromdichte an der Grenzfläche als Funktion des Abstands d des oberen Randes umkehren kann. Wie sich zeigen wird, ist das Vorzeichen von $i_0(0)$ entscheidend für das Verhalten der Dispersionsrelation bei großen Wellenzahlen. Im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ werden die Lösungen für die beiden Fälle (a) und (b) gleich und unabhängig von der Wahl von I beziehungsweise Ψ_d . Durch den Abschirmungseffekt von χ kann sich die Randbedingung bei $z = d$ nur über eine endliche Distanz auswirken.

Der Term erster Ordnung in der Störung δh gehorcht wieder einer Helmholtzgleichung. Nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) erhält man

$$\partial_z^2 \Psi_h - (k^2 + \chi^2) \Psi_h = 0. \quad (3.106)$$

Die Lösungen sind Exponentialfunktionen $\Psi_h = A e^{\sqrt{k^2 + \chi^2} z} + B e^{-\sqrt{k^2 + \chi^2} z}$, deren Koeffizienten A und B aus den Randbedingungen bestimmt werden müssen. Am oberen Rand \mathcal{R} muß für Randbedingung (a) die Stromdichte und im Fall (b) das

Feld verschwinden. An der bewegten Grenzfläche erhält man in beiden Fällen aus der Linearisierung von (3.21) die Randbedingung (3.30), wie beim einfachen Laplaceschen Wachstum. Der Unterschied ist nur, daß hier die Ableitung $\partial_z i_0$ nicht verschwindet.

Randbedingung (a): Die Dispersionsrelation dieses Modells ist dann, mit $\Psi_0(0)$ und $i_0(0)$ aus Gl. (3.102) und (3.103) durch

$$\omega(k) = D F \left(\chi^2 \Psi_0(0) - \frac{D \chi^2 \Psi_0(0) + \frac{\Gamma}{D} i_0(0) + \Gamma \gamma k^2}{D \sqrt{\chi^2 + k^2} + \Gamma \coth \sqrt{\chi^2 + k^2} d} \sqrt{\chi^2 + k^2} \right) \quad (3.107)$$

gegeben. Für $\chi \rightarrow 0$ erhält man wieder die Dispersionsrelation des einfachen Laplaceschen Wachstums mit den gleichen Randbedingungen aus Gl. (3.31). Im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ wird die Dispersionsrelation, wie auch $\Psi_0(0)$ und $i_0(0)$ unabhängig vom Randwert I .

Bei endlichen χ und d geht die Dispersionsrelation, anders als beim Laplaceschen Wachstum, nicht gegen null, sondern gegen

$$\omega(k) = D F \left(\chi^2 \Psi_0(0) - \frac{\chi^2 \Psi_0(0) + \frac{\Gamma}{D} i_0(0)}{D \chi + \Gamma \coth \chi d} \right) + \mathcal{O}(k^2). \quad (3.108)$$

Das Vorzeichen von $\omega(0)$ kann positiv oder negativ sein, da auch $\Psi_0(0)$ und $\eta(0)$ nicht unbedingt positiv sein müssen. Diese Einschränkung gilt nur für die Konzentration $\Psi' = \Psi + \Psi'_{\text{eq}}$. Zu beachten ist, daß das Vorzeichen von $\omega(0)$ nicht direkt durch das von $i_0(0)$ gegeben ist und somit für in positive Richtung fortschreitende Grenzflächen ($i_0(0) < 0$) sowohl positiv als auch negativ sein kann. In Abb. 3.8 sind die Dispersionsrelation und die zugehörigen Lösungen $\Psi_0(z)$ für $\eta(0) < 0$ und $I < 0$ mit und ohne Oberflächenspannung aufgetragen. Bewegt sich die Grenzfläche in positive z -Richtung ist die Nullmode für große d instabil und wird für kleine d stabil. Bei einem bestimmten Abstand hat $\omega(0)$ ein Maximum. Für $d \rightarrow \infty$ ist die Nullmode marginal stabil,

$$\omega(k) = -D F \Gamma \frac{\frac{1}{2} \Gamma \eta(0) + (\Gamma + D \chi) \chi \gamma}{(\Gamma + D \chi)^2} k^2 + \mathcal{O}(k^4), \quad (3.109)$$

und, wie auch $\Psi_0(0)$ und $i_0(0)$, unabhängig von dem Randwert I . Ohne Oberflächenspannung ist die Dispersionsrelation monoton steigend, während sie für endliche γ bei großen k immer negativ ist, $\omega(k) = -\Gamma F \gamma k^2 + \mathcal{O}(k)$, beziehungsweise $\omega(k) = -F D \gamma k^3 + \mathcal{O}(k)$ für $\Gamma \rightarrow \infty$. Bei großen Oberflächenspannungen und kleinen d ist $\omega(k)$ für alle k negativ.

Vernachlässigt man die Oberflächenspannung, so strebt die Dispersionsrelation für große k einem Grenzwert zu, dessen Vorzeichen durch $-i_0(0)$ gegeben ist,

$$\omega(k) = -\frac{\Gamma F}{D} i_0(0) + \frac{\Gamma F}{D^2} (D^2 \chi^2 \Phi_0(0) + \Gamma i_0(0)) \frac{1}{k} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k^2}\right). \quad (3.110)$$

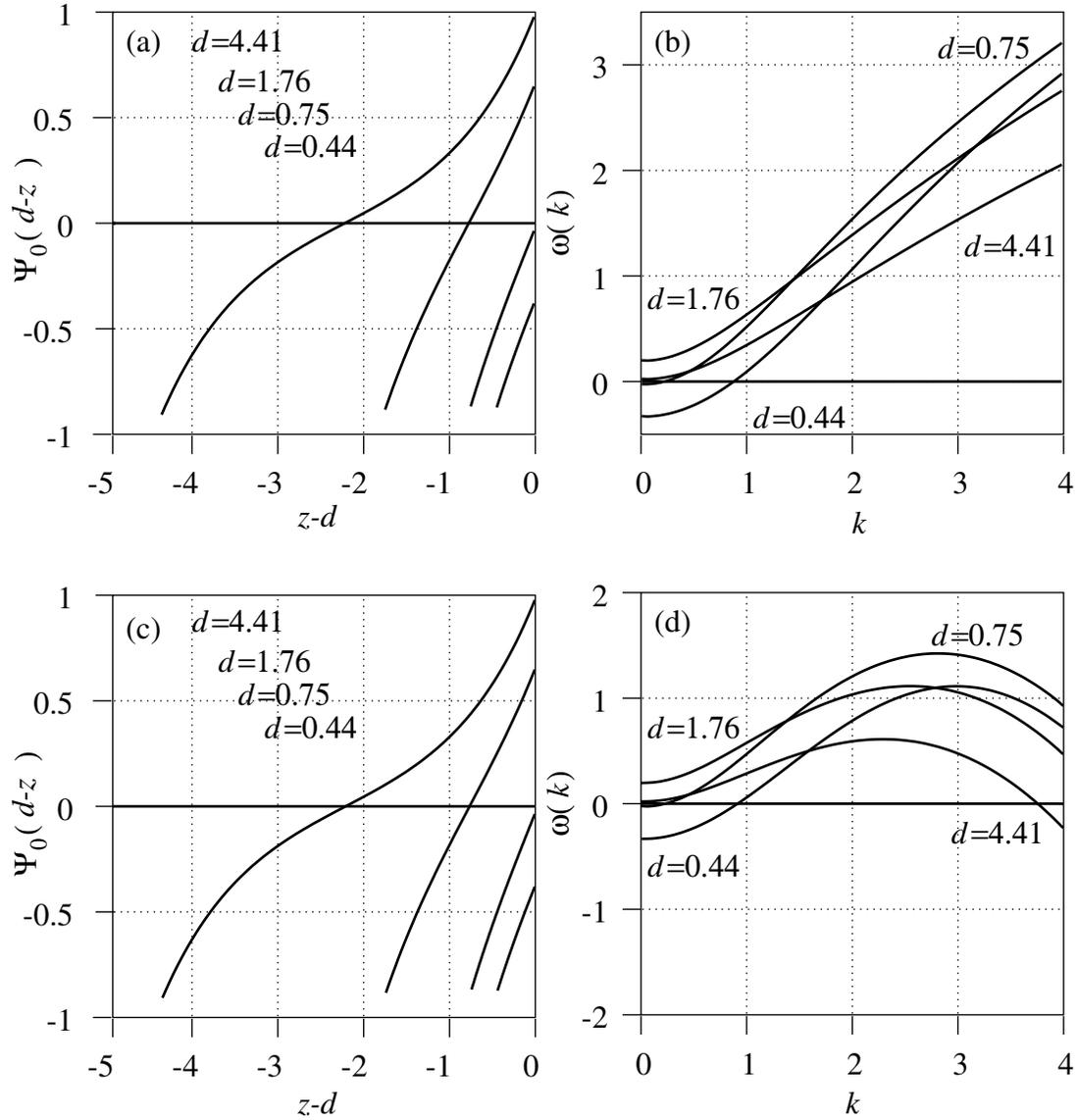


Abbildung 3.8: Stationäre Lösung und Dispersionsrelation zum Laplace'schen Wachstum mit endlicher Lebensdauer für $\eta(0) = -1$ und $I = -1$. In (a) und (c) sind die Lösungen für die glatte Grenzfläche Ψ_0 für verschiedene Abstände d gegen $z - d$ aufgetragen, oben ohne und unten mit Oberflächenspannung $\gamma = 0,05$. Bei der glatten Grenzfläche spielt die Oberflächenspannung keine Rolle und die Lösungen in (a) und (c) sind identisch. Die Abbildungen (b) und (d) zeigen die zugehörigen Dispersionsrelationen. Die übrigen Parameter sind $\Gamma = 10$, $D = 1$ und $\lambda = 1$.

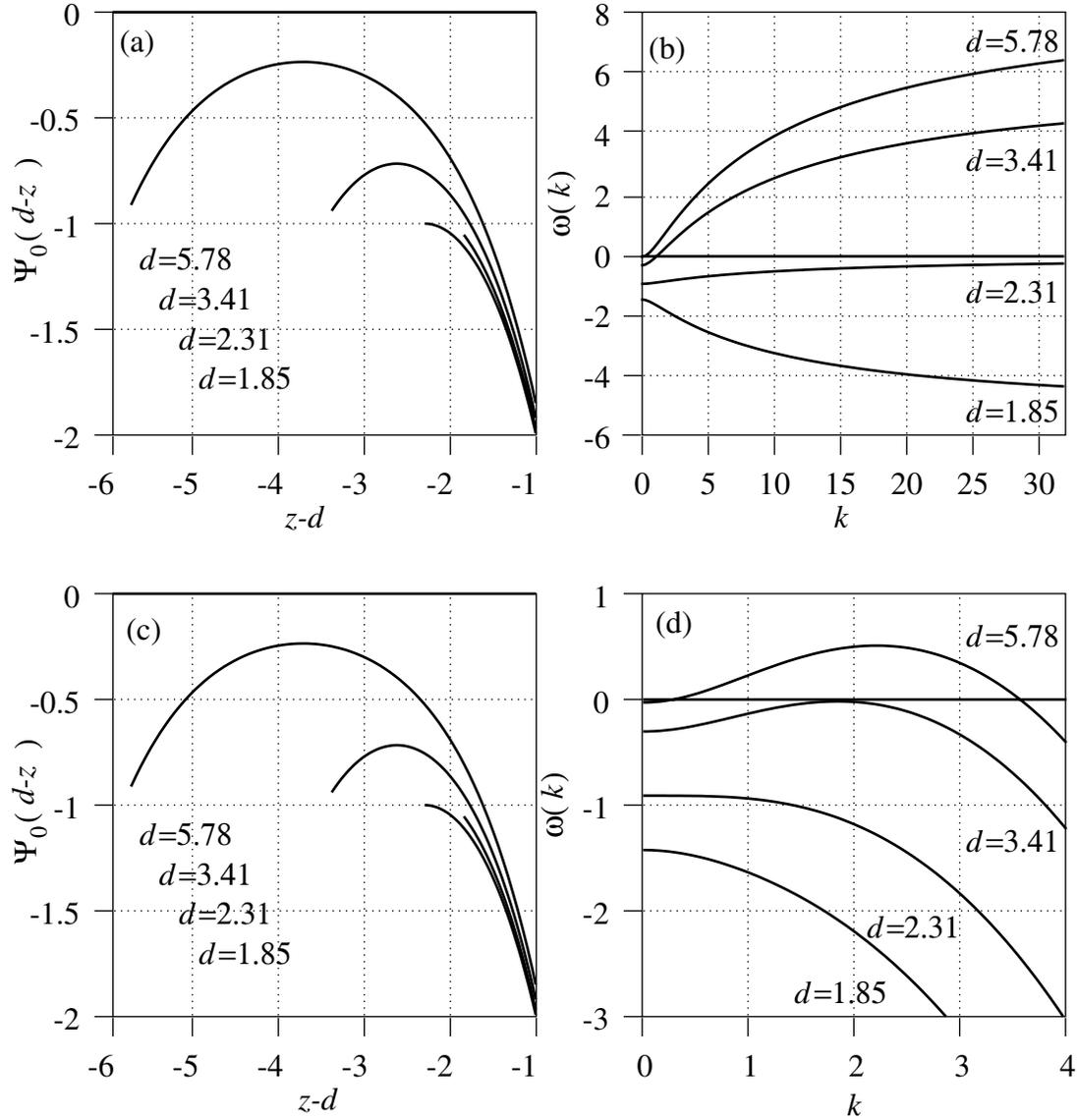


Abbildung 3.9: Stationäre Lösung und Dispersionsrelation zum Laplaceschen Wachstum mit endlicher Lebensdauer für $\eta(0) = -1$ und $I = 5$. In (a) und (c) sind die Lösungen für die glatte Grenzfläche Ψ_0 für verschiedene Abstände d gegen $z-d$ aufgetragen, oben ohne und unten mit Oberflächenspannung $\gamma = 0,05$. Bei der glatten Grenzfläche spielt die Oberflächenspannung keine Rolle und die Lösungen Ψ_0 sind in (a) und (c) identisch. Die Abbildungen (b) und (d) zeigen die zugehörigen Dispersionsrelationen. Die übrigen Parameter sind $\Gamma = 10$, $D = 1$ und $\lambda = 1$.

Wie oben diskutiert, kann sich das Vorzeichen von $i_0(0)$ als Funktion des Abstands d umkehren, was eine Stabilisierung oder Destabilisierung von kleinen Störungen zur Folge hat. Dies läßt sich einfacher am Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ ohne Oberflächenspannung untersuchen. Die Dispersionsrelation hat dann die einfachere Form

$$\omega(k) = F \left(D \chi^2 \eta(0) - i_0(0) \sqrt{\chi^2 + k^2} \coth(\sqrt{\chi^2 + k^2} d) \right), \quad (3.111)$$

mit $i_0(0) = \frac{I + \chi \eta(0) \sinh \chi d}{\cosh \chi d}$. Für große k ist das Vorzeichen der Dispersionsrelation wie bei endlichem Γ durch das der Stromdichte an der Grenzfläche gegeben,

$$\omega(k) = -F i_0(0) k + F D \chi^2 \eta(0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right). \quad (3.112)$$

Bei kleinen k geht die Dispersionsrelation gegen

$$\omega(k) = F \chi \frac{D \chi \eta(0) - I \sinh \chi d}{\cosh^2 \chi d} + \mathcal{O}(k^2). \quad (3.113)$$

Für $I > 0$ und $\eta(0) < 0$ wechselt die Stromdichte an der Grenzfläche bei $d = \frac{1}{\chi} \operatorname{arsinh}\left(-\frac{I}{\chi \eta(0)}\right)$ das Vorzeichen, wie in Abb. 3.9 dargestellt. In (a) ist die Lösung für die glatte Grenzfläche aufgetragen, die bei $d = 2,31$ ihre Steigung am bewegten Rand (linkes Ende der Kurve) ändert. Die Dispersionsrelation wird an diesem Punkt für $k \rightarrow \infty$ marginal stabil. Für kleinere d ist die Dispersionsrelation monoton fallend und negativ, bei größeren Abständen aber steigt sie und hat eine Nullstelle. Die Nullmode bleibt immer stabil, wobei aber $\omega(0) \rightarrow 0$ für $d \rightarrow \infty$. Die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche ist durch $\frac{\partial \Psi_0}{\partial z}(0)$ bestimmt, so daß die Grenzfläche immer auf den Punkt zuläuft, an dem $i_0(0)$ verschwindet und sie somit zum Stillstand kommt.

Bei endlicher Oberflächenspannung bleibt das Verhalten qualitativ gleich, siehe Abb. 3.9(d). Der einzige Unterschied ist, daß Moden mit großer Wellenzahl stabilisiert werden, was dazu führt, daß die Dispersionsrelation ab dem Abstand an dem $i_0(0)$ verschwindet, ein Maximum besitzt. Für noch größere Abstände gibt es dann einen Bereich von Wellenzahlen, in dem die Moden instabil sind.

Durch Vertauschen der Vorzeichen von I und $\eta(0)$ kehrt sich das Vorzeichen von $\omega(k)$ wie auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche um. Für endliche Oberflächenspannung bleiben Moden mit großer Wellenzahl nach wie vor stabil. Die Nullmode ist immer instabil und wird nur für $d \rightarrow \infty$ marginal stabil. Für große Abstände wächst d mit der Zeit und der Bereich der instabilen Moden wird immer kleiner. Ist d jedoch kleiner als der Abstand, an dem $i_0(0)$ sein Vorzeichen wechselt, so schrumpft d und die Grenzfläche wird immer instabiler.

Haben I und $\eta(0)$ das selbe Vorzeichen, so ist die Stromrichtung an der Grenzfläche für alle Werte von d gleich. Die Nullmode wechselt aber bei $d = \frac{1}{\chi} \operatorname{arsinh}\frac{\chi \eta(0)}{I}$ von stabil zu instabil. Sind I und $\eta(0)$ negativ, so bewegt sich die Grenzfläche in positive Richtung, d wird also mit der Zeit kleiner, siehe

Abb. 3.8(a). Für kleine d ist die Nullmode stabil und die monoton steigende Dispersionsrelation hat eine Nullstelle. Bei großen d wird aber die ganze Dispersionsrelation positiv und alle Moden sind instabil, wie in Abb. 3.8(b) gezeigt. Für sehr große d wird die Nullmode aber wieder marginal stabil, so daß es einen Abstand gibt, an dem $\omega(0)$ ein Maximum als Funktion von d hat. Für endliche Oberflächenspannung werden die Moden mit großem k stabilisiert, siehe Abb. 3.8(d). Bei sehr großen Werten von γ sind alle Moden stabil und die Dispersionsrelation monoton fallend. Wechseln sowohl I als auch $\eta(0)$ das Vorzeichen, so kehrt sich die Bewegungsrichtung der Grenzfläche und das Vorzeichen der Dispersionsrelation für kleine k , wo sich die Oberflächenspannung nicht auswirkt, um.

Ein Übergang von einer, zumindest für große Wellenlängen stabilen zu einer instabilen Grenzfläche durch das Fortschreiten der glatten Grenzfläche mit der Zeit kann also nur von kleinen Abständen her erreicht werden, wenn $I > 0$ und $\eta(0) < 0$ ist. Dann ist die Grenzfläche zunächst komplett stabil, bei Erreichen des kritischen Abstands werden aber kleine Strukturen instabil. Gleichzeitig kommt die glatte Grenzfläche aber zum Stehen.

Randbedingung (b): Legt man bei $z = d$ nicht die Stromdichte sondern die Feldstärke Ψ fest, so erhält man die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = DF \left(\chi^2 \Psi_0(0) - \frac{D \chi^2 \Psi_0(0) + D \frac{\Gamma}{D} i_0(0) + \Gamma \gamma k^2}{D \sqrt{\chi^2 + k^2} + \Gamma \tanh \sqrt{\chi^2 + k^2} d} \sqrt{\chi^2 + k^2} \right), \quad (3.114)$$

wobei $\Psi_0(0)$ und $i_0(0)$ durch Gl. (3.104) beziehungsweise (3.105) gegeben sind. Bei unendlicher Abschirm- oder Diffusionslänge, also für $\chi \rightarrow 0$ geht die Dispersionsrelation in die für das entsprechende Laplacesche Wachstumsmodell in Gl. (3.36) über. Für $d \rightarrow \infty$ wird die Dispersionsrelation nicht nur unabhängig von Ψ_d , sondern gleich der für Fall (a) aus Gl. (3.114). Darin drückt sich aus, daß die beiden Modelle (a) und (b) in diesem Grenzfall identisch werden, da sich die Randbedingung am oberen Rand \mathcal{R} durch den Abschirmeffekt von χ nur über eine endliche Distanz auswirken kann und es folglich gleich ist, ob das Feld oder die Stromdichte festgelegt wird.

Wie bei den entsprechenden Randbedingungen beim einfachen Laplaceschen Wachstum ist die Nullmode nicht marginal stabil, anders als im Fall (a). Für $k \rightarrow 0$ gilt

$$\omega k = DF \left(\chi^2 \Psi_0(0) - \frac{D \chi^2 \Psi_0(0) + D \frac{\Gamma}{D} i_0(0)}{D \chi + \Gamma \tanh \chi d} \chi \right) + \mathcal{O}(k^2). \quad (3.115)$$

Das Vorzeichen von $\omega(0)$ kann dabei, wie im Fall (a), unabhängig von dem der Stromdichte an der Grenzfläche sowohl positiv als auch negativ sein.

Bei großen Wellenzahlen unterscheidet sich das Verhalten der Dispersionsrelationen für Fall (a) und (b) nicht. Nur $i_0(0)$ und $\Psi_0(0)$ werden durch Gl. (3.104)

und (3.105) und nicht durch (3.102) und (3.103) gegeben. Das Vorzeichen für große k ist also wieder durch $i_0(0)$ bestimmt und kann sich von dem bei $k \rightarrow 0$ unterscheiden. Damit kann die Dispersionsrelation, wie im Fall (a), ihr Vorzeichen bei kleinen und großen k als Funktion des Abstands d ändern. Im Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$, der auch dem Modell zur Erklärung des Heckereffekts aus Abschnitt 2.5 entspricht, läßt sich dies einfacher diskutieren. In diesem Fall hat die Dispersionsrelation die Form

$$\omega(k) = F \left(D \chi^2 \eta(0) - i_0(0) \sqrt{\chi^2 + k^2} \coth \sqrt{\chi^2 + k^2} d \right), \quad (3.116)$$

mit $i_0(0) = D \chi \frac{-\Psi_d + \eta(0) \cosh \chi d}{\sinh \chi d}$. Bei kleinen Wellenlängen gilt

$$\omega(k) = -F i_0(0) k + F D \chi^2 \eta(0) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right) \quad (3.117)$$

und somit hat $\omega(k)$ das Vorzeichen von $i_0(0)$. In der Nähe von $k = 0$ dagegen ist

$$\omega(k) = -F D \chi^2 \frac{\eta(0) - \Psi_d \cosh \chi d}{\sinh^2 \chi d} + \mathcal{O}(k^2). \quad (3.118)$$

Falls $0 < \eta(0) < \Psi_d$ hat die Stromdichte an der Grenzfläche $i_0(0)$ als Funktion des Abstands d eine Nullstelle bei $d = \frac{1}{\chi} \operatorname{arcosh} \frac{\Psi_d}{\eta(0)}$. Bei großen Abständen ist $i_0(0)$ positiv und somit die Grenzflächengeschwindigkeit negativ, was bedeutet, daß d mit der Zeit größer wird und sich von dem Abstand, an dem die Stromdichte verschwindet, entfernt. Die Dispersionsrelation hat ein Maximum bei $k = 0$, eine Nullstelle und fällt monoton. Bei kleinen d hat $i_0(0)$ das umgekehrte Vorzeichen und der Abstand zum oberen Rand verringert sich, womit sich der Abstand auch von dem Wert, an dem die Stromdichte verschwindet, entfernt. In diesem Fall ist die Dispersionsrelation positiv und monoton steigend. Durch Umkehren der Vorzeichen von $\eta(0)$ und Ψ_d erreicht man, daß sich der Abstand der Grenzfläche \mathcal{G} zum oberen Rand \mathcal{R} auf den Wert zubewegt, an dem $i_0(0)$ das Vorzeichen wechselt. Für kleine d ist die Grenzfläche dann stabil, für große d aber sind die hohen Moden instabil. Der hier diskutierte Fall $|\eta(0)| < |\Psi_d|$ entspricht also der Wahl von verschiedenen Vorzeichen von $\eta(0)$ und I bei den Randbedingungen vom Typ (a).

Wie bei der Wahl gleicher Vorzeichen für $\eta(0)$ und I im Fall (a) verhält sich die Dispersionsrelation wenn $|\eta(0)| > |\Psi_d|$. Sind beide Werte positiv, so bewegt sich die Grenzfläche nach rechts und für $d > \frac{1}{\chi} \operatorname{arcosh} \frac{\eta(0)}{\Psi_d}$ hat die Dispersionsrelation ein positives Maximum an der Nullmode, fällt monoton und hat eine Nullstelle. Damit sind Fluktuationen auf großen Skalen instabil, solche mit kleinen Wellenlängen aber stabil. Bei kleinen d hingegen ist $\omega(k)$ für alle k negativ. Für $0 > \Psi_d > \eta(0)$ entfernt sich die Grenzfläche vom oberen Rand \mathcal{R} und die Dispersionsrelation hat das umgekehrte Vorzeichen wie oben. Bei kleinen Abständen sind alle Moden instabil und $\omega(k)$ steigt monoton. Für größere d werden aber die langwelligen Moden stabil und die Dispersionsrelation hat eine Nullstelle.

Wie im Fall (a) entwickelt sich die Grenzfläche aus einem stabilen in einen instabilen Zustand nur, wenn man mit kleinen Abständen d beginnt und $\eta(0) > \Psi_d > 0$ wählt. Dann sind zunächst alle Moden stabil und an dem Punkt, an dem sich das Vorzeichen von $i_0(0)$ umkehrt, werden hohe Moden zunehmend instabil. Dabei kommt aber \mathcal{G}_0 zum Stehen.

Zusammenfassen lassen sich die Effekte, die eine endliche Diffusions- beziehungsweise Abschirmlänge auf die Stabilität einer glatten Grenzfläche hat folgendermaßen. Zum Einen kann, bei Variation des Abstands von bewegten und festen Rand, die Stromdichte an der glatten Grenzfläche ihr Vorzeichen ändern, was mit einer Stabilisierung beziehungsweise Destabilisierung der kurzwelligen Moden, sofern diese nicht durch die Oberflächenspannung stabilisiert werden, und einem Wechsel der Wachstumsrichtung einhergeht. Dies kann durch die Variation der angelegten Stromdichte geschehen. Dabei entspricht eine betragsmäßig steigende Stromdichte einem größerem Abstand. Die Stabilität der Nullmode ändert sich dabei aber nicht.

Andererseits können die Parameter auch so gewählt werden, daß die Stromdichte an der glatten Grenzfläche ihr Vorzeichen nicht ändert, was aber dazu führt, daß $\omega(0)$ als Funktion des Abstands d oder der Stromdichte I beziehungsweise von Ψ_d ihr Vorzeichen ändert.

Unendlicher Abstand: Wie bereits erwähnt, gehen die beiden Modelle (a) und (b) im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ ineinander über. Die Randbedingung am oberen Rand \mathcal{R} wirkt sich weder auf die Lösung für die glatte Grenzfläche $\Psi_0(z) = \frac{\Gamma \eta(0)}{\Gamma + D \chi} e^{-\chi z}$ noch auf die Stabilität aus,

$$\omega(k) = -F \Gamma D \frac{\Gamma \eta(0) \chi (\sqrt{\chi^2 + k^2} - \chi) + \sqrt{\chi^2 + k^2} (\Gamma + D \chi) \gamma k^2}{(\Gamma + D \chi) (\Gamma + D \sqrt{\chi^2 + k^2})}. \quad (3.119)$$

Wachstum und Stabilität der Grenzfläche lassen sich somit nur durch die Parameter an der bewegten Grenzfläche beeinflussen. Insbesondere bestimmt das Vorzeichen von $\eta(0)$ die Stabilität der langwelligen Moden und die Wachstumsrichtung der Grenzfläche. Für $\eta(0) > 0$ ist die Geschwindigkeit und die Dispersionsrelation für kleine k positiv, andernfalls negativ. Das Vorzeichen von $\eta(0)$ ist aber nicht nur von den Eigenschaften der Grenzfläche abhängig sondern auch von dem Gleichgewichtswert Ψ'_{eq} . Damit kann also die Wachstumsrichtung und die Stabilität der Grenzfläche auch bei fixierten Grenzflächeneigenschaften durch Variation von äußeren Wachstumsparametern beeinflußt werden.

Eine andere Möglichkeit auf den Parameter $\eta(0)$ Einfluß zu nehmen ist, an der Grenzfläche ein weiteres Feld anzukoppeln, wie es in Abschnitt 3.2.2 geschehen ist. Das so entstehende Modell wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

3.2.4 Helmholtz-Laplacesches Wachstum

In diesem Abschnitt wird das Zusammenwirken verschiedener Modelleigenschaften, die in den letzten Abschnitten diskutiert wurden untersucht. Dabei handelt es sich einerseits um die endliche Lebensdauer beziehungsweise Abschirmlänge und andererseits die lineare oder nichtlineare Kopplung der Felder an der Grenzfläche.

Dazu wird das Modell aus Abschnitt 3.2.2 durch Einführen einer endlichen Abschirmlänge für das Feld auf der Unterseite der Grenzfläche erweitert. Um die Gleichungen nicht unnötig zu verkomplizieren wird der untere Rand nach $z = -\infty$ geschoben.

Das Modell

Wie in Abschnitt 3.2.2 werden zwei Felder Ψ^o und Ψ^u betrachtet, allerdings in den Gebieten $\mathcal{V}^o = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z \leq d\}$ und $\mathcal{V}^u = \{(x, y, z) | -\infty < z \leq h(x, y)\}$. Oberhalb der Grenzfläche \mathcal{G} soll das Feld einer Laplacegleichung genügen, unterhalb einer Helmholtzgleichung wie in Abschnitt 3.2.3

$$\Delta\Psi^o = 0 \quad \text{und} \quad \Delta\Psi^u - \chi^2\Psi^u = 0. \quad (3.120)$$

Dabei entspricht Ψ^u der Auslenkung der Feldstärke aus einer Gleichgewichtsstärke Ψ_{eq} und die Stromdichten sind durch Gl. 3.69 gegeben. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche ist, wie in Abschnitt 3.2.2, proportional zur Normalkomponente der Stromdichte an der Oberseite der Grenzfläche \mathcal{G} , so daß $\partial_t h$ durch Gl. (3.70) und $\partial_t h_0$ sowie $\partial_t \delta h$ durch Gl. (3.71) gegeben sind. Da in \mathcal{V}^o das Feld einer Laplacegleichung genügt, verschwindet der Term $\partial_z^2 \Psi_0^o$, wie er in Gl. 3.99 beim Wachstum mit endlicher Lebensdauer auftritt.

Verschiedene Randbedingungen und ...

Da der untere Rand \mathcal{R}^u bei $z = -\infty$ liegt, ist die Forderung an die Lösung Ψ^u für $z \rightarrow -\infty$ gegen null zu gehen,

$$\Psi^u \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0. \quad (3.121)$$

Für das Konzentrationsfeld bedeutet dies, daß die Konzentration weit weg von der Grenzfläche \mathcal{G} dem Gleichgewichtswert Ψ_{eq} zustreben soll. Am oberen Rand \mathcal{R}^o kann wieder entweder die Stromdichte I oder das Feld Ψ_d fixiert werden, also

$$\vec{i}^o \Big|_{\mathcal{R}^o} = I \vec{e}_z \quad \text{oder} \quad \Psi^o \Big|_{\mathcal{R}^o} = \Psi_d. \quad (3.122)$$

An der bewegten Grenzfläche \mathcal{G} gibt es, wie beim Laplaceschen Wachstum mit zwei Feldern, zwei mögliche Reaktionstypen, die, wie in Abschnitt 3.2.2, mit

Typ (a) und (b) für die Reaktionen $X^o \rightleftharpoons X^u + X_{An}$ beziehungsweise $X^o + X^u \rightleftharpoons X_{An}$ bezeichnet werden.

Fall (a): Bei der in Abschnitt 3.2.2 für diesen Fall hergeleiteten Randbedingung (3.73) handelt es sich um ein Massenwirkungsgesetz. Das heißt, daß die Felder Ψ^o und Ψ^u als Konzentrationen interpretiert werden müssen. Somit muß Ψ^u durch die Konzentration $\Psi^u + \Psi_{eq}$ ersetzt werden

$$\vec{n} \cdot \vec{i}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma (\Psi^o - \eta (\Psi^u + \Psi_{eq})) \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.123)$$

Da sich in den vorher diskutierten Modellen bereits gezeigt hat, daß die Oberflächenspannung sich immer in einer Stabilisierung der kurzwelligen Störungen auswirkt, wird das Modell hier ohne Oberflächenspannung diskutiert. Wegen der Reaktionsgleichung sind die Normalkomponenten der Stromdichten an der Grenzfläche gleich, siehe Gl. (3.74).

Fall (b): Wie auch im Fall (a) muß das Feld an der Unterseite der Grenzfläche in der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Randbedingung (3.77) durch die Konzentration ersetzt werden, was auf

$$\vec{n} \cdot \vec{i}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma (\Psi^o (\Psi^u + \Psi_{eq}) - \eta) \quad (3.124)$$

führt. Die Normalkomponenten der Ströme an der Grenzfläche \mathcal{G} sind dann einander entgegengesetzt wie in Gl. (3.78). Zu beachten ist, daß diese Randbedingung nichtlinear ist.

... deren Einfluß auf die Stabilität

Die Berechnung der Dispersionsrelation läuft nach dem selben Schema ab wie in Abschnitt 3.2.2 beziehungsweise 3.2.3. Die Lösung für die glatte Grenzfläche ist in \mathcal{V}^o eine Gerade $\Psi_0^o = a^o z + b^o$, in \mathcal{V}^u dagegen eine Exponentialfunktion $\Psi^u = a^u e^{\chi z}$, deren Koeffizienten aus den Rand- und Anschlußbedingungen bestimmt werden. Der Koeffizient b^u der für $z \rightarrow -\infty$ exponentiell ansteigenden Terms wurde wegen Randbedingung (3.121) zu null gesetzt. Für die Randbedingungen vom Typ (a) erhält man dann, wenn man die Stromdichte bei \mathcal{R}^o fixiert,

$$\Psi_0^o(z) = -\frac{I}{D^o} z + \frac{\Gamma \eta \Psi_{eq} D^u \chi - \Gamma \eta I - D^u \chi I}{\Gamma D^u \chi} \quad (3.125)$$

$$\Psi_0^u(z) = -\frac{I}{D^u \chi} e^{\chi z} \quad (3.126)$$

und, falls bei $z = d$ das Feld festgelegt wird,

$$\Psi_0^o(z) = \frac{D^u \Gamma (\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}}) \chi}{D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi} z + \frac{D^u \Gamma \eta \Psi_{\text{eq}} \chi d + D^o \Psi_d (\Gamma \eta + D^u \chi)}{D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi} \quad (3.127)$$

$$\Psi_0^u(z) = \frac{D^o \Gamma (\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}})}{D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi} e^{\chi z}. \quad (3.128)$$

Dabei ist das Vorzeichen der Stromdichte in \mathcal{V}^o durch $-(\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}})$ gegeben.

Für die nichtlinearen Randbedingungen (b) erhält man, wenn man am oberen Rand die Stromdichte fixiert

$$\Psi_0^o(z) = -\frac{I}{D^o} z + \frac{\eta - \frac{I}{\Gamma}}{\frac{I}{D^u \chi} + D^u \chi \Psi_{\text{eq}}} \quad (3.129)$$

$$\Psi_0^u(z) = \frac{I}{D^u \chi} e^{\chi z} \quad (3.130)$$

beziehungsweise wenn man das Feld festlegt

$$\Psi_0^o(z) = -\frac{D^u a^u \chi}{D^o} z + \frac{D^u a^u \chi d + D^o \Psi_d}{D^o} \quad (3.131)$$

$$\Psi_0^u(z) = a^u e^{\chi z}. \quad (3.132)$$

Dabei ist a^u die positive Wurzel der Gleichung

$$0 = \Gamma D^u \chi d a^{u^2} + (\Gamma \Psi_d D^o + \Gamma \Psi_{\text{eq}} D^u \chi d + D^u \chi D^o) a^u - \Gamma \eta D^o + \Gamma \Psi_{\text{eq}} \Psi_d D^o. \quad (3.133)$$

Für die Terme erster Ordnung in der Störung δh erhält man auf beiden Seiten der Grenzfläche \mathcal{G} nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) Helmholtzgleichungen

$$\partial_z^2 \Psi_h^o - k^2 \Psi_h^o = 0 \quad \text{und} \quad \partial_z^2 \Psi_h^u - (\chi^2 + k^2) \Psi_h^u = 0, \quad (3.134)$$

deren Lösungen wieder Exponentialfunktionen sind, wie in den vorangegangenen Abschnitten. Die Lösungskoeffizienten sind dann aus den Randbedingungen am oberen und unteren Rand $\mathcal{R}^{o/u}$,

$$\partial_z \Psi_h^o \Big|_{\mathcal{R}^o} = 0 \quad \text{beziehungsweise} \quad \Psi_h^o \Big|_{\mathcal{R}^o} = 0 \quad \text{und} \quad \Psi_h^u \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0 \quad (3.135)$$

und an der Grenzfläche zu bestimmen. Für die linearen Randbedingungen (a) aus Gl. (3.123) erhält man

$$i_{hz} \Big|_{h_0} = -\Gamma \left(\partial_z \Psi_0^o \delta h + \Psi_h^o - \eta \left(\partial_z \Psi_0^u \delta h + \Psi_h^u \right) \right) \Big|_{h_0} \quad (3.136)$$

und aus Gl. (3.124)

$$i_{hz}^o \Big|_{h_0} = -\Gamma \left((\Psi_0^u + \Psi_{\text{eq}}) (\partial_z \Psi_0^o \delta h + \Psi_h^o) + \Psi_h^o (\partial_z \Psi_0^u \delta h + \Psi_h^u) \right) \Big|_{h_0}. \quad (3.137)$$

Einsetzen der Lösung in Gl. (3.71) liefert dann die Dispersionsrelation.

Fall (a): Für die linearen Randbedingungen erhält man, wenn die Stromdichte am oberen Rand vorgegeben wird, die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -F I \Gamma k \frac{D^u I \sqrt{\chi^2 + k^2} - D^o \eta I (\sqrt{\chi^2 + k^2} - k)}{D^u (D^o k + \Gamma \coth k d) \sqrt{\chi^2 + k^2} + D^o \Gamma \eta k}. \quad (3.138)$$

Für kleine $k \rightarrow 0$ gilt, wie im Fall des einfachen Laplaceschen Wachstums aus Gleichung (3.31),

$$\omega(k) = -F I d k^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad \text{falls } d \text{ endlich und} \quad (3.139)$$

$$\omega(k) = -F I k + \mathcal{O}(k^2) \quad \text{falls } d \rightarrow \infty. \quad (3.140)$$

Die Störungen großer Wellenlänge spüren also den Einfluß des Feldes mit der endlichen Diffusionslänge in \mathcal{V}^u nicht.

Auf der anderen Seite spielt die Diffusionslänge für sehr kleine Störungen keine Rolle, so daß im Grenzwert $k \rightarrow \infty$ sich dieses Modell wie das Laplacesche Wachstum mit zwei Feldern ohne Oberflächenspannung und mit linearen Randbedingungen in Gl. (3.89) verhält

$$\omega(k) = F I \Gamma \frac{\eta - \frac{D^u}{D^o}}{D^u} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right). \quad (3.141)$$

Das Vorzeichen der Dispersionsrelation für große und kleine k kann sich also für $\eta > \frac{D^u}{D^o}$ unterscheiden, wie in Abb. 3.10(a) für verschiedene Werte von $I < 0$ dargestellt. Damit hat die Dispersionsrelation ein Maximum und ist für $k \rightarrow \infty$ negativ ohne Moden mit kleinen Wellenlängen durch die Oberflächenspannung zu unterdrücken. In Abb. 3.10(b) ist gezeigt, wie sich das Vorzeichen von $\omega(k)$ für große k durch Variation von $\frac{D^u}{D^o}$ verändert.

Legt man am oberen Rand die Feldstärke und nicht die Stromdichte fest, so erhält man die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -F k \frac{D^u D^o \Gamma^2 \chi (\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}})}{D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi} \times \frac{-D^u \sqrt{\chi^2 + k^2} + D^o \eta (\sqrt{\chi^2 + k^2} - \chi)}{D^u \sqrt{\chi^2 + k^2} (D^o k + \Gamma \tanh k d) + D^o \Gamma \eta k}. \quad (3.142)$$

Wie beim einfachen Laplaceschen Wachstum mit gleichen Randbedingungen am oberen Rand \mathcal{R}^o ist die Nullmode nicht marginal stabil, siehe Abb. 3.11. Allerdings ist in $\omega(0)$ der Einfluß des unteren Feldes noch spürbar

$$\omega(0) = F \frac{D^{u2} D^o \Gamma^2 \chi^2 (\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}})}{(D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi)^2}. \quad (3.143)$$

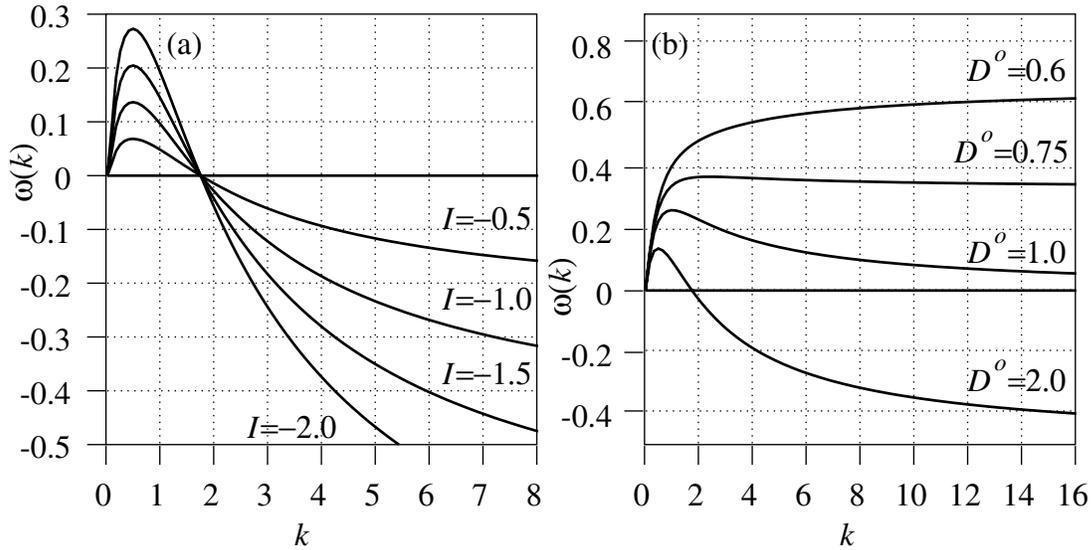


Abbildung 3.10: Die Dispersionsrelation für zwei Felder und linearen Randbedingungen an der Grenzfläche, wenn am oberen Rand die Stromdichte festgelegt wird. In (a) ist $\omega(k)$ für $F = 1$, $\Gamma = 1$, $D^u = 1$, $D^o = 2$, $d = 10$, $\eta = 1$, $\Psi_{\text{eq}} = 1$ und $\lambda = 1$ und verschiedene Werte von $I < 0$ aufgetragen. (b) zeigt, wie durch Variation von $\frac{D^u}{D^o}$ das Vorzeichen für große k bei festem $I = -1$ eingestellt werden kann.

Der Grund dafür ist, daß sich beim parallelen Verschieben der glatten Grenzfläche bei Festlegung der Feldstärke am oberen Rand die Stromdichte und damit auch das Feld auf der Unterseite der Grenzfläche ändert. Legt man dagegen bei $z = d$ die Stromdichte fest, so ändert sich die Lösung in \mathcal{V}^o und damit auch in \mathcal{V}^u nicht.

Für große Wellenzahlen hat die Dispersionsrelation wieder einen Grenzwert

$$\omega(k) = -F (\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}}) \frac{\Gamma^2 \chi D^o (\eta - \frac{D^u}{D^o})}{D^u \Gamma \chi d + \Gamma \eta D^o + D^u D^o \chi} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right), \quad (3.144)$$

dessen Vorzeichen durch die Stromrichtung in \mathcal{V}^o , also $-(\Psi_d - \eta \Psi_{\text{eq}})$ und, wie im vorangegangenen Fall, das Verhältnis der Diffusionskonstanten gegeben ist.

Durch Variation von Ψ_d kann die Stromdichte und damit das Vorzeichen der Dispersionsrelation umgekehrt werden, wie in Abb. 3.11(a) dargestellt. Durch Verändern des Verhältnisses der Diffusionskonstanten kann wieder die Stabilität der kleinen Störungen unabhängig von der Stromrichtung verändert werden. In Abb. 3.11(b) ist die Dispersionsrelation für verschiedene $\frac{D^u}{D^o}$ angetragen.

Fall (b): Bei den nichtlinearen Randbedingungen erhält man die Dispersi-

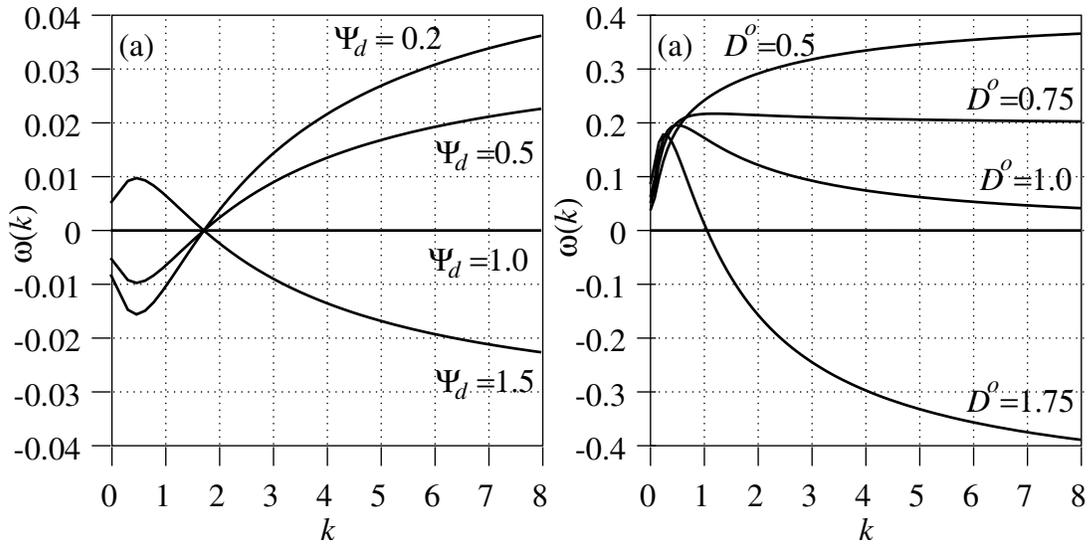


Abbildung 3.11: Die Dispersionsrelation für zwei Felder und linearen Randbedingungen an der Grenzfläche, wenn am oberen Rand die Feldstärke festgelegt wird. In (a) ist $\omega(k)$ für $F = 1$, $\Gamma = 1$, $D^u = 1$, $D^o = 2$, $d = 10$, $\eta = 1$, $\Psi_{\text{eq}} = 1$ und $\lambda = 1$ und verschiedene Werte von Ψ_d aufgetragen. Die Vorzeichenänderung der Dispersionsrelation kommt durch die Umkehrung der Stromrichtung bei $\Psi_d = 1$. (b): Durch Variation von $\frac{D^u}{D^o}$ kann das Vorzeichen für große k bei festem $\Psi_d = 10$ eingestellt werden. Zu beachten ist, daß bei keiner der gezeigten Dispersionsrelationen $\omega(0) = 0$ ist.

onsrelation

$$\omega(k) = -F I k \frac{\Gamma \left(\frac{I}{\chi} + \Psi_{\text{eq}} \right) \sqrt{\chi^2 + k^2} - D^o D^u \frac{\Gamma \eta - I}{\frac{I}{\chi} + \Psi_{\text{eq}}} \left(\sqrt{\chi^2 + k^2} - \chi \right)}{\left(D^u D^o k + \Gamma \left(\frac{I}{\chi} + \Psi_{\text{eq}} \right) \coth k d \right) \sqrt{\chi^2 + k^2} + D^o \frac{\Gamma \eta - I}{\frac{I}{\chi} + \Psi_{\text{eq}}} k}, \quad (3.145)$$

wenn man die Stromdichte bei $z = d$ festlegt. Wie im Fall (a) verhält sich dieses Modell für kleine k genauso wie das einfache Laplacesche Wachstum mit entsprechenden Randbedingungen, also

$$\omega(k) = -F I d k^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad \text{und} \quad \omega(k) = -F I k + \mathcal{O}(k^2) \quad (3.146)$$

für endliche d beziehungsweise für $d \rightarrow \infty$. Das Vorzeichen der Dispersionsrelation für kleine k ist also nur durch I bestimmt. Für große Wellenzahlen $k \rightarrow \infty$ ist der führende Term eine nichtlineare Funktion der Stromdichte,

$$\omega(k) = -F I \frac{\Gamma I^2 + D^u \chi (D^o \chi + 2 \Gamma \Psi_{\text{eq}}) I + D^u \Gamma \chi^2 (D^u \Psi_{\text{eq}}^2 - D^o \eta)}{D^u D^o \chi (I + D^u \chi \Psi_{\text{eq}})} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right), \quad (3.147)$$

so daß, unabhängig vom Vorzeichen der Dispersionsrelation für kleine k , die Moden mit kleiner Wellenlänge durch Erhöhen der Stromdichte stabilisiert werden können, ähnlich wie im Abschnitt 3.2.2 bei den Randbedingungen (b). In Abb. 3.12(a) ist die Dispersionsrelation für verschiedene Stromdichten $I < 0$ aufgetragen. Die Stabilität der Moden mit großen Wellenzahlen kann aber auch durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten beeinflußt werden, wie in Abb. 3.12(b) demonstriert. Durch die Kombination der beiden Effekte kann somit für $I > 0$ auch eine komplette Stabilisierung der Grenzfläche bei Erhöhung der Stromdichte erreicht werden, wobei dann die Störungen auf großen Skalen immer stabil bleiben und kein Instabilitätsmaximum auftritt, siehe Abb. 3.12(c). Das Vorzeichen der Dispersionsrelation, sowohl für kleine als auch für große k , hängt nicht vom Abstand d ab, so daß keine Übergänge von stabil zu instabil oder umgekehrt beim Fortschreiten der Grenzfläche zu erwarten sind. Der Grund dafür ist, daß sich, wenn die Stromdichte bei $z = d$ festgelegt wird, die Lösung für die glatte Grenzfläche bei Variation von d nicht ändert, und somit auch das qualitative Verhalten der Dispersionsrelation nicht. Als einzigen Effekt bei einer Verringerung von d beobachtet man, daß der führende Term von $\omega(k)$ für $k \rightarrow 0$ betragsmäßig kleiner wird.

Legt man am oberen Rand \mathcal{R}^o nicht die Stromdichte sondern die Feldstärke fest, verkompliziert sich die Dispersionsrelation beträchtlich

$$\omega(k) = F D^u \chi a^u \Gamma \quad (3.148)$$

$$\times \frac{-D^u (a^u + \Psi_{\text{eq}}) \sqrt{\chi^2 + k^2} + (D^u \chi a^u d + D^o \Psi_d) (\sqrt{\chi^2 + k^2} - \chi)}{D^u (D^o k + \Gamma (a^u + \Psi_{\text{eq}}) \tanh k d) \sqrt{\chi^2 + k^2} + \Gamma (D^u \chi a^u d + D^o \Psi_d) k},$$

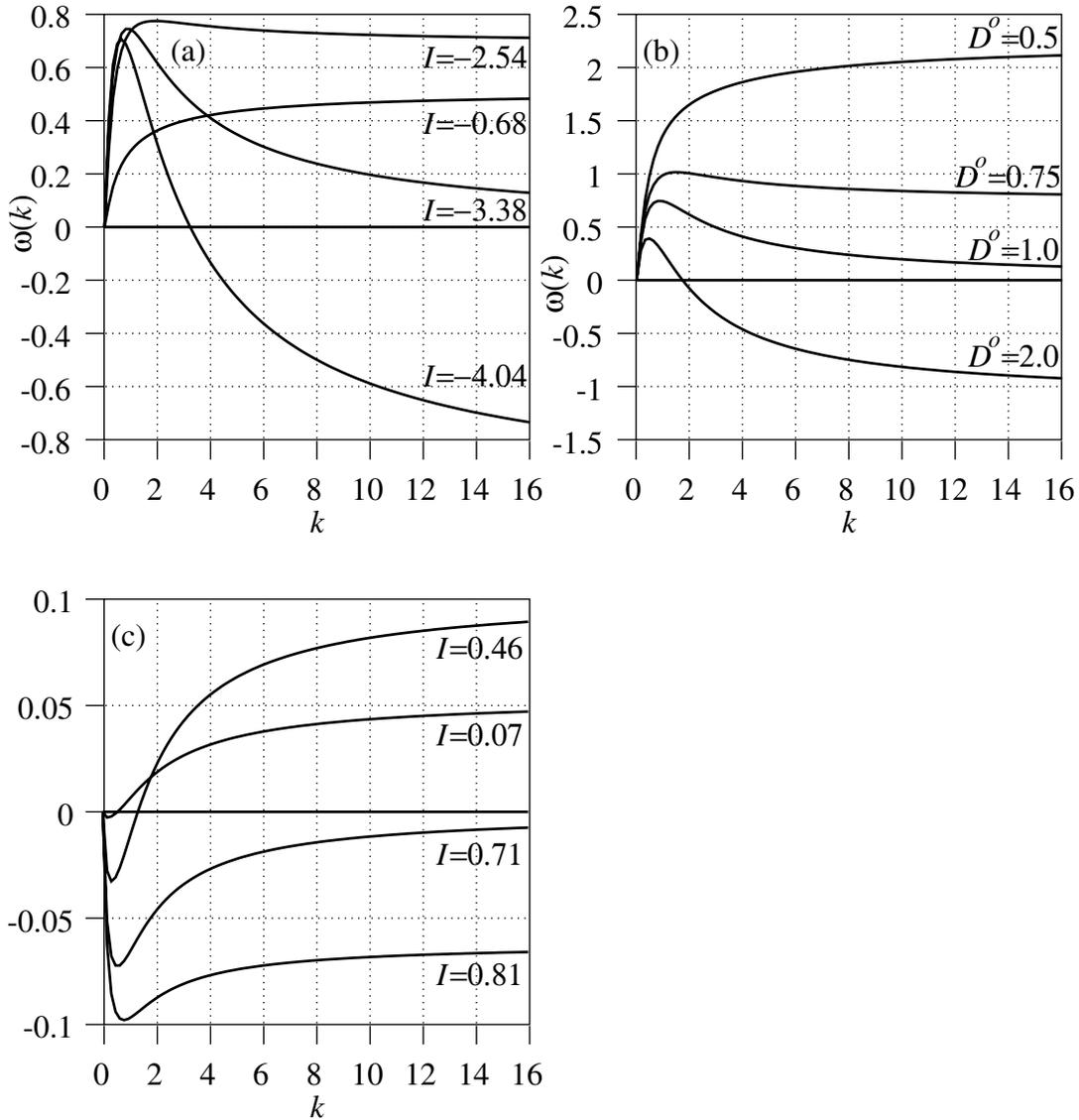


Abbildung 3.12: $\omega(k)$ gegen k aufgetragen für die Randbedingungen (b), wenn bei $z = d$ die Stromdichte festgelegt wird. (a) zeigt die Dispersionsrelation für $F = 1$, $\Gamma = 1$, $D^u = 10$, $D^o = 1$, $d = 10$, $\eta = 1$, $\Psi_{\text{eq}} = 1$ und $\lambda = 1$ und verschiedene Werte von $I < 0$. In (b) ist gezeigt, wie durch Variation von $\frac{D^u}{D^o}$ das Vorzeichen für große k bei festem $I = -1$ eingestellt werden kann. Die Dispersionsrelation für $D^u = 1$, $D^o = 10$ und positive Stromdichten ist in (c) gezeigt.

wobei a^u wieder die positive Wurzel der Gleichung (3.133) ist. Zu beachten ist, daß $-D^u \chi a^u$ die Stromdichte an der Grenzfläche auf der Unterseite ist. Wie zu erwarten geht $\omega(k)$ für $k \rightarrow 0$ nicht gegen Null

$$\omega(0) = -\frac{F \Gamma D^{u^2} \chi^2 a^u (a^u + \Psi_{\text{eq}})}{D^u \chi (D^o + \Gamma d (a^u + \Psi_{\text{eq}})) + \Gamma (D^u \chi a^u d + D^o \Psi_d)}. \quad (3.149)$$

Ob die Nullmode stabil oder instabil ist, hängt demnach vom Vorzeichen der Stromdichte an der unterseite der Grenzfläche \mathcal{G} ab. Fließt der Strom dort auf die Grenzfläche zu ist die Nullmode instabil, sonst stabil.

Für große Wellenzahlen hängt der führende Term wieder nichtlinear von der Stromdichte und damit von der Randbedingung bei $z = d$ ab

$$\omega(k) = F \Gamma \left(\frac{D^u (\chi^2 d - \chi)}{D^u} a^u + \chi \left(\Psi_d - \frac{D^u \Psi_{\text{eq}}}{D^o} \right) a^u \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right). \quad (3.150)$$

Somit kann durch die Variation von Ψ_d die Stabilität der Moden mit großem k unabhängig von dem Vorzeichen von $\omega(0)$ variiert werden. Beim Anheben von Ψ_d steigt die Stromdichte, analog zu dem Fall, wenn am oberen Rand die Stromdichte fixiert wird, über einen kritischen Wert und die kleinen Strukturen werden stabil. Dies ist in Abb. 3.13(a) dargestellt.

Nach dem sich in diesem Modell die Stromdichte beim Variieren des Abstands d ändert, kann ein Übergang von stabil zu instabil auch durch das Fortschreiten der glatten Grenzfläche \mathcal{G}_0 mit der Zeit stattfinden. Insbesondere ist dies der Fall, wenn die Grenzfläche sich in negativer z -Richtung bewegt, wenn $\Psi_d \ll \Psi_{\text{eq}}$ ist, siehe Abb. 3.13(b). Im Gegensatz zu dem Übergang von stabilem zu instabilem Wachstum mit einem Feld in Abschnitt 3.2.3 kommt die Grenzfläche hier am Punkt des Übergangs aber nicht zum Stehen.

Zusammenfassen lassen sich die Eigenschaften des Helmholtz-Laplaceschen Wachstums wie folgt. Durch die Kombination zweier Felder, eines mit endlicher und eines mit unendlicher Diffusionslänge, lassen sich die Stabilität der Störungen mit großen und kleinen Wellenzahlen unabhängig voneinander bestimmen. Für das Verhalten der Moden mit großen Wellenlängen, also für $k \rightarrow 0$, ist im wesentlichen das Feld mit unendlicher Diffusionslänge verantwortlich.

Bei großen Wellenzahlen spielt die Diffusionslänge eine untergeordnete Rolle und das Modell verhält sich qualitativ wie das Laplacesche Wachstum mit zwei Feldern aus Abschnitt 3.2.2. Die Stabilität dieser Moden ist also durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten und, bei den nichtlinearen Randbedingungen, durch den Betrag der Stromdichte bestimmt.

Damit lassen sich Parametersätze finden, bei denen die Dispersionsrelation ein Maximum hat und für $k \rightarrow \infty$ negativ wird, ohne Zuhilfenahme der Oberflächenspannung zur Stabilisierung. Außerdem kann ein Übergang von stabilem zu instabilem Wachstum beim Fortschreiten der Grenzfläche auftreten, ohne daß diese dabei zum Stillstand kommen muß, wie das bei dem Modell in Abschnitt 3.2.3 der Fall ist.

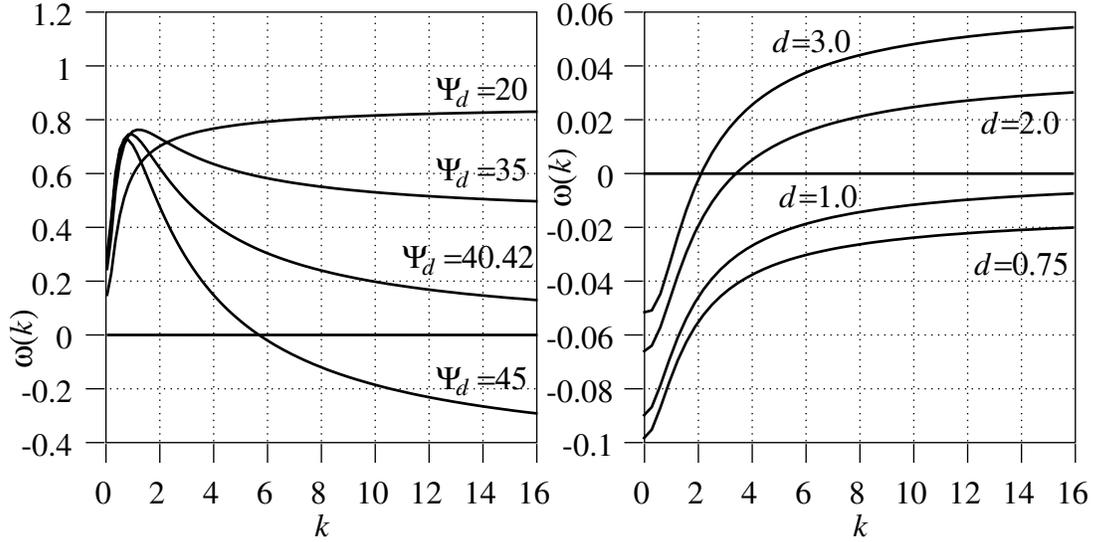


Abbildung 3.13: $\omega(k)$ gegen k aufgetragen für die Randbedingungen (b), wenn bei $z = d$ das Feld fixiert wird. (a) zeigt die Dispersionsrelation für $F = 1$, $\Gamma = 1$, $D^u = 10$, $D^o = 1$, $d = 10$, $\eta = 1$, $\Psi_{\text{eq}} = 1$ und $\chi = 1$ und verschiedene Werte von $\Psi_d \gg \Psi_{\text{eq}}$. In (b) ist gezeigt, wie sich durch Variation von d das Vorzeichen für große k verändert, wobei $\Psi_d = 0,1$, $D^u = 1$ und $D^o = 10$. Die glatte Grenzfläche bewegt sich dabei in negative z -Richtung, also $w_0 < 0$.

3.2.5 Helmholtzsches Wachstum mit zwei Feldern

Im vorangegangenen Abschnitt wurde deutlich, daß das Verhalten der Dispersionsrelation für kleine Wellenzahlen k im wesentlichen durch das Feld mit unendlicher Diffusionslänge bestimmt wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Stabilität von langwelligen Störungen von dem Feld mit der längeren Diffusionslänge $\frac{1}{\chi}$ bestimmt wird.

Um dies zu überprüfen wird nun eine Erweiterung des Wachstumsmodells aus dem vorangegangenen Abschnitt betrachtet, bei dem beide Felder eine endliche Diffusionslänge haben. Der Einfachheit halber wird der obere und der untere Rand nach $z = \infty$ beziehungsweise $z = -\infty$ gelegt.

Das Modell

Die Felder Ψ^o und Ψ^u sind auf den Halbräumen $\mathcal{V}^o = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z < \infty\}$ beziehungsweise $\mathcal{V}^u = \{(x, y, z) | -\infty < z \leq h(x, y)\}$ definiert und erfüllen die Helmholtz Gleichungen

$$\Delta \Psi^o - \chi^{o2} \Psi^o = 0 \quad \text{beziehungsweise} \quad \Delta \Psi^u - \chi^{u2} \Psi^u = 0. \quad (3.151)$$

Die Stromdichten sind durch Gl. (3.69) gegeben. Im Gegensatz zum vorangegangenen Modell ist die Ableitung der Stromdichte oberhalb der glatten Grenzfläche

nicht null, so daß

$$\partial_t h_0 = -F i_0 \Big|_{h_0} \quad \text{und} \quad \partial_t \delta h = -F \left(i_h \Big|_{h_0} + \delta h \partial_z i_0 \Big|_{h_0} \right) \quad \text{gilt..} \quad (3.152)$$

Verschiedene Randbedingungen und ...

In großer Entfernung von der Grenzfläche \mathcal{G} sollen die Konzentrationen ihrem Gleichgewichtswert zustreben. Für die Felder Ψ^o und Ψ^u muß demnach gelten

$$\Psi^o \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{und} \quad \Psi^u \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0. \quad (3.153)$$

An der Grenzfläche hat man wieder die gleichen zwei Möglichkeiten die Anschlußbedingungen der Felder zu wählen, wie im vorangegangenen Abschnitt.

Fall (a): Bei der Randbedingung für die Reaktion vom Typ $X^o \rightleftharpoons X^u + X_{\text{An}}$ muß beachtet werden, daß für ein Massenwirkungsgesetz die Konzentrationen ausschlaggebend sind und somit die Gleichgewichtskonzentrationen Ψ_{eq}^o beziehungsweise Ψ_{eq}^u zu addieren sind. Man erhält damit anstelle von Gl. (3.123)

$$\vec{n} \cdot \vec{i}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma \left((\Psi^o + \Psi_{\text{eq}}^o) - \eta (\Psi^u + \Psi_{\text{eq}}^u) \right) \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.154)$$

Für die Normalkomponenten der Stromdichten auf beiden Seiten der Grenzfläche gilt Gl. (3.74).

Fall (b): Aus der Reaktion $X^o + X^u \rightleftharpoons X_{\text{An}}$ folgt, daß die Stromdichten an der Grenzfläche einander entgegengesetzt sind, siehe Gl.(3.78), und es gilt die nichtlineare Randbedingung

$$\vec{n} \cdot \vec{i}^o \Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma \left((\Psi^o + \Psi_{\text{eq}}^o) (\Psi^u + \Psi_{\text{eq}}^u) - \eta \right) \Big|_{\mathcal{G}}. \quad (3.155)$$

... deren Einfluß auf die Stabilität

Die Dispersionsrelation wird wie in den vorangegangenen Abschnitten berechnet. Für die glatte Grenzfläche erhält man auf beiden Seiten abklingende Exponentialfunktionen $\Psi_0^o = b^o e^{-\chi^o z}$ beziehungsweise $\Psi_0^u = a^u e^{\chi^u z}$, deren Koeffizienten aus den Randbedingungen bestimmt werden. Im Fall (a) erhält man

$$\Psi^o(z) = -\frac{\Gamma D^o \chi^o (\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o)}{\Gamma (D^u \chi^u + \eta D^o \chi^o) + D^u D^o \chi^u \chi^o} e^{-\chi^o z} \quad (3.156)$$

$$\Psi_0^u(z) = \frac{\Gamma D^u \chi^u (\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o)}{\Gamma (D^u \chi^u + \eta D^o \chi^o) + D^u D^o \chi^u \chi^o} e^{\chi^u z}, \quad (3.157)$$

während im Fall (b) der Koeffizient b^o durch die positive Wurzel der Gleichung

$$0 = \Gamma D^o \chi^o b^{o2} + (\Gamma (D^o \chi^o \Psi_{\text{eq}}^o + D^u \chi^u \Psi_{\text{eq}}^u) + D^o D^u \chi^o \chi^u) b^o + \Gamma D^u \chi^u (\Psi_{\text{eq}}^o \Psi_{\text{eq}}^u - \eta) \quad (3.158)$$

gegeben ist. Die Lösungen sind dann

$$\Psi_0^o(z) = b^o e^{-\chi^o z} \quad \text{und} \quad \Psi_0^u(z) = \frac{D^o}{D^u \chi^u} b^o e^{\chi^u z}. \quad (3.159)$$

Die Terme erster Ordnung in der Störung δh erfüllen nach einer Fouriertransformation bezüglich (x, y) die Helmholtz Gleichungen

$$\partial_z^2 \Psi_h^o - (\chi^{o2} + k^2) \Psi_h^o = 0 \quad \text{und} \quad \partial_z^2 \Psi_h^u - (\chi^{u2} + k^2) \Psi_h^u = 0. \quad (3.160)$$

Die Lösungen, wie auch im vorangegangenen Abschnitt Exponentialfunktionen, müssen weit weg von der Grenzfläche verschwinden. An der bewegten Grenzfläche \mathcal{G}_0 gelten im Fall (a) die Bedingungen

$$(i_{hz}^o + \delta h \partial_z i_{0z}^o) \Big|_{h_0} = (i_{hz}^u + \delta h \partial_z i_{0z}^u) \Big|_{h_0} \quad \text{und} \quad (3.161)$$

$$(i_{hz}^o + \delta h \partial_z i_{0z}^o) \Big|_{h_0} = -\Gamma (\Psi_h^o + \delta h \partial_z \Psi_0^o \eta (\Psi_h^u + \delta h \partial_z \Psi_0^u)) \Big|_{h_0}. \quad (3.162)$$

Bei den Randbedingungen vom Typ (b) erhält man

$$(i_{hz}^o + \delta h \partial_z i_{0z}^o) \Big|_{h_0} = -(i_{hz}^u + \delta h \partial_z i_{0z}^u) \Big|_{h_0} \quad \text{und} \quad (3.163)$$

$$(i_{hz}^o + \delta h \partial_z i_{0z}^o) \Big|_{h_0} = -\Gamma ((\Psi_0^o + \Psi_{\text{eq}}^o) (\Psi_h^u + \delta h \partial_z \Psi_0^u) + (\Psi_0^u + \Psi_{\text{eq}}^u) (\Psi_h^o + \delta h \partial_z \Psi_0^o)) \Big|_{h_0}. \quad (3.164)$$

Fall (a): Mit den Abkürzungen $\mathcal{K}^{o/u} = \sqrt{\chi^{o/u2} + k^2}$ hat die Dispersionsrelation für die linearen Randbedingungen die Form

$$\omega(k) = -F \frac{\Gamma^2 D^o D^u \chi^o \chi^u (\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o)}{\Gamma (D^o \eta \chi^o + D^u \chi^u) + D^o D^u \chi^o \chi^u} \times \frac{D^u \mathcal{K}^u (\mathcal{K}^o - \chi^o) - D^o \eta \mathcal{K}^u (\mathcal{K}^o - \chi^o)}{\Gamma (D^o \eta \mathcal{K}^o + D^u \mathcal{K}^u) + D^o D^u \mathcal{K}^o \mathcal{K}^u}. \quad (3.165)$$

Das Vorzeichen der Stromdichte an der Grenzfläche ist durch den Term $\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o$ bestimmt. Für $\Psi_{\text{eq}}^o > \eta \Psi_{\text{eq}}^u$ fließt der Strom auf der Seite $z > h(x, y)$ auf die Grenzfläche zu und diese bewegt sich in positive z -Richtung. Die Nullmode ist marginal stabil und für $k \rightarrow 0$ erhält man

$$\omega(k) = F \frac{1}{2} \frac{\Gamma^2 D^o D^u (\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o) (D^o \chi^{o2} \eta - D^u \chi^{u2})}{(\Gamma (D^o \chi^o \eta + D^u \chi^u) + D^o D^u \chi^o \chi^u)^2} k^2 + \mathcal{O}(k^4). \quad (3.166)$$

Ist die Stromdichte in \mathcal{V}^o negativ und $\chi^o < \chi^u \sqrt{\frac{D^u}{D^o \eta}}$ so sind die langwelligen Störungen instabil, wie im vorangegangenen Abschnitt. Für $\chi^o \gg \chi^u$ kehrt sich

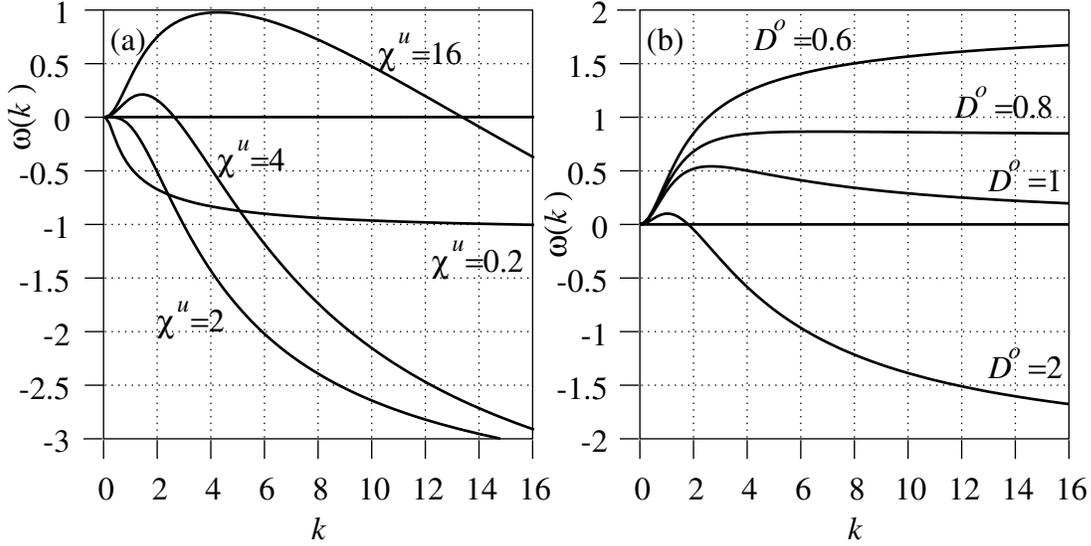


Abbildung 3.14: Dispersionsrelation für zwei Helmholtzfelder mit linearen Randbedingungen für $\Gamma = 1$, $D^u = 1$, $\chi^o = 1$, $\eta = 1$, $\Psi_{\text{eq}}^u = 1$ und $\Psi_{\text{eq}}^o = 10$. In (a) ist $\omega(k)$ für $D^\circ = 4$ und verschiedene Werte von χ^u gezeigt, während in (b) $\chi^u = 2$ festgehalten ist und dafür D° variiert.

das Vorzeichen der Dispersionsrelation um, wie in Abb. 3.14(a) an den Dispersionsrelationen für verschiedene Werte von χ^u zu sehen. Somit bestimmt die Seite der Grenzfläche mit der größeren Diffusionslänge die Stabilität der langwelligeren Moden. Fließt also der Strom von der Seite mit dem viel kleineren χ auf die Grenzfläche zu ist diese instabil, sonst stabil.

Für große Wellenzahlen gilt

$$\omega(k) = F \frac{\Gamma^2 \chi^o \chi^u (\eta \Psi_{\text{eq}}^u - \Psi_{\text{eq}}^o) (D^\circ \eta - D^u)}{\Gamma (D^\circ \chi^o \eta + D^u \chi^u) + D^\circ D^u \chi^o \chi^u} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right). \quad (3.167)$$

Die Stabilität der kurzwelligen Störungen ist durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten und die Stromrichtung bestimmt. Wie auch bei den anderen Modellen mit zwei Feldern und linearen Randbedingungen in Abschnitt 3.2.2 und 3.2.4 ist die Dispersionsrelation für $k \rightarrow \infty$ positiv, wenn der Strom von der Seite mit der viel niedrigeren Diffusionskonstante kommt, sonst negativ. In Abb. 3.14(b) ist die Dispersionsrelation für den Fall, daß der Strom von oben nach unten in das Gebiet mit der wesentlich kürzeren Diffusionslänge fließt dargestellt. Somit ist die Dispersionsrelation für kleine k positiv, während sich das Vorzeichen für große k durch die Wahl der Diffusionskonstanten bestimmen läßt.

Fall (b): Für die Dispersionsrelation bei den nichtlinearen Randbedingungen erhält man mit $\Psi_0^{o/u'}(0) = \Psi_0^{o/u}(0) + \Psi_{\text{eq}}^{o/u}$ für die Konzentrationen an der

Grenzfläche \mathcal{G}_0

$$\omega(k) = -F \Gamma i_{0z}^o(0) \frac{D^u \mathcal{K}^u (\mathcal{K}^o - \chi^o) \Psi_0^{u'}(0) - D^o \mathcal{K}^o (\mathcal{K}^u - \chi^u) \Psi_0^{o'}(0)}{\Gamma (D^u \mathcal{K}^u \Psi_0^{u'}(0) + D^o \mathcal{K}^o \Psi_0^{o'}(0)) + D^o D^u \mathcal{K}^o \mathcal{K}^u}. \quad (3.168)$$

Dabei sind die Lösungen für die glatte Grenzfläche durch Gl. (3.158) und (3.159) gegeben. Sofort wird deutlich, daß sich das Vorzeichen der Dispersionsrelation beim Wechsel der Stromrichtung an der Grenzfläche umkehrt. Für $\Psi_{\text{eq}}^o \gg \Psi_{\text{eq}}^u$ fließt der Strom auf die Grenzfläche zu und für kleine Ψ_{eq}^o von ihr weg. Der daraus resultierende Vorzeichenwechsel der Dispersionsrelation ist in Abb. 3.15(a) dargestellt. In Abb. 3.15(c) ist die Wachstumsgeschwindigkeit w_0 , die direkt proportional zur Stromdichte i_{0z}^o ist, für die selben Parameter als Funktion von Ψ_{eq}^o als gestrichelte Linie dargestellt. Die Nullstelle von w_0 bei $\Psi_{\text{eq}}^o = 0,5$ ist der Punkt an dem sich das Vorzeichen der Dispersionsrelation in Abb. 3.15(a) umkehrt.

Die Nullmode dieses Modells ist wieder marginal stabil und für kleine Wellenzahlen k ist die Dispersionsrelation durch

$$\omega(k) = -F \Gamma i_{0z}^o(0) \frac{\frac{1}{2\chi^o \chi^u} (\chi^{u2} \Psi_0^{u'}(0) - \chi^{o2} \Psi_0^{o'}(0))}{\Gamma (\chi^o D^o \Psi_0^{o'}(0) + \chi^u D^u \Psi_0^{u'}(0)) + D^o D^u \chi^o \chi^u} k^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad (3.169)$$

gegeben. Wie bei den linearen Randbedingungen sind die langwelligen Moden stabil, wenn sich die Grenzfläche in Richtung der Seite mit der viel kürzeren Diffusionslänge bewegt, sonst ist sie instabil. Für $k \rightarrow \infty$ gilt

$$\omega(k) = -F \Gamma i_{0z}^o(0) \frac{1}{D^o D^u} (D^u \Psi_0^{u'}(0) - D^o \Psi_0^{o'}(0)) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right). \quad (3.170)$$

Die Stabilität der Moden mit großen Wellenzahlen ist wieder durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten bestimmt. Diese sind instabil, wenn sich die Grenzfläche in Richtung der niedrigeren Diffusionskonstante bewegt, sonst stabil.

Wie auch bei den anderen Modellen mit nichtlinearen Randbedingungen hängt die Dispersionsrelation in nichtlinearer Weise von den Randwerten am oberen und unteren Rand ab. Auch in diesem Modell kann durch Variation der Stromdichte an der Grenzfläche, welche im wesentlichen durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen Ψ_{eq}^o und Ψ_{eq}^u bestimmt wird, das Vorzeichen der Dispersionsrelation umgekehrt werden. Dies ist in Abb. 3.15(b) in dem Fall dargestellt, in dem die langwelligen Moden auf jeden Fall instabil sind, die kurzwelligen Moden aber durch Erhöhen von Ψ_{eq}^o und damit der Wachstumsgeschwindigkeit w_0 stabilisiert werden können. In Abb. 3.15(c) ist der Wert von $\omega(\infty)$ als Funktion von Ψ_{eq}^o (gepunktet), zusammen mit der Wachstumsgeschwindigkeit w_0 (gestrichelt) für die selben Parameter aufgetragen.

Zusammenfassen lassen sich die Ergebnisse der Stabilitätsanalyse wie folgt. Das Verhalten der Dispersionsrelation für kleine Wellenzahlen ist durch das

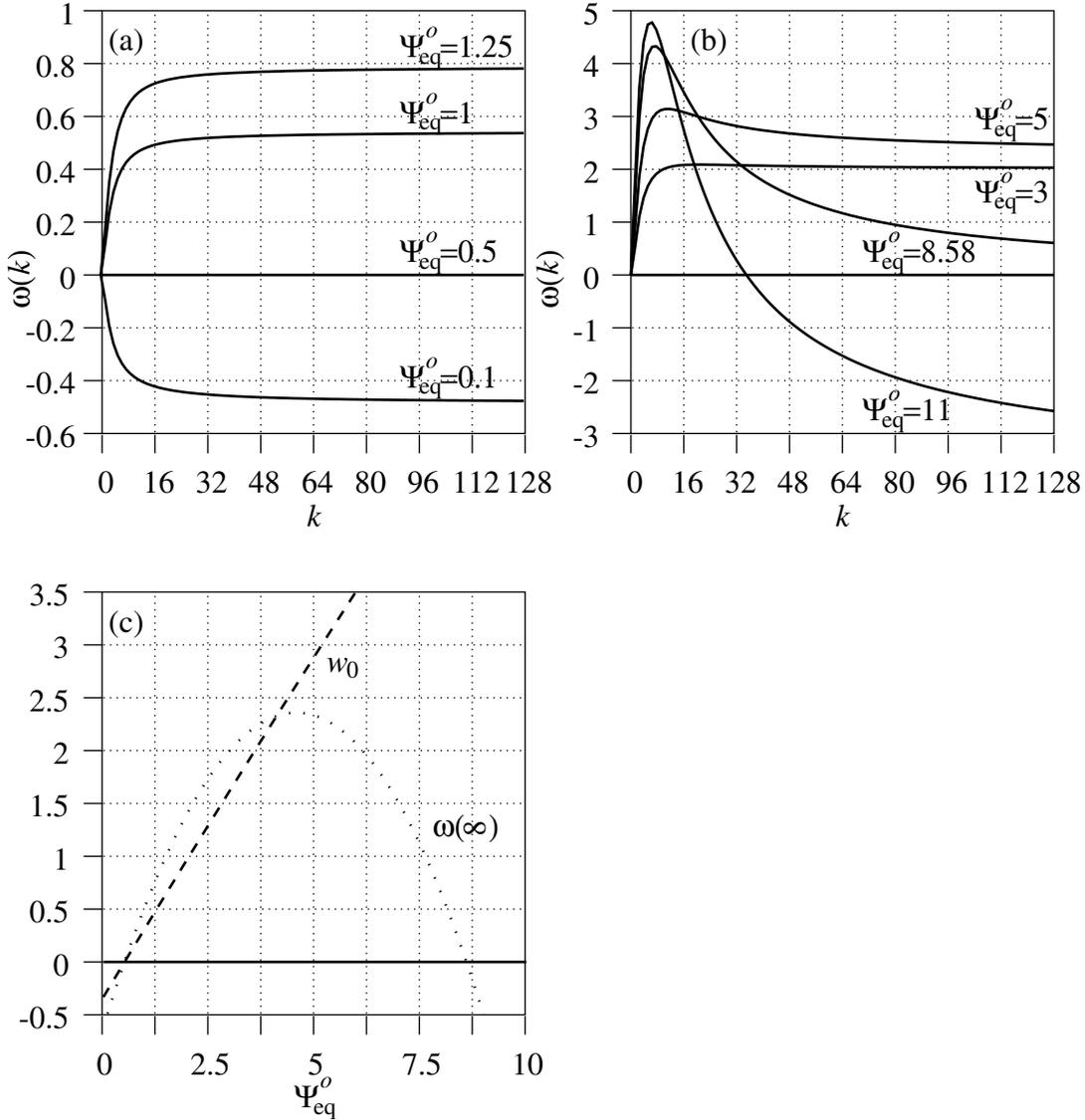


Abbildung 3.15: Dispersionsrelation für zwei Felder mit endlicher Diffusionslänge und nichtlinearen Randbedingungen für $\Gamma = 1$, $D^o = 1$, $D^u = 2$, $\chi^o = 1$, $\chi^u = 10$, $\eta = 1$ und $\Psi_{\text{eq}}^o = 2$, in (a) für kleine Werte von Ψ_{eq}^o und in (b) für große Werte. In (c) ist die Wachstumsgeschwindigkeit w_0 der Grenzfläche (gestrichelt) zusammen mit dem Wert von $\omega(k \rightarrow \infty)$ (gepunktet) gegen Ψ_{eq}^o aufgetragen.

Verhältnis der Diffusionslängen bestimmt. Bewegt sich die Grenzfläche in Richtung der Seite mit der viel kleineren Diffusionslänge $\frac{1}{\chi}$ sind die langwelligen Moden stabil. Die Stabilität der kurzwelligen Störungen hingegen ist im wesentlichen durch das Verhältnis der Diffusionskonstanten bestimmt, wie auch in den anderen Modellen mit zwei Feldern. Bewegt sich die Grenzfläche in das Gebiet mit der viel geringeren Diffusionskonstante hinein, so sind die kurzwelligen Moden instabil. Bei den nichtlinearen Randbedingungen kann das Verhältnis der Diffusionskonstanten, ab dem die kurzwelligen Moden stabil/instabil werden durch Erhöhen der treibenden Kraft, also der Grenzflächengeschwindigkeit, soweit verschoben werden, daß die Moden mit großen k wieder stabil werden.

3.3 Nernst-Plancksches Wachstum

In den bisher diskutierten Modellen wurden immer lineare Transportgleichungen betrachtet. Bei den, beim Porenätzen in Silizium beteiligten Teilchen handelt es sich aber meist um Ladungsträger, die an das elektrische Feld koppeln und deren Transport durch eine Nernst-Planck-Gleichung (2.7) beschrieben wird. In diesem Abschnitt wird der Einfluß dieser Kopplung auf das Wachstum der Grenzfläche diskutiert.

Der Einfachheit halber wird nur eine Teilchensorte vor einem homogenen Ladungshintergrund betrachtet. Dabei kann man zum Beispiel an Elektronen oder Löcher in einem n- beziehungsweise p-dotierten Halbleiter denken, wobei die ionisierten Dotieratome den homogenen Ladungshintergrund darstellen.

3.3.1 Das Modell

Das elektrische Potential V und die, durch die Teilchen erzeugte Ladungsdichte ρ genügen auf dem Halbraum $\mathcal{V} = \{(x, y, z) | h(x, y) \leq z < \infty\}$ den Gleichungen

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} \rho + q e \mu \rho \vec{E} \quad (3.171)$$

$$\vec{\nabla} V = -\vec{E} \quad (3.172)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon} (\rho + \rho_0) \quad (3.173)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (3.174)$$

wobei μ die Beweglichkeit, $D = k_B T \mu = \frac{\mu}{\beta}$ die Diffusionskonstante, ϵ die Dielektrizitätskonstante und \vec{j} die elektrische Stromdichte ist. Gleichung (3.171) ist die Nernst-Planck-Gleichung (2.19) beziehungsweise (2.20), hier in der Ladungsdichte und nicht in der Teilchenkonzentration geschrieben. Damit können positive und negative Ladungsträger zusammen diskutiert werden. Die Hintergrundladung ρ_0 hat das umgekehrte Vorzeichen wie die Ladung der Teilchen $q e$, wobei $q = \pm 1$.

Um die Rechnungen zu vereinfachen, werden dimensionslose Größen benutzt, wobei die folgenden Skalen verwendet werden:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Länge} & \sqrt{\frac{\epsilon}{e\beta|\rho_0|}} \\
 \text{Potential} & \frac{1}{e\beta} \\
 \text{Ladungsdichte} & |\rho_0| \\
 \text{Stromdichte} & D\sqrt{\frac{e\beta|\rho_0|^3}{\epsilon}} \\
 \text{Elektrische Feldstärke} & \sqrt{\frac{|\rho_0|}{e\beta\epsilon}}
 \end{array}$$

Dabei gilt $|\rho_0| = -q\rho_0$. Die dimensionslosen Gleichungen sind dann

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla}\rho &= -\vec{j} + q\rho\vec{E} \\
 \vec{\nabla}V &= -\vec{E} \\
 \vec{\nabla}\cdot\vec{E} &= \rho - q \\
 \vec{\nabla}\cdot\vec{j} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.175}$$

Damit ist der Transport der Teilchen durch *acht* partielle Differentialgleichungen *erster* Ordnung bestimmt. Dies führt zu dem Schluß, daß acht Randbedingungen zu stellen sind. Weit entfernt von der Grenzfläche soll Ladungsneutralität gelten, also

$$\rho\Big|_{z\rightarrow\infty} = q, \tag{3.176}$$

und damit für die Stromdichte und die elektrische Feldstärke

$$\vec{j}\Big|_{z\rightarrow\infty} = J\vec{e}_z \quad \text{und} \quad \vec{E}\Big|_{z\rightarrow\infty} = J\vec{e}_z. \tag{3.177}$$

An der Grenzfläche $\mathcal{G} = \{(x, y, z)|z = h(x, y)\}$ bleiben noch, wie sich später in der Linearisierung zeigen wird, zwei Randbedingungen, da die obigen Randbedingungen nicht völlig unabhängig voneinander sind. Zum einen soll das Potential an der Grenzfläche \mathcal{G} fixiert werden

$$V\Big|_{\mathcal{G}} = 0, \tag{3.178}$$

und zum anderen soll eine endliche Reaktionsrate der Teilchen an der Grenzfläche in Form eines Massenwirkungsgesetzes berücksichtigt werden, also

$$q\vec{n}\cdot\vec{j}\Big|_{\mathcal{G}} = -\Gamma\left(q\rho\Big|_{\mathcal{G}} - \eta\right), \tag{3.179}$$

wobei η die Gleichgewichtskonzentration der Teilchen an der Grenzfläche parametrisiert und Γ die Reaktionsrate. Die Oberflächenspannung wird hier vernachlässigt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist wie in Gl. (3.3) proportional zur Stromdichte, wobei hier die Stromabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors vernachlässigt werden soll. Beim porösen Silizium ist die elektrische Stromrichtung entscheidend und mit ihr gilt

$$\partial_t h = -F \left(\begin{array}{c} -\vec{\nabla} h \\ 1 \end{array} \right) \cdot \vec{j} \Big|_G. \quad (3.180)$$

3.3.2 Verbindung zu den Spielmodellen

Die Gleichungen (3.175) lassen sich auf eine Helmholtzgleichung zurückführen, wenn die Ladungsdichteschwankungen verschwindend klein sind, also im Falle $\rho \approx q$. Damit ist dann auch $\vec{E} \approx J \vec{e}_z$. Entwickelt man Gl. (3.175) in niedrigster Ordnung in den Abweichungen $\delta\rho = \rho - q$ und $\delta\vec{E} = \vec{E} - J \vec{e}_z$ so erhält man

$$\Delta\delta\rho - \delta\rho - qJ\partial_z\delta\rho = 0. \quad (3.181)$$

Für das elektrische Feld und die Stromdichte gelten dann

$$\vec{\nabla} \cdot \delta\vec{E} = -\Delta\delta V = \delta\rho \quad \text{und} \quad \delta\vec{j} = -\vec{\nabla}\delta\rho + \delta\vec{E} + qJ\delta\rho. \quad (3.182)$$

Für verschwindende Stromdichten $|J| \ll 1$ reduziert sich die Gleichung zu einer Helmholtzgleichung für die Ladungsdichte $\delta\rho$

$$\Delta\delta\rho - \delta\rho = 0, \quad (3.183)$$

wobei die Diffusionslänge durch die Längenskala $\sqrt{\frac{\epsilon}{-q\rho_0\beta}}$ gegeben ist. Die Stromdichte ist aber nicht, wie bei dem Modell aus Abschnitt 3.2.3, durch den Ladungsdichtegradienten gegeben. Der Driftterm ist nur zu vernachlässigen, wenn $\delta\vec{E}$ sehr klein ist, also wenn, wie an den dimensionsbehafteten Gleichungen zu sehen, $\beta \ll 1$ oder $|q| \ll 1$ ist. Ist dies nicht der Fall, so gehorcht das Ladungsdichtefeld zwar der gleichen partiellen Differentialgleichung wie das Feld in Abschnitt 3.2.3, aber mit anderen Randbedingungen, da zur Berechnung der Stromdichte das elektrische Feld benötigt wird. Durch den Grenzübergang $\Gamma \rightarrow \infty$, also für Dirichletsche Randbedingungen, verschwindet zwar die Stromdichte aus den Randbedingungen für $\delta\rho$, wird aber für die Wachstumsgeschwindigkeit der Grenzfläche weiterhin benötigt.

Im stromlosen Fall läßt sich aus Gl. (3.175) die Gleichung für ein abgeschirmtes Feld herleiten. Für $\vec{j} = 0$ gilt $\vec{\nabla}\rho = -q\vec{\nabla}V$ was sich unter der Annahme der Ladungsneutralität für $z \rightarrow \infty$ zu

$$\rho = q e^{-qV} \quad (3.184)$$

integrieren läßt. Dabei wurde die Eichung des elektrostatischen Potentials V so gewählt, daß es weit weg von der Grenzfläche verschwindet. Für kleine Potentialschwankungen kann man die Exponentialfunktion entwickeln und erhält nach Einsetzen in die Poissongleichung für das elektrostatische Potential

$$\Delta V - V = 0. \quad (3.185)$$

Da dies aber nur für $\vec{j} = 0$ gilt, müßte, um Grenzflächenwachstum zu bekommen, an diesem Punkt erst eine Störungsentwicklung in der Stromdichte einsetzen.

Die Drift- und Diffusionsgleichungen (3.175) lassen sich also nur unter sehr starken Annahmen auf die Spielmodelle in Abschnitt 3.2 zurückführen. Dennoch zeigen diese übervereinfachten Modelle wie sich bestimmte Modelleigenschaften, zum Beispiel Randbedingungen oder Längenskalen, auf die Stabilität der Grenzfläche auswirken, was sich zum Teil auch auf komplexere Modelle übertragen läßt.

3.3.3 Die stationäre Lösung

Die Gleichungen und deren Lösung

Für eine glatte Grenzfläche $h(x, y) = 0$ reduzieren sich die Transportgleichungen (3.175) zu drei gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung, da dann $\vec{j}_0 = J$ gelten muß

$$\begin{aligned} \partial_z E_0 &= \rho_0 - q \\ \partial_z \rho_0 &= -J + q \rho_0 \\ \partial_z V_0 &= -E_0. \end{aligned} \quad (3.186)$$

Die Randbedingungen sind $J = -q \Gamma(\rho_0(0) - \eta)$, was durch die Wahl von J direkt $\rho_0(0)$ festlegt, und $\rho_0(z \rightarrow \infty) = q$. Die Randbedingung $V_0(0) = 0$ fixiert nur die Eichung des Potentials, das durch die Integration von $E_0(z)$ nach z gegeben ist. Die ersten beiden Gleichungen lassen sich zu einer Gleichung zweiten Grades in E_0 zusammenfassen

$$\partial_z^2 E_0 = -J + q(q + \partial_z E_0) E_0. \quad (3.187)$$

An Gl. (3.186) erkennt man, daß die Randbedingung $\rho_0 = q$ und $E_0 = J$ einen Fixpunkt des Gleichungssystems darstellt. Linearisiert man um diesen durch $\rho_0 = q + \delta\rho_0$ und $E_0 = J + \delta E_0$ so erhält man ein lineares Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \partial_z \delta E_0 &= \delta \rho_0 \\ \partial_z \delta \rho_0 &= q J \delta \rho_0 + \delta E_0, \end{aligned} \quad (3.188)$$

das eine instabile und eine stabile Richtung hat, nämlich

$$\left(\begin{array}{c} -qJ + \sqrt{J^2 + 4} \\ 2 \end{array} \right) \text{ mit Eigenwert } \frac{1}{2} \left(qJ + \sqrt{J^2 + 4} \right) \quad (3.189)$$

$$\text{und } \left(\begin{array}{c} -qJ - \sqrt{J^2 + 4} \\ 2 \end{array} \right) \text{ mit Eigenwert } \frac{1}{2} \left(qJ - \sqrt{J^2 + 4} \right). \quad (3.190)$$

Damit kann man an der Grenzfläche \mathcal{G}_0 noch die Ladungsdichte durch die Randbedingung $J = -q\Gamma(\rho_0(0) - \eta)$ festlegen, wie oben erwähnt.

Um eine Lösung des Gleichungssystems (3.186) beziehungsweise der Gleichung (3.187) zu finden nimmt man an, daß sich die Ableitung $\partial z E_0 = \rho_0 - q$ als Funktion der Feldstärke E_0 ausdrücken läßt. Dann kann man den Grad der Differentialgleichung (3.187) um eins reduzieren und erhält eine Gleichung erster Ordnung für $\delta\rho(E_0)$

$$(\rho_0 - q) \partial_{E_0} \rho_0 = -J + q \rho_0 E_0. \quad (3.191)$$

Die Randbedingungen $E_0 = J$ und $\rho_0(J) = q$ stellen eine Singularität der Differentialgleichung dar, was auch in deren Richtungsfeld deutlich wird. In Abb. 3.16 ist das Richtungsfeld für $q = \pm 1$ und $J = 0$ und $J = 1$ dargestellt, zusammen mit den Lösungstrajektorien, die die Singularität treffen. Durch die Invertierung von $z(E_0)$ in

$$z(E_0) = \int_{E_0(0)}^{E_0(z)} \frac{dE_0}{\rho_0(E_0) - q} \quad (3.192)$$

erhält man $E_0(z)$ und damit auch $\rho_0(z)$. Da die Grenzfläche \mathcal{G} den unteren Rand des Gebietes \mathcal{V} darstellt, auf dem die Felder definiert sind, gilt $z(E_0) \geq 0$ und somit folgt, daß dE_0 und $\rho_0 - q$ das selbe Vorzeichen haben müssen. Demnach sind die durchgezogenen Linien in Abb. 3.16 die richtigen Lösungen. Die gestrichelten Linien entsprechen Lösungen für den Fall, daß die Grenzfläche \mathcal{G} den oberen Rand des Gebietes \mathcal{V} darstellt und $z(E_0) \leq 0$.

Analytische Lösung für $J = 0$

In dem Spezialfall $J = 0$ lassen sich sowohl Gl. (3.186) als auch (3.191) analytisch lösen. Mit der Eichung $V(z \rightarrow \infty) = 0$ folgt aus (3.186) für die Ladungsdichte $\rho_0 = q e^{-qV_0}$ und somit für das Potential

$$\partial_z^2 V_0 = q (1 - e^{-qV_0}). \quad (3.193)$$

Diese Gleichung ist von der Form $y'' = f(y)$ mit stetigem $f(y)$, womit sie sich nach [62, A.23.1] durch Umformung in

$$\partial_z (\partial_z V_0)^2 = 2 V_0 q (1 - e^{-qV_0}) \quad (3.194)$$

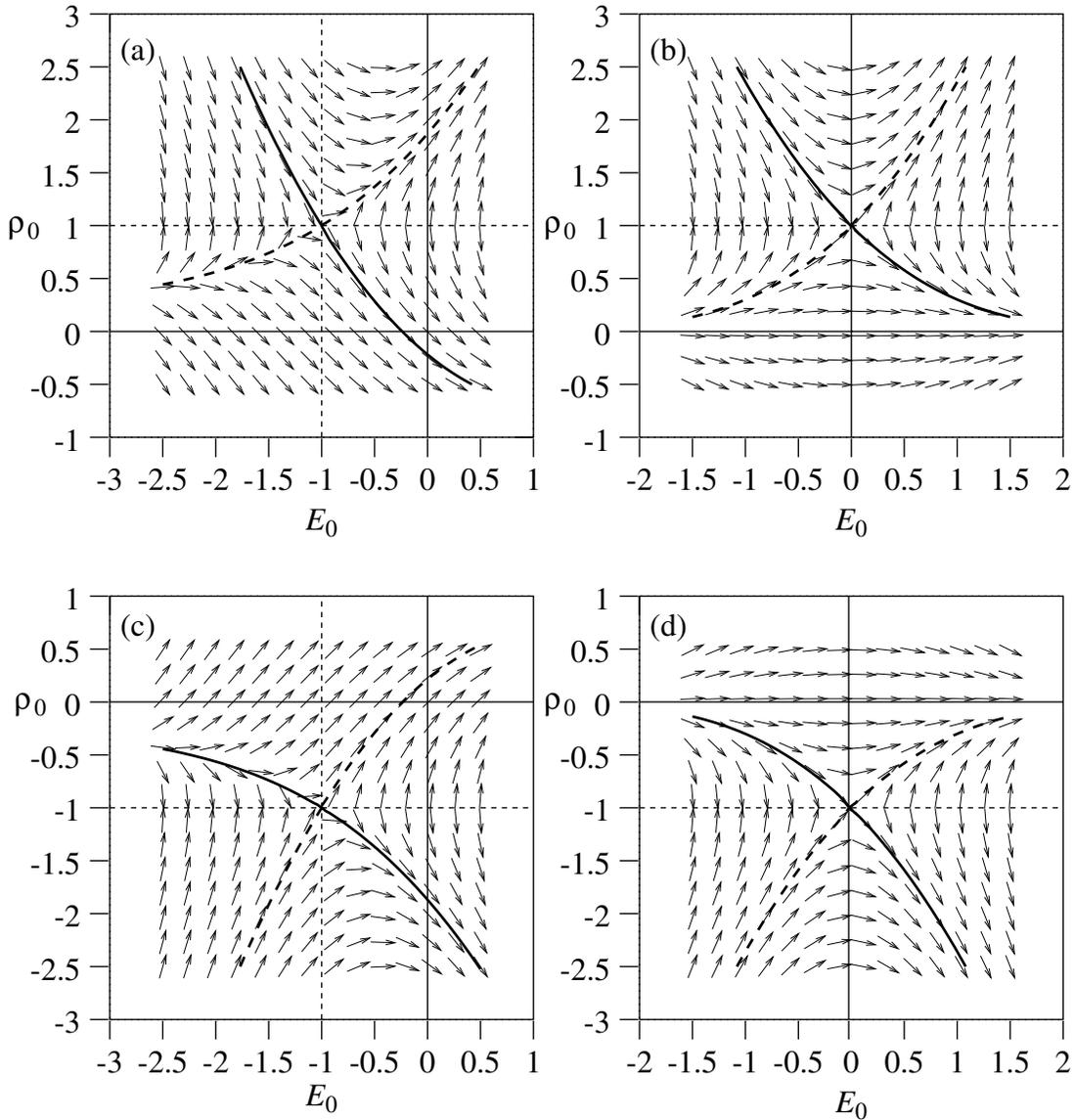


Abbildung 3.16: Das Richtungsfeld der Differentialgleichung (3.191). In (a) und (b) ist $q = 1$, während in (c) und (d) $q = -1$. Bei den linken Abbildung ist $J = -1$, während rechts $J = 0$ ist. Die dicken durchgezogenen Linien sind die Lösungstrajektorien. Ist die Grenzfläche der obere Rand des Gebietes so sind die gestrichelten Linien die Lösungen. Dünn gestrichelt sind vertikal die Linien $E_0 = J$ und horizontal die Linie $\rho_0 = q$ eingezeichnet.

integrieren läßt. Damit erhält man $\partial_z V_0$ als Funktion von V_0 ,

$$\partial_z V_0(V_0) = -\operatorname{sgn} V_0 \sqrt{2(qV_0 + e^{-qV_0} - 1)}. \quad (3.195)$$

Das Potential, und damit auch das elektrische Feld und die Ladungsdichte, erhält man durch Invertieren von

$$z(V_0) = \int_0^{V_0} \frac{dV_0}{\partial_z V_0(V_0)}. \quad (3.196)$$

Ein anderer Weg zu einer analytischen Lösung für die glatte Grenzfläche im Fall $J = 0$ ist die Integration der Differentialgleichung (3.191), die in diesem Fall exakt ist. Man erhält

$$\rho_0 - q - q \ln \frac{\rho_0}{q} = \frac{1}{2}(E_0^2 - J^2). \quad (3.197)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist durch die Lambertsche W -Funktion gegeben,⁴

$$\rho_0(E_0) = -q W(-e^{-1 - \frac{1}{2q} E_0^2}), \quad (3.198)$$

und die Felder als Funktion des Ortes erhält man durch Invertieren von Gl. (3.192).

In Abb. 3.17(a) und (b) sind Lösungen der Differentialgleichungen (3.186) für den Fall $q = 1$ und $J = 0$ dargestellt. Das elektrostatische Potential V_0 ist auf $V_0(0) = 0$ geeicht. Je nach der Wahl von η gibt es für $\eta < 1$ eine Verarmung an Ladungsträgern an der Grenzfläche mit $V_0(\infty) < 0$, siehe 3.17(a), oder eine Anhäufung mit $V_0(\infty) > 0$, wie in 3.17(b) der Fall. Zum Vergleich sind in 3.17(c) und (d) Lösungen für endliche Stromdichte $J = -0,25$ gezeigt. Da $q\rho_0$ nie negativ werden kann, was einer negativen Ladungsträgerdichte entspräche, gibt es für den Fall, daß $E_0(0) > 0$ und $J < 0$ eine Obergrenze für $E_0(0)$, die auch aus Abb. 3.16(a) ersichtlich ist.

Näherungslösungen

Wie durch Abb. 3.17(a) nahegelegt, wird für verschwindende Stromdichten $|J| \ll 1$ und große Verarmungszonen, das heißt für $|\rho_0(0)| \ll 1$, der Übergang zwischen dem Bereich in dem $E_0 \approx J$ und $\rho_0 \approx q$ und der Verarmungszone mit $|\rho_0| \ll 1$ als scharfe Grenze idealisiert und die Lösung von (3.186) durch

$$\begin{aligned} \rho_0(z) &= \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq z \leq d \\ q & \text{für } d \leq z \end{cases} \\ E_0(z) &= \begin{cases} q(d - z) & \text{für } 0 \leq z \leq d \\ 0 & \text{für } d \leq z \end{cases} \end{aligned} \quad (3.199)$$

⁴Die Funktionalgleichung der Lambertschen W -Funktion ist $W(x)e^{W(x)} = x$. Mit $W(\cdot)$ ist hier der Hauptast, also die reelle Lösung gemeint.

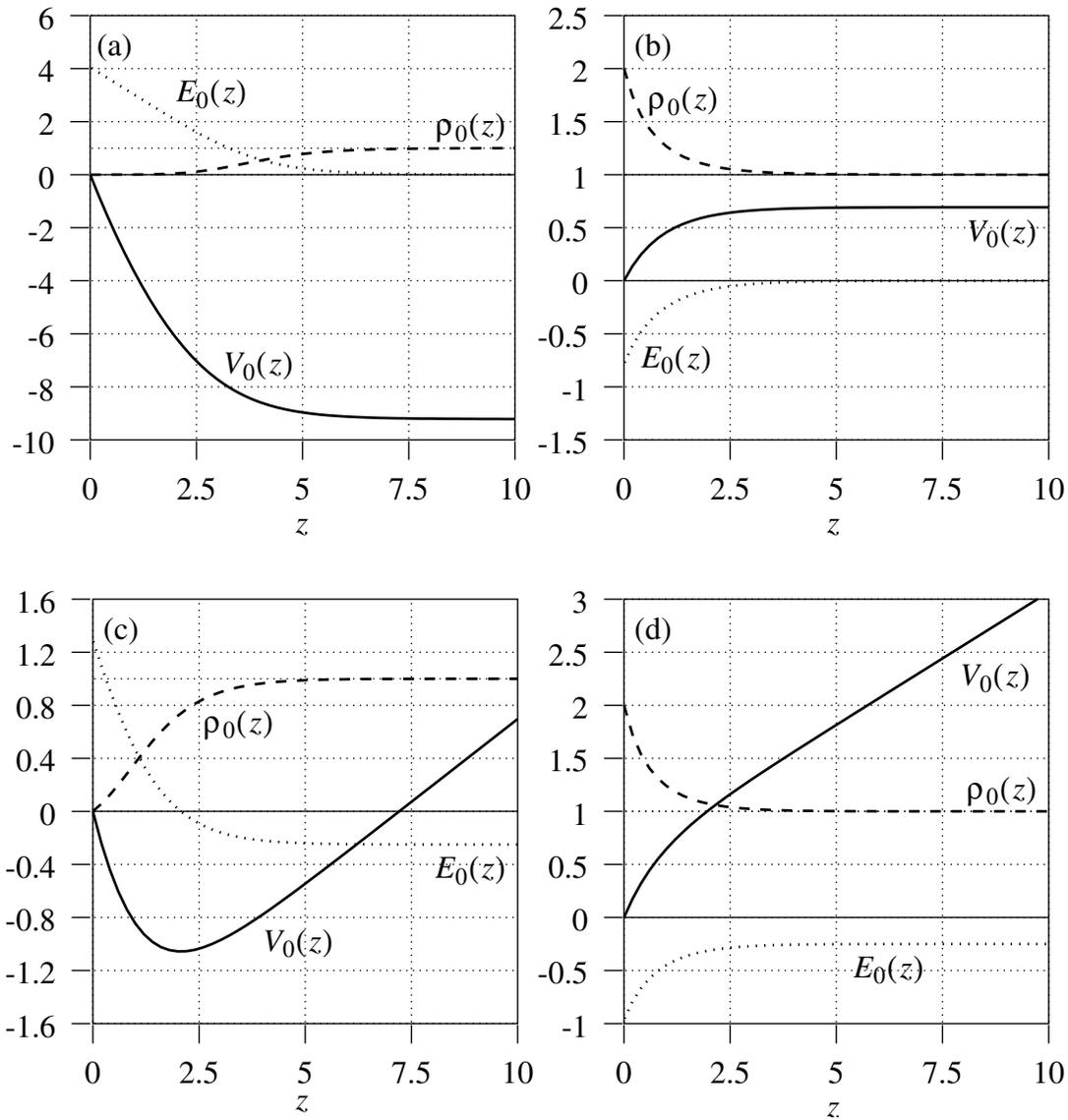


Abbildung 3.17: Lösungen von Gl. (3.186) für $q = 1$ und $J = 0$ in (a) und (b), beziehungsweise $J = -0,25$ in (c) und (d). Das Potential $V_0(z)$ ist als durchgezogene Linie, $E_0(z)$ als gepunktete Linie und die Ladungsdichte $\rho_0(z)$ als gestrichelte Linie eingezeichnet. In (a) ist $\eta < 1$ und folglich eine Verarmungszone sichtbar, während in (b) $\eta > 1$ ist und somit eine Ansammlung von Ladungen an der Grenzfläche erkennbar ist. Abbildung (c) und (d) entsprechen qualitativ (a) beziehungsweise (b) nur mit eingeschaltetem Strom.

approximiert. Diese Näherung wird in der Halbleiterliteratur oft bei der Beschreibung von Schottky-Kontakten verwendet [55, 126, 118, 117]. In jedem der Bereiche ist sie Lösung von Gl. (3.186) und genügt den Randbedingungen an der Grenzfläche für $\eta = 0$. Allerdings ist diese Näherungslösung bei $z = d$ unstetig.

Im anderen Extrem, also für sehr kleine Raumladungszonen, weicht die Lösung von Gl. (3.186) nur wenig von der Randbedingung $E_0 = J$ und $\rho_0 = q$ ab. Somit kann man die Korrekturen in linearer Ordnung in der Abweichung von $E_0 = J$ und $\rho_0 = q$ berechnen, was auf Gl. (3.188) mit der Randbedingung $\delta E_0(z \rightarrow \infty) = 0$ und $\delta \rho_0(z \rightarrow \infty) = 0$ führt. Die Lösung ist somit durch die stabile Richtung (3.190) bestimmt, also

$$\begin{pmatrix} E_0(z) \\ \rho_0(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J \\ q \end{pmatrix} + \frac{\eta - \frac{J}{q\Gamma} - q}{2} \begin{pmatrix} -qJ - \sqrt{J^2 + 4} \\ 2 \end{pmatrix} e^{\frac{1}{2}(qJ - \sqrt{J^2 + 4})z}. \quad (3.200)$$

Die Stromdichte J kann in dieser Näherung beliebig sein. Entscheidend ist nur, daß sich an der Grenzfläche keine Raumladungszone aufbaut.

Damit stehen für die Lösung für die glatte Grenzfläche zwei analytische Näherungslösungen zur Verfügung, die als Ausgangspunkt für lineare Stabilitätsanalysen dienen können.

3.3.4 Zur Linearisierung

Das linearisierte Gleichungssystem

Hat man eine Lösung $E_0(z)$, $V_0(z)$ und $\rho_0(z)$ für die glatte Grenzfläche gefunden, so erhält man für die erste Ordnung in der Störung der Grenzfläche δh nach Fouriertransformation bezüglich (x, y) das lineare Differentialgleichungssystem

$$\partial_z \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} qE_0(z) & 0 & q\rho_0(z) & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & -k^2 & 0 & 0 \\ -k^2 & -q\rho_0(z) & k^2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix}, \quad (3.201)$$

mit den Randbedingungen

$$j_{hz} \Big|_{\mathcal{G}_0} = -\Gamma (\rho_h + \delta h \partial_z \rho_0) \Big|_{\mathcal{G}_0} \quad \text{und} \quad V_h \Big|_{\mathcal{G}_0} = \delta h E_0 \Big|_{\mathcal{G}_0} \quad (3.202)$$

an der Grenzfläche. Wegen der Ladungserhaltung ist wieder $\partial_z j_{0z} = 0$, wie beim einfachen Laplaceschen Wachstum. Für große z müssen alle Felder gegen null gehen, also

$$\rho_h \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad V_h \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad j_{hz} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{und} \quad E_{hz} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.203)$$

Zu beachten ist, daß die Einträge in der Matrix in Gl. (3.201) keine Konstanten sind. Bei den bisher diskutierten Modellen waren die zugrundeliegenden Transportgleichungen linear, weshalb die Lösung für die glatte Grenzfläche immer nur in den Randbedingungen eingegangen ist. Nichtlineare Transportgleichungen führen aber immer auf nichtkonstante Koeffizienten in den linearisierten Gleichungen.

Die Matrix läßt sich für alle Werte von z diagonalisieren, wobei die Eigenwerte und Eigenvektoren über $E_0(z)$ und $\rho_0(z)$ vom Ort abhängen können. Zwei der Eigenwerte EW_1 und EW_3 sind positiv und zwei sind negativ,

$$\begin{aligned} EW_1 &= k & EW_2 &= -k \\ EW_3 &= \frac{1}{2} \left(q E_0(z) + \sqrt{q^2 E_0(z)^2 + 4k^2 + 4q\rho_0(z)} \right) \\ EW_4 &= \frac{1}{2} \left(q E_0(z) - \sqrt{q^2 E_0(z)^2 + 4k^2 + 4q\rho_0(z)} \right), \end{aligned} \quad (3.204)$$

und die zugehörigen Eigenvektoren sind

$$\begin{aligned} EV_1 &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ k \\ q\rho_0(z)k \end{pmatrix} & EV_2 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ k \\ q\rho_0(z)k \end{pmatrix} \\ EV_3 &= \begin{pmatrix} q(E_0(z)k^2 + EW_3\rho_0(z)) \\ EW_4 \\ q\rho_0(z) + k^2 \\ EW_4 q E_0(z) k^2 \end{pmatrix} \\ EV_4 &= \begin{pmatrix} q(E_0(z)k^2 + EW_4\rho_0(z)) \\ EW_3 \\ q\rho_0(z) + k^2 \\ EW_3 q E_0(z) k^2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.205)$$

Für große Abstände von der Grenzfläche werden die Matrixeinträge aber konstant, da $E_0(z \rightarrow \infty) = J$ und $\rho_0(z \rightarrow \infty) = q$. Die Lösung des linearen Gleichungssystems (3.201) ist also eine Linearkombination der beiden Fundamentallösungen, die für große z zu den stabilen Eigenvektoren der Matrix für $E_0 = J$ und $\rho_0 = q$ werden. Die verbleibenden Koeffizienten werden dann aus den Randbedingungen (3.202) an der Grenzfläche bestimmt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Perturbation δh erhält man aus Gl. (3.180). Da die Stromdichte bei der glatten Grenzfläche \mathcal{G}_0 unabhängig von z ist, gilt

$$\partial_t \delta h = -F j_{hz} \Big|_{z=0} \quad (3.206)$$

Aus den vier Gleichungen erster Ordnung (3.201) lassen sich, für $k \neq 0$ und $k < \infty$, zwei Gleichungen zweiter Ordnung in j_{hz} und V_h machen

$$\begin{aligned} \partial_z^2 j_{hz} - q E_0 \partial_z j_{hz} - k^2 j_{hz} &= q k^2 J V_h \\ \partial_z^2 V_h - (q \rho_0 + k^2) V_h &= \frac{1}{k^2} j_{hz}. \end{aligned} \quad (3.207)$$

Aus den Randbedingungen (3.202) und den Gleichungen für die glatte Grenzfläche (3.186) bekommt man die zugehörigen Randbedingungen an der Grenzfläche

$$j_{hz} \Big|_{\mathcal{G}_0} = \Gamma \left(\frac{1}{k^2} \partial_z j_{hz} + J \delta h \right) \quad \text{und} \quad V_h \Big|_{\mathcal{G}_0} = \delta h E_0 \Big|_{\mathcal{G}_0}. \quad (3.208)$$

Für $z \rightarrow \infty$ müssen die Felder j_{hz} und V_h sowie deren erste Ableitungen verschwinden.

Lösung für $J = 0$

Für $J = 0$ entkoppeln die beiden Felder sowohl in der Differentialgleichung (3.207) als auch in den Randbedingungen (3.208). Bei der Gleichung für j_{hz} handelt es sich dann um eine lineare homogene Differentialgleichung mit Dirichletschen Randbedingungen an beiden Enden, die eindeutig durch $j_{hz}(z) = 0$ gelöst wird. Aus Gl. (3.206) folgt dann direkt, daß für $J = 0$ die Dispersionsrelation verschwindet, also

$$\omega(k) = 0 \quad \text{für} \quad J = 0. \quad (3.209)$$

Der Fall $J = 0$ ist aber der einzige, in dem die Lösung für die glatte Grenzfläche analytisch zugänglich ist. Um dennoch analytische Aussagen über die Stabilität der Grenzfläche zu machen, kann man das linearisierte Gleichungssystem in den Grenzfällen $k \rightarrow 0$ und $k \rightarrow \infty$ betrachten, Näherungslösungen für die glatte Grenzfläche suchen, für die das linearisierte Gleichungssystem lösbar wird oder eine Störungsentwicklung um $\delta h = 0$ und $J = 0$ machen.

Asymptotische Betrachtung für $k \rightarrow 0$ und $k \rightarrow \infty$

Die Matrix des linearen Gleichungssystems (3.201) läßt sich als Potenzreihe von Matrizen $\sum_{\ell=0}^{\infty} k^\ell \mathcal{M}_\ell$ schreiben. Damit ist man versucht, die Lösung des Gleichungssystems nach [62, A.12] in einer asymptotischen Reihe in k beziehungsweise $\frac{1}{k}$ zu entwickeln. Woran die scheitert wird im folgenden erläutert.

Für $k = 0$ hat das lineare Gleichungssystem die Gestalt

$$\partial_z \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q E_0(z) & 0 & q \rho_0(z) & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix}. \quad (3.210)$$

Die Matrix ist aber, im Gegensatz zu der in Gl. (3.201), nicht mehr diagonalisierbar, sondern kann nur zu einer Jordanmatrix gemacht werden. Für $k \rightarrow 0$ sind die Eigenvektoren EV_1 und EV_2 aus Gl. (3.205) nicht mehr linear unabhängig. Der Grund dafür ist, daß der Entwicklungsparameter k^2 in Gl. (3.207) die höchste Ableitung von V_h multipliziert. Damit ist aber eine asymptotische Entwicklung der Lösung für $k \rightarrow 0$ nicht möglich. Aus der vierten Zeile des obigen Gleichungssystems $\partial_z j_{hz} = 0$ folgt mit der Forderung, daß die Felder bei $z \rightarrow \infty$ verschwinden müssen direkt $j_{hz} = 0$ und damit bei $k = 0$

$$\omega(0) = 0. \tag{3.211}$$

Für die verbleibenden Felder erhält man das reduzierte Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \partial_z \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ E_{hz}(z) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} q E_0(z) & q \rho_0(z) \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ E_{hz}(z) \end{pmatrix}, \\ V_h(z) &= E_0(0) \delta h(k=0) - \int_0^z dz' E_{hz}(z') \end{aligned} \tag{3.212}$$

mit den Randbedingungen

$$0 = -\Gamma (\rho_h + \delta h \partial_z \rho_0) \Big|_{\mathcal{G}_0} \quad \text{und} \quad \rho_h(z), E_{hz}(z) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad z \rightarrow \infty. \tag{3.213}$$

Da die Matrix des reduzierten Systems wieder diagonalisierbar ist und einen positiven und einen negativen Eigenwert $\frac{1}{2} (q E_0(z) \pm \sqrt{q^2 E_0^2(z) + 4 q \rho_0(z)})$ hat, ist das Randwertproblem eindeutig lösbar, wenn auch die Lösung für die Stabilitätsanalyse nicht von Interesse ist.

Im Grenzfall $k \rightarrow \infty$ betrachtet man in der Matrix aus Gl. (3.201) nur die Einträge der Ordnung k^2 und erhält

$$\partial_z \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k^2 & 0 & 0 \\ -k^2 & -q \rho_0(z) k^2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_h(z) \\ V_h(z) \\ E_{hz}(z) \\ j_{hz}(z) \end{pmatrix}. \tag{3.214}$$

Die Matrix hat null als einzigen Eigenwert und ist nicht diagonalisierbar. Da es keine exponentiell fallenden Lösungen gibt, ist die einzige Lösung, die die Randbedingung bei $z \rightarrow \infty$ erfüllt die triviale Lösung, welche aber die Randbedingung bei $z = 0$ nicht erfüllt.

Der Grund hierfür ist, daß der kleine Parameter $\frac{1}{k}$ die höchste Ableitung in dem Differentialgleichungssystem (3.201) beziehungsweise (3.207) multipliziert und sich somit beim Grenzübergang $k \rightarrow \infty$ die Ordnung reduziert. Damit ist das Gleichungssystem überbestimmt.⁵

⁵Man stößt auf das gleiche Problem bei der Lösung des Randwertproblems $\frac{dy}{dx^2}(x) = k^2 y(x)$ mit den Randbedingungen $y(0) = 1$ und $y(1) = 0$ für $k \rightarrow \infty$.

Verschwindende Verarmungszone

Schwierigkeiten beim Lösen des linearisierten Gleichungssystems (3.201) bereitet vor allem die Tatsache, daß die Koeffizienten von z abhängen. Falls aber die Volumenbedingung $j_0 = J$ und $\rho_0 = q$ die Randbedingung $j_0(0) = -q\Gamma(\rho_0(0) - \eta)$ an der Grenzfläche erfüllen, ist die Lösung für die glatte Grenzfläche eine Konstante und Gl. (3.201) ein lineares Gleichungssystem mit konstanten Koeffizienten $\rho_0(z) = q$ und $E_0(z) = J$. Dessen Lösung ist dann eine Linearkombination aus den beiden Eigenvektoren mit negativem Eigenwert aus Gl. (3.205), EV_2 und EV_4 , wobei die Koeffizienten aus den Randbedingungen (3.202) zu bestimmen sind. Letztlich handelt es sich dabei um die Linearisierung der in Abschnitt 3.3.2 hergeleiteten vereinfachten Gleichungen. Die Dispersionsrelation ist

$$\omega(k) = -\frac{F J k \Gamma (2 J k^2 + J - q \sqrt{J^2 + 4 k^2 + 4})}{J (J k^2 q + 2 \Gamma k^2 + \Gamma - k) + (J k^2 - \Gamma q - k q) \sqrt{J^2 + 4 k^2 + 4}}. \quad (3.215)$$

Für kleine Wellenzahlen ist die Dispersionsrelation linear in k

$$\omega(k) = -F J k + F J \frac{J + q \sqrt{J^2 + 4}}{\Gamma (-J + q \sqrt{J^2 + 4})} k^2 + \mathcal{O}(k^3) \quad (3.216)$$

und geht gegen eine Konstante für $k \rightarrow \infty$

$$\omega(k) = -F \Gamma J + \frac{F}{2} \Gamma J (q J + 2 \Gamma) \frac{1}{k} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k^2}\right). \quad (3.217)$$

Die Dispersionsrelation hat demnach für große und kleine k das selbe Vorzeichen und keine Nullstellen. Für $qJ = -2\Gamma$ wechselt der Term in $\frac{1}{k}$ aus der obigen Gleichung sein Vorzeichen, was bedeutet, daß die Dispersionsrelation für $qJ > -2\Gamma$ ein Extremum hat, also ein Maximum für $q = 1$ und ein Minimum für $q = -1$. Für die, für elektrochemisches Ätzen von Silizium relevante Stromrichtung $J < 0$ ist die Grenzfläche immer instabil. In Abb. 3.18 ist die Dispersionsrelation für (a) positive und (b) negative Ladungsträger für verschiedene Werte von J dargestellt. Die Kurven erinnern an die Dispersionsrelationen beim Laplaceschen Wachstum mit mehreren Feldern und endlicher Diffusionslänge aus Abschnitt 3.2.4 und 3.2.5, was die Verwandtschaft der Modelle hervorhebt.

In der hier verwendeten Lösung für die glatte Grenzfläche ist die Ladungsdichte und die elektrische Feldstärke konstant. Für kleine Abweichungen von der Neutralität nahe der Grenzfläche kann man Gl. (3.200) als Näherungslösung für die glatte Grenzfläche einsetzen. Aber obwohl die z -Abhängigkeit von $\rho_0(z)$ und $E_0(z)$ relativ einfach ist, lassen sich damit die linearisierten Gleichungen (3.201) nicht mehr analytisch lösen.

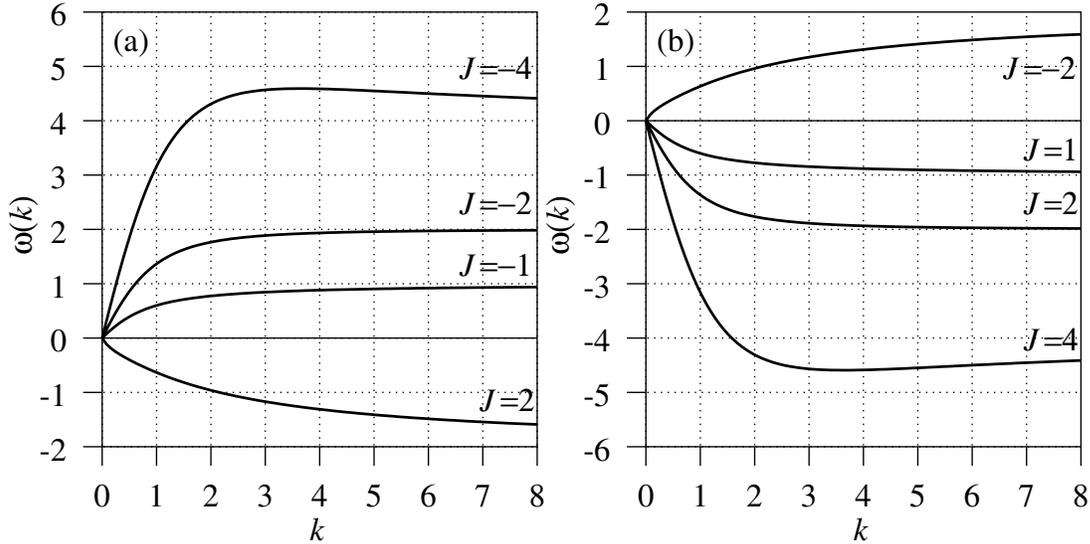


Abbildung 3.18: **Dispersionsrelation für $E_0(z) = J$ und $\rho_0(z) = q$ für verschiedene Werte von J und für (a) positive und (b) negative Ladungsträger.**

3.3.5 Linearisierung um $\delta h = 0$ und $J = 0$

Interessanter als der Fall ohne Verarmungszone ist eine Grenzfläche mit großer Verarmungszone, da einerseits dies beim n-dotierten Silizium in Flußsäure der Fall ist und andererseits die Auswirkung der Verarmungszonenbreite auf die Stabilität der Grenzfläche interessiert. Für breite Verarmungszonen kann man im stromlosen Fall die Lösung der glatten Grenzfläche durch Gl. (3.199) approximieren. Da aber, wie oben gezeigt, die Dispersionsrelation für $J = 0$ verschwindet, wird hier eine Störungsentwicklung in $\delta h(k)$ und J gleichzeitig durchgeführt und die Terme bis zur Ordnung $J \delta h$ mitgenommen, also

$$\Psi = \Psi_{00} + \Psi_{J0} + \Psi_{0h} + \Psi_{Jh} + \dots, \quad (3.218)$$

wobei Ψ die Stromdichte, die Ladungsdichte, die Feldstärke oder das Potential ist. Einsetzen der Entwicklung in Gl. (3.175) und sortieren nach Potenzen von δh und J führt auf die Gleichungen in den entsprechenden Ordnungen.

Kleine Stromdichte bei glatter Grenzfläche

Die erste Korrektur zur Lösung (3.199) für endliche J genügt dem Gleichungssystem

$$\partial_z \begin{pmatrix} \rho_{J0}(z) \\ V_{J0}(z) \\ E_{J0z}(z) \\ j_{J0z}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q E_{00}(z) & 0 & q \rho_{00}(z) & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{J0}(z) \\ V_{J0}(z) \\ E_{hJ0}(z) \\ j_{J0z}(z) \end{pmatrix} \quad (3.219)$$

mit den Randbedingungen

$$V_{J_0}\Big|_{\mathcal{G}_0} = 0 \quad \text{und} \quad j_{J_0z}\Big|_{\mathcal{G}_0} = -\Gamma \rho_{J_0}\Big|_{\mathcal{G}_0} \quad (3.220)$$

an der Grenzfläche. Die Stromdichte J tritt in der Randbedingung für $z \rightarrow \infty$ in Erscheinung

$$E_{J_0z}(z), j_{J_0z}(z) \rightarrow J \quad \text{und} \quad \rho_{J_0}(z) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad z \rightarrow \infty. \quad (3.221)$$

Außerhalb der Verarmungszone, also für $z > d$, gilt $\rho_{00} = q$ und $E_{00} = 0$. Das Differentialgleichungssystem (3.219) reduziert sich folglich auf

$$\begin{aligned} \partial_z \rho_{J_0} &= E_{J_0z} - j_{J_0z}, & \partial_z V_{J_0} &= -E_{J_0z}, \\ \partial_z E_{J_0z} &= \rho_{J_0} \quad \text{und} \quad \partial_z j_{J_0z} &= 0. \end{aligned} \quad (3.222)$$

Die Lösung ist sofort ersichtlich

$$j_{J_0z}(z) = E_{J_0z}(z) = J, \quad V_{J_0}(z) = -J(z-d) + V_{J_0}(d) \quad \text{und} \quad \rho_{J_0}(z) = 0, \quad (3.223)$$

wobei der Wert $V_{J_0}(d)$ des Potentials an der Stelle $z = d$ über die Eichung bei $z = 0$ festgelegt wird.

Innerhalb der Verarmungszone ist $\rho_{00} = 0$ und die Feldstärke ist proportional zu $z - d$. Die Differentialgleichungen (3.219) haben dann die Form

$$\begin{aligned} \partial_z \rho_{J_0} &= (d-z) \rho_{J_0} - j_{J_0z}, & \partial_z V_{J_0} &= -E_{J_0z}, \\ \partial_z E_{J_0z} &= \rho_{J_0} \quad \text{und} \quad \partial_z j_{J_0z} &= 0. \end{aligned} \quad (3.224)$$

Aufgrund der Ladungserhaltung muß die Stromdichte an der Grenze der Verarmungszone stetig sein und folglich gilt auch in diesem Bereich $j_{J_0z}(z) = J$. Für die Ladungsdichte erhält man dann durch Lösen der inhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung

$$\rho_{J_0}(z) = -J \left(\sqrt{2} w\left(\frac{z-d}{\sqrt{2}}\right) + e^{-\frac{1}{2}z^2+zd} \left(\frac{1}{\Gamma} + \sqrt{2} w\left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right) \right) \right), \quad (3.225)$$

mit dem Dawsonschen Integral $w(x) = e^{-x^2} \int_0^x dt e^{t^2}$. Die Ladungsdichte $\rho_{J_0}(z)$ kann an der Stelle $z = d$ nicht stetig gemacht werden. Da aber die Koeffizienten des Gleichungssystems (3.219) dort ebenfalls unstetig sind, darf dies auch nicht gefordert werden. Die elektrische Feldstärke hingegen muß bei $z = d$ stetig sein und man erhält durch Integration

$$E_{J_0z}(z) = J + \int_d^z dz' \rho_{J_0}(z'). \quad (3.226)$$

Das Potential ergibt sich durch eine weitere Integration unter Berücksichtigung der Randbedingung

$$V_{J0}(z) = - \int_0^z dz' E_{J0z}(z'). \quad (3.227)$$

Die, der Störungsentwicklung zugrundeliegende Näherungslösung aus Gl. (3.199) gilt nur für sehr breite Verarmungszonen $d \rightarrow \infty$. In diesem Limes erhält man für $z < d$ die Ladungsdichte

$$\rho_{J0}(z) = -J \left(\left(\frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\sqrt{2}d} \right) e^{-\frac{1}{2}z^2 + dz} - \frac{1}{\sqrt{2}(d-z)} \right). \quad (3.228)$$

Die erste Ordnung in δh

Die Differentialgleichung für die Terme erster Ordnung in δh und nullter Ordnung in J , also ρ_{0h} , V_{0h} , E_{0hz} und j_{0hz} , sind durch das in Abschnitt 3.3.4 besprochene Gleichungssystem (3.201) mit den Randbedingungen (3.202) bestimmt. Für die Näherungslösung aus Gl. (3.199) ist dieses aber analytisch lösbar. Dabei ist es günstig, das Gleichungssystem in zwei Gleichungen zweiter Ordnung umzuformen, also Gl. (3.207) mit den zugehörigen Randbedingungen (3.208) für $J = 0$ zu betrachten. In Abschnitt 3.3.4 wurde bereits gezeigt, daß dann die Stromdichte für alle Lösungen der glatten Grenzfläche verschwindet, also

$$j_{0hz}(z) = 0. \quad (3.229)$$

Somit muß nur noch die Gleichung für das Potential betrachtet werden.

Für $0 \leq z \leq d$ reduziert sich diese zu

$$\partial_z^2 V_{0h} - k^2 V_{0h} = 0 \quad (3.230)$$

mit den Lösungen $\sinh k z$ und $\cosh k z$, deren Koeffizienten aus der Randbedingung $V_{0h}(0) = q d \delta h(k)$ und der Stetigkeitsforderung für $V_{0h}(z)$ und $E_{0hz}(z)$ bei $z = d$ bestimmt werden müssen. Man erhält dabei

$$V_{0h}(z) = -q d \delta h \frac{k \sqrt{k^2 + 1} - \frac{1}{2} \sinh(2 k d)}{k^2 + 1 - \cosh^2(k d)} \sinh(k z) + q d \delta h \cosh(k z). \quad (3.231)$$

Die anderen Felder sind durch

$$\rho_{0h}(z) = 0 \quad \text{und} \quad E_{0hz}(z) = -\partial_z V_{0h}(z) \quad (3.232)$$

gegeben.

Außerhalb der Verarmungszone gilt dann

$$\partial_z^2 V_{0h} - (1 + k^2) V_{0h} = 0. \quad (3.233)$$

Aus den Anschlußbedingungen bei $z = d$ erhält man den Koeffizienten der abfallenden Lösung

$$V_{0h}(z) = -q d \delta h k \frac{\sqrt{k^2 + 1} \sinh(k d) - k \cosh(k d)}{k^2 + 1 - \cosh^2(k d)} e^{-\sqrt{k^2 + 1}(z-d)} \quad (3.234)$$

Des weiteren gilt

$$\rho_{0h}(z) = -V_{0h}(z) \quad \text{und} \quad E_{0hz}(z) = -\frac{\partial V_{0h}}{\partial z}(z). \quad (3.235)$$

Die Ladungsdichte $\rho_{0h}(z)$ ist bei $z = d$ unstetig.

Strom und Rauigkeit

Die Differentialgleichungen für die Terme der Ordnung $J \delta h$ haben eine ähnliche Struktur wie die der oben diskutierten Ordnung δh . Allerdings treten Produkte der Terme erster Ordnung in δh und erster Ordnung in J als Inhomogenität auf

$$\begin{aligned} \partial_z \begin{pmatrix} \rho_{Jh} \\ V_{Jh} \\ E_{hJz} \\ j_{hJz} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} q E_{00} & 0 & q \rho_{00} & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & -k^2 & 0 & 0 \\ -k^2 & -q \rho_{00} k^2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{Jh} \\ V_{Jh} \\ E_{Jhz} \\ j_{Jhz} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} q E_{J0z} \rho_{0h} + q E_{0hz} \rho_{J0} \\ 0 \\ 0 \\ -q \rho_{J0} k^2 V_{0h} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.236)$$

Wie Gl. (3.201) läßt sich auch dieses System von vier Differentialgleichungen erster Ordnung zu zwei Gleichungen zweiter Ordnung in $j_{Jhz}(z)$ und $V_{Jh}(z)$ zusammenfassen

$$\partial_z^2 j_{Jhz} - q E_{00} \partial_z j_{Jhz} - k^2 j_{Jhz} = k^2 (q J V_{0h} - q \rho_{0h} E_{J0z} - \rho_{00} E_{J0z} V_{0h}) \quad (3.237)$$

$$\partial_z^2 V_{Jh} - (k^2 + q \rho_{00}) V_{Jh} = \frac{1}{k^2} \partial_z j_{Jhz} + q \rho_{J0} V_{0h}. \quad (3.238)$$

Für $z \rightarrow \infty$ müssen die Felder verschwinden. Die Randbedingungen an der Grenzfläche sind, nach Einsetzen der Lösungen der vorangegangenen Ordnungen,

$$j_{Jhz} \Big|_{\mathcal{G}_0} - \frac{\Gamma}{k^2} \partial_z j_{Jhz} \Big|_{\mathcal{G}_0} = J \Gamma \delta h \quad (3.239)$$

$$V_{Jh} \Big|_{\mathcal{G}_0} = \delta h E_{J0z} \Big|_{\mathcal{G}_0}. \quad (3.240)$$

Außerhalb der Verarmungszone haben die Differentialgleichungen die Form

$$\partial_z^2 j_{Jh_z} - k^2 j_{Jh_z} = -k^2 q J \rho_{0h} \quad (3.241)$$

$$\partial_z^2 V_{Jh} - (k^2 + q) V_{Jh} = \frac{1}{k^2} \partial_z j_{Jh_z}. \quad (3.242)$$

Die Lösungen müssen für $z \rightarrow \infty$ abfallend, was auf

$$j_{Jh_z}(z) = j_{Jh_z}(d) e^{-k(z-d)} + q J k \int_d^z dz' \sinh(k(z' - z)) \rho_{0h}(z) \quad (3.243)$$

$$V_{Jh}(z) = V_{Jh}(d) e^{-\sqrt{1+k^2}(z-d)} - \frac{1}{k^2 \sqrt{1+k^2}} \times \int_d^z dz' \sinh(\sqrt{1+k^2}(z' - z)) \frac{\partial j_{Jh_z}}{\partial z}(z') \quad (3.244)$$

führt. Die Koeffizienten $j_{Jh_z}(d)$ und $V_{Jh}(d)$ müssen aus den Stetigkeitsbedingungen bei $z = d$ bestimmt werden.

Für $0 \leq z \leq d$ erhält man aus den Differentialgleichungen durch Einsetzen von ρ_{00} , ρ_{0h} und E_{00}

$$\partial_z^2 j_{Jh_z} - (d - z) \partial_z j_{Jh_z} - k^2 j_{Jh_z} = q k^2 J V_{0h} \quad (3.245)$$

$$\partial_z^2 V_{Jh} - k^2 V_{Jh} = \frac{1}{k^2} \partial_z j_{Jh_z} + q \rho_{J0} V_{0h}. \quad (3.246)$$

Die Gleichung für j_{Jh_z} läßt sich unabhängig von der für V_{Jh} lösen, da auch die Randbedingungen separieren. Die beiden linear unabhängigen homogenen Lösungen $j_{Jh}^{(1)}$ und $j_{Jh}^{(2)}$ von Gl. (3.245) lassen sich nach [62] mit konfluenten hypergeometrischen Funktionen als

$$j_{Jh}^{(1)}(z) = 2^{-\frac{3}{4}} (z - d) {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} k^2, \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} (z - d)^2\right) \quad \text{und} \quad (3.247)$$

$$j_{Jh}^{(2)}(z) = 2^{-\frac{1}{4}} {}_1F_1\left(-\frac{1}{2} k^2, \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} (z - d)^2\right) \quad (3.248)$$

schreiben. Dabei ist $j_{Jh}^{(1)}$ antisymmetrisch bezüglich $z = d$ und $j_{Jh}^{(2)}$ symmetrisch. Die Wronskideterminante der beiden Funktionen ist $-\frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2}(z-d)^2}$, so daß

$$j_{Jh_z}(z) = A_1 j_{Jh}^{(1)}(z) + A_2 j_{Jh}^{(2)}(z) \quad (3.249)$$

$$-2 q J k^2 \int_d^z dz' \frac{j_{Jh}^{(1)}(z') j_{Jh}^{(2)}(z) - j_{Jh}^{(1)}(z) j_{Jh}^{(2)}(z')}{e^{-\frac{1}{2}(z'-d)^2}} V_{0h}(z')$$

die allgemeine Lösung des inhomogenen Problems ist. Die allgemeine Lösung von Gl. (3.246) unter Berücksichtigung der Randbedingung für $V_{Jh}(z)$ an der Grenzfläche ist dann

$$V_{Jh}(z) = \delta h E_{J0z}(0) \cosh k z + B \sinh k z \quad (3.250)$$

$$- \frac{1}{k} \int_0^z dz' \sinh(k(z' - z)) \left(\frac{1}{k^2} \frac{\partial j_{Jh_z}}{\partial z}(z') + q \rho_{J0}(z') V_{0h}(z') \right),$$

mit j_{Jh_z} aus Gl. (3.249). Die Koeffizienten A_1 , A_2 und B müssen aus der Randbedingung für j_{Jh_z} bei $z = 0$ und den Stetigkeitsforderungen bei $z = d$ bestimmt werden. Für die Dispersionsrelation ist nur die Stromdichte relevant, so daß B nicht weiter betrachtet wird. Die anderen beiden Koeffizienten sind

$$\begin{aligned} A_1 &= -\sqrt{2} k A_2 \\ &= -\sqrt{2} k \frac{-k^2 j_{Jh}^{\text{Inh}}(0) + \Gamma \frac{\partial j_{Jh}^{\text{Inh}}}{\partial z}(0) + k^2 J \Gamma \delta h}{-\sqrt{2} k^3 j_{Jh}^{(1)}(0) + k^2 j_{Jh}^{(2)}(0) + \sqrt{2} k \Gamma \frac{\partial j_{Jh}^{(1)}}{\partial z}(0) + \Gamma \frac{\partial j_{Jh}^{(2)}}{\partial z}(0)}, \end{aligned} \quad (3.251)$$

wobei mit $j_{Jh}^{\text{Inh}}(z)$ der inhomogene Teil ($A_1 = A_2 = 0$) der Lösung aus Gl. (3.249) ist. Zu beachten ist, daß der Nenner von A_1 und A_2 positiv ist.

Die Dispersionsrelation

Da die Terme in nullter Ordnung in δh keinen Beitrag zur Dispersionsrelation liefern und in der Ordnung $\mathcal{O}(J^0 \delta h)$ die Stromdichte verschwindet, ist $\omega(k)$ alleine durch $j_{Jh_z}(0)$ bestimmt

$$\begin{aligned} \omega(k) &= -F \frac{j_{Jh_z}(0)}{\delta h} \\ &= -F \Gamma J k^2 \left(\left(\sqrt{2} k j_{Jh}^{(1)}(0) - j_{Jh}^{(2)}(0) \right) \right. \\ &\quad \left. + q \int_d^0 dz' e^{\frac{1}{2} z'^2 - d z'} \left(\sqrt{2} k j_{Jh}^{(1)}(z') - j_{Jh}^{(2)}(z') \right) \frac{V_{Jh}(z')}{\delta h} \right) \\ &\quad \div \left(\sqrt{2} k^3 j_{Jh}^{(1)}(0) - k^2 j_{Jh}^{(2)}(0) - \Gamma \sqrt{2} k \frac{\partial j_{Jh}^{(1)}}{\partial z}(0) + \Gamma \frac{\partial j_{Jh}^{(2)}}{\partial z}(0) \right). \end{aligned} \quad (3.252)$$

Bemerkenswert ist dabei, daß, nachdem $V_{Jh} \propto q$ und $q^2 = 1$, die Dispersionsrelation völlig unabhängig davon ist, ob positive oder negative Ladungsträger betrachtet werden. Im Fall verschwindender Verarmungszone in Gl. (3.215) stellt man aber fest, daß es durchaus Unterschiede zwischen positiven und negativen Ladungsträgern gibt. Diese treten aber erst bei hohen Stromdichten zu Tage, für die diese Rechnung nicht mehr gilt.

Für große Wellenzahlen k gilt nach [1, 13.5.14] für die homogenen Lösungen

$$\begin{aligned}
j_{Jh}^{(1)}(z) &= -\frac{2^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{4}(d-z)^2}}{\sqrt{\frac{1}{2} + k^2}} \sinh\left((d-z) \sqrt{\frac{1}{2} + k^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\frac{1}{2} + k^2}\right), \\
j_{Jh}^{(2)}(z) &= 2^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{4}(d-z)^2} \cosh\left((d-z) \sqrt{\frac{1}{2} + k^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} + k^2}}\right), \\
\frac{\partial j_{Jh}^{(1)}}{\partial z}(z) &= 2^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{4}(d-z)^2} \cosh\left((d-z) \sqrt{\frac{1}{2} + k^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} + k^2}}\right), \\
\frac{\partial j_{Jh}^{(2)}}{\partial z}(z) &= -\frac{2^{-\frac{1}{4}} k^2 e^{-\frac{1}{4}(d-z)^2}}{\sqrt{\frac{1}{2} + k^2}} \sinh\left((d-z) \sqrt{\frac{1}{2} + k^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\frac{1}{2} + k^2}\right).
\end{aligned} \tag{3.253}$$

Setzt man diese Näherungen zusammen mit $V_{0h}(z)$ aus Gl. (3.231) in Gl. (3.252) ein und behält im Nenner wie auch im Zähler nur die am schnellsten wachsenden Terme $\propto e^{4kd}$ so erhält man

$$\omega(k) = -F \Gamma J \frac{k}{k + \Gamma} \quad \text{für } k \rightarrow \infty. \tag{3.254}$$

Die Dispersionsrelation geht für große Wellenzahlen gegen die selbe Konstante $-F \Gamma J$ wie im Fall ohne Verarmungszone in Gl. (3.215). In Abb. 3.19(a) ist die Dispersionsrelation für große k und verschiedene Verarmungszonenbreiten zusammen mit dem asymptotischen Verhalten nach Gl. (3.254) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß die Verarmungszone einen stabilisierenden Effekt hat.

Im Grenzfall $k \rightarrow 0$ geht der Term mit $\frac{\partial j_{Jh}^{(1)}}{\partial z}(0)$ im Nenner von Gl. (3.252) mit der Ordnung k am langsamsten gegen null, da sowohl $j_{Jh}^{(1)}(z)$ als auch $j_{Jh}^{(2)}(z)$ für $k \rightarrow 0$ einen endlichen Grenzwert haben

$$\begin{aligned}
\frac{\partial j_{Jh}^{(1)}}{\partial z}(0) &= 2^{-\frac{3}{4}} \left(\frac{d(k^2-1)}{3} {}_1F_1\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}k^2, \frac{5}{2}; -\frac{1}{2}d^2\right) + {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}k^2, \frac{3}{2}; -\frac{1}{2}d^2\right) \right) \\
\frac{\partial j_{Jh}^{(2)}}{\partial z}(0) &= -2^{-\frac{1}{4}} d k^2 {}_1F_1\left(1 - \frac{1}{2}k^2, \frac{3}{2}; -\frac{1}{2}d^2\right).
\end{aligned} \tag{3.255}$$

Im Zähler führen die Terme mit $j_{Jh}^{(2)}(z)$, sowohl unter dem Integral als auch außerhalb, mit der Ordnung k^2 . Damit ist die Dispersionsrelation für $k \rightarrow 0$ linear,

$$\omega(k) = F J \frac{\sqrt{2} w\left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right) - 1 - d e^{-\frac{1}{2}d^2}}{(d+1) e^{-\frac{1}{2}d^2}} k + \mathcal{O}(k^2). \tag{3.256}$$

Für $d > 1,981215135$ hat die Dispersionsrelation für $J < 0$ eine negative Steigung, so daß Störungen mit großen Wellenzahlen durch die Verarmungszone stabilisiert werden. Die Steigung divergiert für zunehmende d exponentiell, was in Abb. 3.20 dargestellt ist. In Abb. 3.19(b) ist die Dispersionsrelation für verschiedene Werte von d bei kleinen k gezeigt.

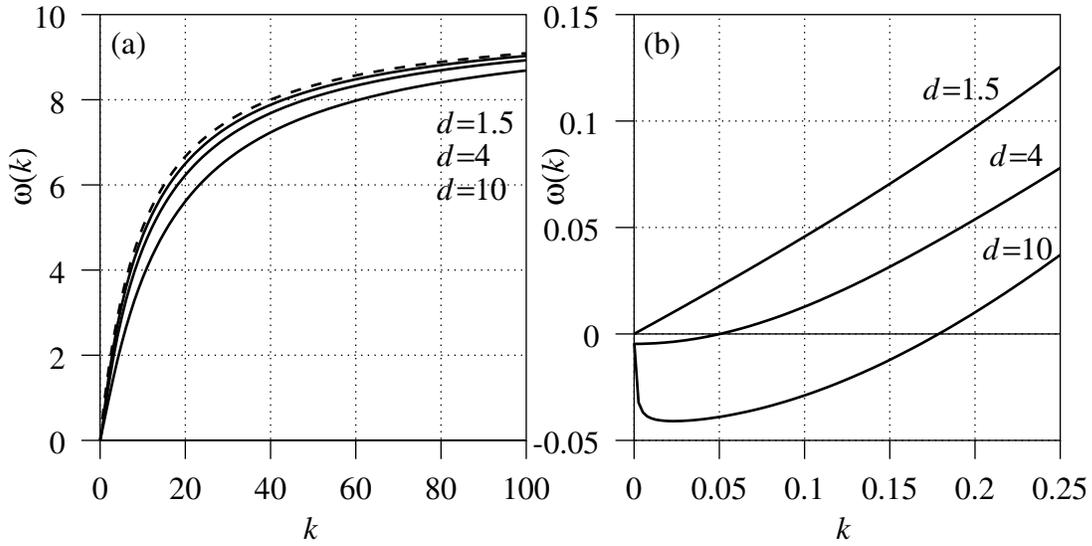


Abbildung 3.19: Die durchgezogene Linie in (a) ist die Dispersionsrelation nach Gl. (3.252) für verschiedene Verarmungszonenbreiten d als Funktion von k . Gestrichelt ist das asymptotische Verhalten für große k nach Gl. (3.254) gezeigt. In (b) ist der Bereich $k \rightarrow 0$ für die gleichen Parameter wie in (a) vergrößert dargestellt. Dabei ist $F = 1$, $J = -1$ und $\Gamma = 10$.

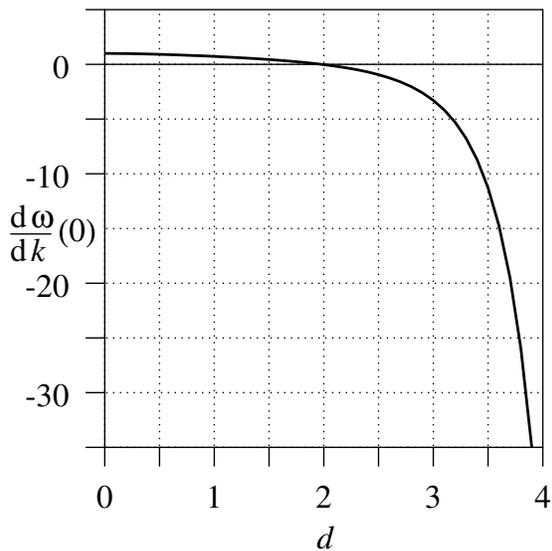


Abbildung 3.20: Die Steigung der Dispersionsrelation $\omega(k \rightarrow 0)$ für $F = 1$ und $J = -1$ als Funktion der Verarmungszonenbreite. Für $d > 1,981215135$ wird die Steigung negativ.

3.4 Boltzmannsches Wachstum

Bei der Modellierung des Mikroporenwachstums in Abschnitt 2.2.1 wurde der Transport der Ladungsträger im Halbleiter durch Boltzmann-Gleichungen beschrieben, da die mittlere freie Weglänge der Teilchen sehr groß im Vergleich zu den betrachteten Längenskalen ist. In diesem Abschnitt wird ein Wachstumsmodell diskutiert, das auf einer stark vereinfachten linearen Boltzmann-Gleichung beruht.

Interessant ist dabei vor allem der Übergang zum Laplaceschen Wachstum, wenn sehr große Strukturen betrachtet werden und der Grenzfall sehr kleiner Skalen, wo das Modell ballistische Deposition ohne Rauschen beschreibt.

Bei der Interpretation der linearen Stabilitätsanalyse muß aber beachtet werden, daß Abschattungseffekte durch benachbarte Strukturen nichtlinear sind und damit nicht in die Dispersionsrelation eingehen. Die Abschattung führt im allgemeinen auf säulenartige Strukturen [66, 69, 108, 143].

3.4.1 Die lineare Boltzmann-Gleichung

Anders als bei den bisher diskutierten Modellen, die alle auf partiellen Differentialgleichungen beruhen, handelt es sich bei der Boltzmann-Gleichung um eine Integrodifferentialgleichung. Da nicht zu erwarten ist, daß sich die Dimensionalität der bewegten Grenzfläche in der Dispersionsrelation niederschlägt, wird hier nur eine eindimensionale Grenzfläche betrachtet, um das Problem analytisch handhabbar zu machen. Der Transport findet also auf einem zweidimensionalen Gebiet $\mathcal{V} = \{(x, z) | h(x) \leq z \leq d\}$ statt.

An die Stelle des Dichtefeldes Ψ tritt die Phasenraumdichte $f(\vec{v}, \vec{r})$. Der Einfachheit halber wird hier angenommen, daß alle Teilchen die selbe kinetische Energie haben und sich nur durch die Bewegungsrichtung unterscheiden. Dieses single speed Modell wurde dazu entwickelt, den Transport von Neutronen bei niedrigen Temperaturen zu beschreiben, wo im wesentlichen die Teilchen an der Fermikante zum Transport beitragen. Damit hängt die Phasenraumdichte nur noch von der Richtung ϕ und dem Ort (x, z) ab. Die Geschwindigkeit ist dann durch $\vec{v}(\phi) = v(\cos \phi, \sin \phi)$ gegeben.

Die in Abschnitt 2.2.1 betrachteten Elektronen und Löcher im Halbleiter streuen im wesentlichen an Phononen. Der dominante Term ist dabei die S-Wellenstreuung, bei der die Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Teilchen unabhängig von der Richtung des einfallenden Teilchens und isotrop ist. In der linearen Boltzmann-Gleichung drückt sich das in einer Richtungsunabhängigkeit des Streuquerschnitts σ aus und die Transportgleichung ist dann

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, z, \phi; t) + \vec{v}(\phi) \cdot \vec{\nabla} f(x, z, \phi; t) = \sigma \left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} f(x, z, \phi'; t) - f(x, z, \phi; t) \right), \quad (3.257)$$

wobei $\vec{\nabla}$ die Ableitungen nach x und z bezeichnet. Im Gegensatz zu den Boltzmann-Gleichungen (2.2) und (2.3) wurde hier angenommen, daß keine externen Kraftfelder den Transport beeinflussen. Die Zeitabhängigkeit der Phasenraum-dichte kann später in einer quasistatischen Näherung vernachlässigt werden.

Für Gl. (3.257) genügt es nicht, Randbedingungen für Teilchendichten oder Stromdichten zu stellen, da dann das System unterbestimmt wäre. Am oberen Rand $\mathcal{R} = \{(x, z) | z = d\}$ wird deshalb die Verteilung der einlaufenden Teilchen festgelegt,

$$f(x, d, \phi) = f_d(\phi) \quad \text{für} \quad -\pi \leq \phi \leq 0. \quad (3.258)$$

Es wird hier, wenn nicht anders gesagt, angenommen, daß die Verteilung $f_d(\phi)$ symmetrisch zur z -Achse ist, also $f_d(-\pi - \phi) = f_d(\phi)$.

An der bewegten Grenzfläche $\mathcal{G} = \{(x, z) | z = h(x)\}$ werden die auftreffenden Teilchen mit einer gewissen, vom Einfallswinkel abhängenden Wahrscheinlichkeit reflektiert. Mit der lokalen Steigung der Grenzfläche $\alpha(x) = \arctan \frac{\partial h}{\partial x}(x)$ gilt also

$$f(x, h(x), \alpha(x) + \phi) = R(\phi) f(x, h(x), \alpha(x) - \phi) \quad \text{für} \quad 0 \leq \phi \leq \pi. \quad (3.259)$$

Die Reflektivität für Teilchen, die von links und rechts kommen soll gleich sein, so daß $R(\pi - \phi) = R(\phi)$ gilt. Der Grenzfall $R(\phi) = 0$ beschreibt absorbierende Randbedingungen.

Die Geschwindigkeit der Grenzfläche ist durch die Normalkomponente der Stromdichte gegeben, wie in Gl. (3.3). Die Stromdichte ist das erste Moment der Geschwindigkeitsverteilung und damit gilt

$$\frac{\partial h}{\partial t}(x; t) = -F \left(\begin{array}{c} -\frac{\partial h}{\partial x}(x; t) \\ 1 \end{array} \right) \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \vec{v}(\phi) f(x, h(x; t), \phi; t). \quad (3.260)$$

3.4.2 Absorbierende Randbedingungen

Im allgemeinen Fall ist selbst die Lösung für die glatte Grenzfläche nicht analytisch zugänglich. Für absorbierende Randbedingungen, also für $R(\phi) = 0$, ist dies im quasistationären Grenzfall aber bis zu einem gewissen Grad möglich, da sich dann die Rechnung auf die Lösung des Milne-Problems reduziert [33].

Die stationäre Lösung – das Milneproblem

Die Boltzmann-Gleichung (3.257) läßt sich durch Wahl der Längenskala $\frac{v}{\sigma}$ und der Zeiteinheit $\frac{1}{\sigma}$ dimensionslos machen. Im quasistatischen Limes erhält man so

$$\left(\begin{array}{c} \cos \phi \\ \sin \phi \end{array} \right) \cdot \vec{\nabla} f(x, z, \phi) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} f(x, z, \phi') - f(x, z, \phi). \quad (3.261)$$

Wie sich bei der Diskussion der einfachen Laplaceschen Wachstumsmodelle gezeigt hat, wirkt sich ein oberer Rand nur in der Stabilität von Störungen mit

sehr großen Wellenzahlen aus und zudem werden die Gleichungen deutlich komplizierter. Da sich die endliche mittlere freie Weglänge nur bei Moden mit kurzen Wellenlängen auswirken sollte, wird zur Vereinfachung der Rechnungen der obere Rand gegen $z \rightarrow \infty$ geschoben. Weit weg von der Grenzfläche wird nur gefordert, daß ein bestimmter Teilchenstrom $I \vec{e}_z$ mit $I < 0$ auf diese zuläuft. Auch wenn es sich bei dieser Forderung nicht um eine Halbraumrandbedingung handelt ist sie ausreichend, da sich daraus implizit genügend Bedingungen an die Phasenraumdichte ergeben. Somit gilt

$$I \vec{e}_z = \lim_{z \rightarrow \infty} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} f(x, z, \phi). \quad (3.262)$$

Von der Grenzfläche sollen keine Teilchen mehr entkommen können, also gilt $R(\phi) = 0$ für alle $0 \leq \phi \leq \pi$ und aus Gl. (3.259) folgt

$$f(x, h(x), \alpha(x) + \phi) = 0. \quad (3.263)$$

Wie sich zeigen wird, ist die Lösung von Gl. (3.261) durch die Randbedingungen (3.262) und (3.263) eindeutig festgelegt. Die Geschwindigkeit der Grenzfläche ist durch Gl. (3.260) gegeben.

Da der Stoßterm die Teilchenzahl erhält ist die Stromdichte von z unabhängig. Für die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche folgt sofort $\frac{\partial h_0}{\partial t}(x) = -F I > 0$.

Die Lösung $f_0(z, \phi)$ für die glatte Grenzfläche $h_0(x) = 0$ ist symmetrisch bezüglich der z -Achse und es gilt bei geeigneter periodischer Fortsetzung $f_0(z, \pi - \phi) = f_0(z, \phi)$. Somit genügt es den Winkelbereich $-\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \frac{\pi}{2}$ zu betrachten und es gilt

$$\sin \phi \frac{\partial f_0}{\partial z}(z, \phi) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi'}{\pi} f_0(z, \phi') - f_0(z, \phi). \quad (3.264)$$

Dabei handelt es sich um eine lineare Integrodifferentialgleichung die zwei diskrete Lösungen

$$f_\infty(z, \phi) = 1 \quad \text{und} \quad f_{01}(z, \phi) = z - \sin \phi \quad (3.265)$$

hat. Die zur ersten gehörige Stromdichte ist null, während die zweite eine Stromdichte $-\frac{1}{2}$ transportiert. Durch einen Separationsansatz $f_0(z, \phi) = f_\nu^z(z) f_\nu^\phi(\phi)$ erhält man ein Eigenwertproblem

$$\frac{\partial f_\nu^z}{\partial z}(z) = -\frac{1}{\nu} f_\nu^z(z) \quad (3.266)$$

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi'}{\pi} f_\nu^\phi(\phi') - f_\nu^\phi(\phi) = -\frac{\sin \phi}{\nu} f_\nu^\phi(\phi), \quad (3.267)$$

dessen, zum kontinuierlichen Teil des Spektrums gehörige Lösungen den Satz von Basisfunktionen vervollständigen. Formal haben die Lösungen die Form

$$f_\nu^z(z) = e^{-\frac{z}{\nu}} \quad \text{und} \quad f_\nu^\phi(\phi) = \frac{\nu}{\nu - \sin \phi} \quad (3.268)$$

und die erlaubten Eigenwerte ν ergeben sich aus der Normierungsbedingung für den Winkelanteil $\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\pi} f_\nu^\phi(\phi) = 1$. Für $\nu \notin [-1, 1]$ ist das Normierungsintegral regulär und man erhält die Bedingung $\frac{\nu}{\pi \sqrt{1-\nu^2}} \ln \left(\frac{\sqrt{1-\nu^2}+1}{\sqrt{1-\nu^2}-1} \right) = 1$, die nur für $\nu = \pm\infty$ erfüllbar ist. Die zugehörigen Eigenvektoren entsprechen den beiden diskreten Lösungen.

Für den Fall, daß $-1 \leq \nu \leq 1$ hat das Normierungsintegral eine Polstelle und muß als Hauptwertintegral aufgefaßt werden, welches aber verschwindet. Die Lösungen sind also singulär

$$f_\nu^\phi(\phi) = \mathcal{P} \frac{\nu}{\nu - \sin \phi} + \pi \delta(\arcsin \nu - \phi), \quad (3.269)$$

wobei \mathcal{P} bedeutet, daß der folgende Ausdruck bei Integration als Hauptwertintegral aufgefaßt werden muß. $\delta(\cdot)$ ist die Diracsche Deltafunktion.

Die allgemeine Lösung ist demnach eine Linearkombination der beiden diskreten Lösungen und der Lösungen aus dem kontinuierlichen Spektrum. Der Koeffizient von $f_{01}(z, \phi)$ ist durch die Stromdichte auf $-2I$ festgelegt, der von $f_\infty(z, \phi)$ ist der noch zu bestimmende Parameter A_∞ . Die Bedingung (3.262) impliziert, daß die Lösung für $z \rightarrow \infty$ beschränkt bleiben muß. Damit kommen nur die zu positiven ν gehörigen Eigenlösungen in Frage. Für die Entwicklungskoeffizienten $A(\nu)$ und A_∞ erhält man dann aus der Randbedingung (3.263) die singuläre Integralgleichung

$$0 = 2I \sin \phi + A_\infty + \pi \sqrt{1 - \sin^2 \phi} A(\sin \phi) + \int_0^1 d\nu A(\nu) \mathcal{P} \frac{\nu}{\nu - \sin \phi}. \quad (3.270)$$

Nach [93, S. 359] läßt sich diese mit

$$n(\zeta) = \frac{1}{2\pi i} \int_0^1 d\mu \frac{-i A(\mu)}{\mu - \zeta} \quad (3.271)$$

in ein inhomogenes Kopplungsproblem für den links- und rechtsseitigen Grenzwert $n^\ell(\zeta)$ beziehungsweise $n^r(\zeta)$ an die Kurve $\zeta \in [0, 1]$ umwandeln

$$n^\ell(\zeta) = G(\zeta)n^r(\zeta) - \frac{i\zeta F(\zeta)}{\sqrt{1-\zeta^2+i\zeta}}, \quad (3.272)$$

wobei $F(\zeta) = -2I\zeta - A_\infty$ die Inhomogenität in der Integralgleichung (3.270) ist und $G(\zeta) = \frac{\sqrt{1-\zeta^2-i\zeta}}{\sqrt{1-\zeta^2+i\zeta}}$. Das homogene Kopplungsproblem, wobei $F(\zeta) = 0$, hat zwei Lösungen

$$n_{h0}(\zeta) = e^{\frac{1}{2\pi i} \int_0^1 d\mu \frac{\ln G(\mu)}{\mu - \zeta}} \quad \text{und} \quad n_{h1}(\zeta) = (z-1)n_{h0}(\zeta), \quad (3.273)$$

die verschiedenen Lösungsklassen angehören. Der Knoten $\zeta = 1$ des Integrationsweges ist nichtsingulär und die Lösung $n_{h_0}(\zeta)$ divergiert an diesem während $n_{h_1}(\zeta)$ dort verschwindet. Um später den Wert von A_∞ , das in $F(\zeta)$ enthalten ist, bestimmen zu können muß die Lösung $n_{h_1}(\zeta)$ verwendet werden. Das Integral im Exponenten läßt sich analytisch ausrechnen, führt aber auf Dilogarithmen,⁶ welche eine weitere analytische Auswertung verhindern.

Mit der Formel von Plemelj kann dann durch Ersetzen von $G(\zeta) = \frac{n_{h_1}^\ell(\zeta)}{n_{h_1}^r(\zeta)}$ in Gl. (3.272) die Lösung des inhomogenen Kopplungsproblems gefunden werden

$$n(\zeta) = \frac{n_{h_1}(\zeta)}{2\pi i} \int_0^1 d\mu \frac{1}{\mu - \zeta} \frac{-i\mu F(\mu)}{(\sqrt{1 - \mu^2} + i\mu) n_{h_1}^\ell(\zeta)}. \quad (3.274)$$

Da die Lösung für $|\zeta| \rightarrow \infty$ mindestens wie $\frac{1}{|\zeta|}$ abfallen muß und $n_{h_1}(\zeta) \sim |\zeta|$ für $|\zeta| \rightarrow \infty$, muß bei der Entwicklung des Integrals der führende Term in ζ verschwinden, woraus sich A_∞ bestimmen läßt

$$\int_0^1 d\mu \frac{-i\mu(2I\mu - A_\infty)}{(\sqrt{1 - \mu^2} + i\mu) n_{h_1}^\ell(\zeta)} = 0. \quad (3.275)$$

Da $n(\zeta)$ als Cauchy-Integral gegeben ist, lassen sich mit der Formel von Plemelj die links- und rechtsseitigen Randwerte auf dem Integrationsweg berechnen und aus deren Differenz die Entwicklungskoeffizienten bestimmen. Nach einigen Umformungen erhält man

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{1 - \nu^2}}{\pi} F(\nu) - \frac{1}{\pi^2 \sqrt{1 - \nu^2}} \int_0^1 d\mu \mathcal{P} \frac{\mu F(\mu)}{\mu - \nu} \frac{n_{h_1}^\ell(\nu) (\sqrt{1 - \nu^2} + i\nu)}{n_{h_1}^\ell(\mu) (\sqrt{1 - \mu^2} + i\mu)}. \quad (3.276)$$

Weiter läßt sich die Lösung für die glatte Grenzfläche nicht analytisch auswerten. Auch die in der ersten Ordnung in δh benötigten Ableitungen $\frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi)$ und $\frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, \phi)$ lassen sich nicht vereinfachen, da zudem nicht gewährleistet ist, daß die Ableitungen unter die Hauptwertintegrale gezogen werden dürfen.

Zur Linearisierung

In der ersten Ordnung in δh erhält man, nach Fouriertransformation bezüglich x , für jedes k eine separierbare Integrodifferentialgleichung

$$\sin \phi \frac{\partial f_h}{\partial z}(k, z, \phi) + ik \cos \phi f_h(k, z, \phi) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} f_h(k, z, \phi') - f_h(k, z, \phi). \quad (3.277)$$

⁶Der Dilogarithmus ist durch $\text{dilog}(x) = \int_1^x dt \frac{\ln t}{1-t}$ definiert.

Da die Oberfläche durch die Störung δh nicht mehr translationssymmetrisch in x -Richtung ist, ist auch $f_h(k, z, \pi - \phi) \neq f_h(k, z, \phi)$ und das ganze Intervall $\phi \in [-\pi, \pi]$ muß betrachtet werden.

Aus der Bedingung (3.262) folgt letztlich, daß $f_h(k, z, \phi)$ für große z verschwinden muß. An der Grenzfläche folgt aus Gl. (3.263)

$$\delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, \phi) + f_h(k, 0, \phi) = 0, \quad (3.278)$$

wobei $i k \delta h(k)$ die Fouriertransformierte von $\alpha(x)$ in niedrigster Ordnung in δh ist. Aus Gl. (3.260) folgt in für die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung

$$\frac{\partial \delta h}{\partial t} = -F \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \sin \phi \left(\delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi) + f_h(k, 0, \phi) \right). \quad (3.279)$$

Mit dem Separationsansatz $f_h(k, z, \phi) = f_h^z(k, z) f_h^\phi(k, \phi)$ erhält man aus Gl. (3.277) das Eigenwertproblem

$$\frac{\partial f_h^z}{\partial z}(k, z) = -\frac{1}{\nu} f_h^z(k, z) \quad (3.280)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi'} f_h^\phi(k, \phi') - f_h^\phi(k, \phi) = \left(-\frac{\sin \phi}{\nu} + i k \cos \phi \right) f_h^\phi(k, \phi). \quad (3.281)$$

Dabei ist ν von der Wellenzahl k abhängig. Formal werden die Gleichungen durch

$$f_h^z(k, z) = e^{-\frac{z}{\nu}} \quad \text{und} \quad f_h^\phi(k, \phi) = \frac{\nu}{\nu(1 + i k \cos \phi) - \sin \phi} \quad (3.282)$$

gelöst. Die implizierte Normierungsbedingung $\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} f_h^\phi(k, \phi') = 1$ legt dabei die zulässigen Eigenwerte ν fest. Für ν nicht auf der Kurve $\mathcal{C}_k = \left\{ \frac{\sin \psi}{1 + i k \cos \psi} \mid -\pi \leq \psi \leq \pi \right\}$, die in Abb. 3.21 für verschiedene Werte von k gezeigt ist, ist der Integrand in der Normierungsbedingung analytisch und man erhält als diskrete Eigenwerte $\nu = \pm \frac{1}{k}$.

Die Punkte auf \mathcal{C}_k stellen das kontinuierliche Spektrum dar und für diese ν muß das Normierungsintegral wieder als Hauptwertintegral aufgefaßt werden. Parametrisiert man die Eigenwerte durch $\nu(\psi) = \frac{\sin \psi}{1 + i k \cos \psi}$ erhält man als Eigenfunktion

$$f_h^\phi(k, \phi) = \mathcal{P} \frac{\nu(\psi)}{\nu(\psi)(1 + i k \cos \psi) - \sin \psi} + \left(2\pi - i\pi \frac{\sin \psi}{i k + \cos \psi} \right) \delta(\phi - \psi). \quad (3.283)$$

Aus der Bedingung, daß die Lösung für $z \rightarrow \infty$ nicht divergieren darf, folgt, daß diese als Linearkombination der Eigenvektoren mit Eigenwerten mit $\text{Re}(\nu) > 0$ geschrieben werden muß. Damit sind die Entwicklungskoeffizienten

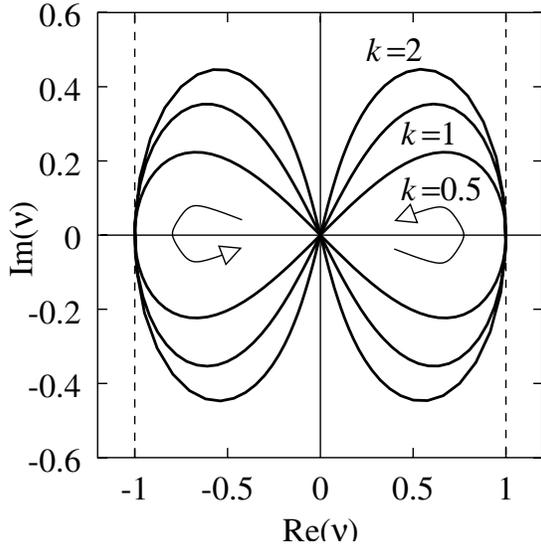


Abbildung 3.21: Das kontinuierliche Spektrum \mathcal{C}_k an Eigenwerten ν für verschiedene Werte von k . Die Pfeile geben die Laufrichtung bei der Parametrisierung $\nu(\psi) = \frac{\sin \psi}{1 + i k \cos \psi}$ an.

der Eigenvektoren zu den $\nu(\psi)$ mit $-\pi \leq \psi \leq 0$ und der zu dem diskreten Eigenwert $\nu = -\frac{1}{k}$ null und man erhält

$$f_h(k, z, \phi) = A_{\frac{1}{k}} \frac{e^{-kz}}{1 + i k e^{i\phi}} + \theta(\phi) \left(2\pi - i\pi \frac{\sin \phi}{i k + \cos \phi} \right) A_{\nu(\phi)} e^{-\frac{z}{\nu(\phi)}} + \int_{-\pi}^{\pi} d\psi \mathcal{P} \frac{\nu(\psi) A_{\nu(\psi)} e^{-\frac{z}{\nu(\psi)}}}{\nu(\psi) (1 + i k \cos \phi) - \sin \phi}, \quad (3.284)$$

wobei die Heavisidefunktion $\theta(\phi)$ durch die Integration der δ -Funktion entsteht, da ϕ auch außerhalb des Integrationsbereichs liegen kann.

Eingesetzt in die Randbedingung (3.278) erhält man wieder eine singuläre Integralgleichung vom selben Typ wie bei der glatten Grenzfläche in Gl. (3.270)

$$0 = \delta h(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi) + i k \frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, \phi) \right) + \frac{A_{\frac{1}{k}}}{1 + i k e^{i\phi}} + \left(2\pi - i\pi \frac{\sin \phi}{i k + \cos \phi} \right) A_{\nu(\phi)} + \int_{-\pi}^{\pi} d\psi \mathcal{P} \frac{\nu(\psi) A_{\nu(\psi)}}{\nu(\psi) (1 + i k \cos \phi) - \sin \phi} \quad (3.285)$$

für $0 \leq \phi \leq \pi$. Schreibt man die Integration als Linienintegral über den Teil der Kurve \mathcal{C}_k mit positivem Realteil, hier als \mathcal{C}_k^+ bezeichnet, und ersetzt den Winkel ϕ durch $\mu = \nu(\phi)$, erhält man die Gleichung

$$F(\mu) = \Lambda(\mu) A_{\mu} + \int_{\mathcal{C}_k^+} d\nu \frac{\nu A_{\nu}}{\nu - \mu} \quad (3.286)$$

für $\mu \in \mathcal{C}_k^+$, wobei $F(\mu)$ die Inhomogenität in Gl. (3.285) abkürzt und $\Lambda(\mu)$ das Produkt aus dem Vorfaktor von $A_{\nu(\phi)}$ in Gl. (3.285) und $\frac{d\psi}{d\nu}(\mu)$ ist.

Diese Gleichung ist mit dem selben Formalismus wie Gl. (3.270) lösbar,⁷ mit dem Unterschied, daß in der Inhomogenität die Lösung der glatten Grenzfläche eingeht, die nur bis zu einem gewissen Grad analytisch bekannt ist. Zudem muß berücksichtigt werden, daß auch noch die Stromdichte an der Grenzfläche berechnet werden muß. Dazu ist das Integral in Gl. (3.284) zu lösen, um die $f_h(k, z, \phi)$ zu berechnen und daraus die Stromdichte.

3.4.3 Eine geschicktere Wahl der Reflektivität

Schwierigkeiten bei der Lösung der Gleichung für die erste Ordnung $f_h(k, z, \phi)$ bei absorbierenden Randbedingungen $R(\phi) = 0$ bereitet hauptsächlich die Tatsache, daß die Lösung für die glatte Grenzfläche nur bis zu einem gewissen Grad analytisch zugänglich ist. Bei geschickter Wahl der Reflektivität $R(\phi)$ läßt sich aber die Lösung für die glatte Grenzfläche sofort analytisch angeben. Leider wird dadurch die Gleichung für die erste Ordnung wesentlich komplizierter, so daß auch in diesem Fall die lineare Stabilitätsanalyse nicht analytisch durchgeführt werden kann, wie im folgenden erläutert wird.

Die glatte Grenzfläche

Die allgemeine Lösung $f_0(z, \phi)$ der dimensionslosen Boltzmann-Gleichung (3.261) für die glatte Grenzfläche im vorangegangenen Abschnitt war eine Linearkombination aus den für $z \rightarrow \infty$ abfallenden Eigenfunktionen aus dem kontinuierlichen Spektrum und den beiden diskreten Lösungen $f_\infty(z, \phi) = 1$ und $f_{01}(z, \phi) = z - \sin \phi$. Die Schwierigkeit lag vor allem darin, die Entwicklungskoeffizienten für den kontinuierlichen Teil des Spektrums zu finden. Daher ist es naheliegend, die Reflektivität $R(\phi)$ so zu wählen, daß die Lösung für die glatte Grenzfläche als Linearkombination der beiden diskreten Lösungen alleine geschrieben werden kann.

Der Entwicklungskoeffizient von $f_{01}(z, \phi)$ ist durch die Randbedingung bei großem Abstand von der Grenzfläche (3.262) auf $-2I$ mit $I < 0$ festgelegt. Damit hat eine Linearkombination der beiden Lösungen die Form

$$f_0(z, \phi) = A - 2I(z - \sin \phi). \quad (3.287)$$

In die Randbedingung (3.259) für die glatte Grenzfläche eingesetzt ergibt sich damit die Reflektivität

$$R(\phi) = \frac{A + 2I \sin \phi}{A - 2I \sin \phi}, \quad (3.288)$$

⁷Die Kurve \mathcal{C}_k^+ , also die rechte Hälfte der Kurve in Abb. 3.21 scheint geschlossen. Betrachtet man aber die Phasen von $\nu(\psi)$ so erkennt man, daß es sich um eine offene Kurve handelt. Integralgleichungen mit geschlossener Kurve wären wesentlich einfacher zu lösen.

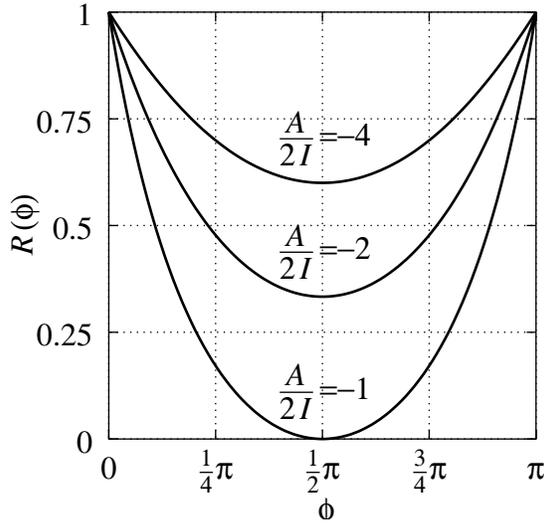


Abbildung 3.22: **Reflektivität** $R(\phi)$ aus Gl. (3.288) als Funktion des Einfallswinkels relativ zur Oberfläche für verschiedene Werte von $\frac{A}{2I}$. Die Winkel $\phi = 0$ und $\phi = \pi$ entsprechen streifendem Einfall und $\phi = \frac{\pi}{2}$ senkrechtem Einfall. Für diese Wahl der Reflektivität läßt sich die Boltzmann-Gleichung für die glatte Grenzfläche analytisch lösen.

die in Abb. 3.22 für verschiedene Werte von $\frac{A}{2I}$ abgebildet ist. Damit die Reflektivität immer positiv ist, muß $\frac{A}{2I} < -1$ sein. Die Reflektivität hat ein Minimum bei senkrechtem Einfall und steigt auf eins für streifenden Einfall. Auch wenn die Physik der Wechselwirkung der Teilchen mit der Grenzfläche völlig außer Acht gelassen wurde, ist das qualitative Verhalten der Reflektivität so, wie man es erwarten würde.

3.4.4 Zur Linearisierung

Wie bei den absorbierenden Randbedingungen erfüllt der Term erster Ordnung in der Störung δh nach Fouriertransformation bezüglich x die Boltzmann-Gleichung (3.277). Die Lösung muß für große z wieder verschwinden. Damit ist die allgemeine Lösung durch die Linearkombination in Gl. (3.284) gegeben, deren Entwicklungskoeffizienten aus der Randbedingung an der Grenzfläche bestimmt werden müssen. Aus Gl. (3.259) folgt bei endlicher Reflektivität im Gegensatz zu Gl. (3.278)

$$\begin{aligned} \delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, \phi) + f_h(k, 0, \phi) \\ = R(\phi) \left(\delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial z}(0, -\phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, -\phi) + f_h(k, 0, -\phi) \right) \end{aligned} \quad (3.289)$$

für alle $0 \leq \phi \leq \pi$. Durch Einsetzen von Gl. (3.284) erhält man mit $\frac{\partial f_0}{\partial z}(0, \phi) = -2I$ und $\frac{\partial f_0}{\partial \phi}(0, \phi) = -2I \cos \phi$ wieder eine Integrodifferentialgleichung für die

Koeffizienten $A_{\frac{1}{k}}$ und $A_{\nu(\psi)}$

$$\begin{aligned}
 0 &= 2I(1 - R(\phi))(1 - ik \cos \phi) \delta h(k) + A_{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{1 + ik e^{i\phi}} - \frac{R(\phi)}{1 + ik e^{-i\phi}} \right) \\
 &+ A_{\nu(\phi)} \left(2\pi - i\pi \frac{\sin \phi}{ik + \cos \phi} \right) \\
 &+ \int_0^\pi d\psi \mathcal{P} \frac{A_{\nu(\psi)} \nu(\psi)}{\nu(\psi)(1 + ik \cos \phi) - \sin \phi} - \int_0^\pi d\psi \frac{R(\phi) A_{\nu(\psi)} \nu(\psi)}{\nu(\psi)(1 + ik \cos \phi) + \sin \phi}.
 \end{aligned} \tag{3.290}$$

Anders als Gl. (3.285) hat aber der Integraloperator einen nichtsingulären Anteil, da in der Randbedingung (3.289) nicht nur die auslaufenden sondern auch die einlaufenden Winkel vorkommen. Besonders deutlich wird dies, wenn man das Integral wieder als Linienintegral über \mathcal{C}_k^+ schreibt. Kürzt man die Inhomogenität mit $F(\mu)$ und den Term nach $A_{\nu(\phi)}$ mit $\frac{\Lambda(\mu)}{\frac{d\psi}{d\nu}(\mu)}$ ab erhält man

$$F(\mu) = \Lambda(\mu) A(\mu) + \int_{\mathcal{C}_k^+} d\nu \mathcal{P} \frac{\mu A_\nu}{\nu - \mu} - \int_{\mathcal{C}_k^+} d\nu \frac{(\nu(1 - R(\mu)) + \mu) A_\nu}{\nu + \mu}, \tag{3.291}$$

mit $\mu = \nu(\phi) \in \mathcal{C}_k^+$. Um eine solche Integralgleichung zu lösen muß nach [93] zunächst die allgemeine Lösung des charakteristischen, also des singulären Teils für beliebige Inhomogenität $g(\mu)$ bestimmt werden

$$g(\mu) = \Lambda(\mu) A_\mu + \mu \int_{\mathcal{C}_k^+} d\nu \mathcal{P} \frac{A_\nu}{\nu - \mu}, \tag{3.292}$$

die die gleiche Struktur hat wie Gl. (3.286) und auch (3.270). Mit der gleichen Methode wie beim Milneproblem in Abschnitt 3.4.2 erhält man, wie in Gl. (3.276), die Lösung in Form eines linearen Integraloperators angewandt auf die Inhomogenität $g(\mu)$. Wendet man diesen Integraloperator auf Gl. (3.291) an, ergibt sich eine Fredholmsche Integralgleichung, die im Prinzip analytisch lösbar ist. Leider ist die allgemeine Lösung von Gl. (3.292), da $\Lambda(\mu)$ ein relativ komplizierter Ausdruck ist, nur bis auf Cauchyintegrale analytisch gegeben.

Die Hoffnung war, durch geschickte Wahl der Randbedingungen die Lösung $f_0(z, \phi)$ analytisch zu erhalten, da dies bei den absorbierenden Randbedingungen das Haupthindernis auf dem Weg zu einer analytischen Lösung der ersten Ordnung in δh war. Dies ist aber nur möglich, wenn an der Grenzfläche nicht nur Randbedingungen für die von der Grenzfläche austretenden Teilchen gestellt werden, sondern auch für die einlaufenden. Damit bekommt aber die, zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten zu lösende Integralgleichung einen nichtsingulären Anteil, was eine analytische Lösung verhindert.

3.4.5 Kleine mittlere freie Weglängen

Wie in dem vorangegangenen Abschnitten gezeigt, läßt sich eine lineare Stabilitätsanalyse für das einfachste Wachstumsmodell mit endlicher mittlerer freier

Weglänge nicht analytisch durchführen. Daher wird in diesem Abschnitt das Modell im Grenzfall sehr kleiner mittlerer freier Weglängen betrachtet.

Momentenentwicklung

Vergleicht man das Boltzmannsche Wachstum mit dem einfachen Laplaceschen Wachstum, welches den Grenzfall für $\sigma \rightarrow \infty$ darstellt, stellt man fest, daß für sehr kleine mittlere freie Weglängen nur die ersten beiden Momente der Geschwindigkeitsverteilung zum Tragen kommen, nämlich das nullte, also die Dichte $C(x, z; t) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} f(x, z, \phi; t)$ und das erste, die Teilchenstromdichte $\bar{v}(x, z; t) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \bar{v}(\phi) f(x, z, \phi; t)$. Deshalb ist es naheliegend, die Boltzmann-Gleichung in einer Entwicklung nach Momenten der Geschwindigkeitsverteilung zu lösen. Dem äquivalent, rechenstechnisch aber geschickter ist es, die Geschwindigkeitsverteilung nach Fourierkomponenten zu entwickeln

$$f(x, z, \phi; t) = \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} e^{i\ell\phi} f_{\ell}(x, z; t) \quad \text{mit} \quad f_{\ell}(x, z; t) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{-i\ell\phi} f(x, z, \phi; t), \quad (3.293)$$

beziehungsweise

$$f(x, z, \phi; t) = \frac{1}{2} a_0(x, z; t) + \sum_{\ell=1}^{\infty} (a_{\ell}(x, z; t) \cos \ell \phi + b_{\ell}(x, z; t) \sin \ell \phi) \quad (3.294)$$

$$\text{mit} \quad a_0(x, z; t) = f_0(x, z; t), \quad (3.295)$$

$$a_{\ell}(x, z; t) = \frac{1}{2} (f_{\ell}(x, z; t) + f_{-\ell}(x, z; t)) \quad \text{und} \quad (3.296)$$

$$b_{\ell}(x, z; t) = \frac{1}{2i} (f_{\ell}(x, z; t) - f_{-\ell}(x, z; t)) \quad \text{für} \quad \ell \geq 1. \quad (3.297)$$

Aus Gl. (3.257) erhält man durch Einsetzen der Entwicklung (3.293) dann Gleichungen für die Fourierkoeffizienten f_{ℓ}

$$\partial_t f_{\ell} + \frac{v}{2} \partial_x (f_{\ell-1} + f_{\ell+1}) + \frac{v}{2i} \partial_z (f_{\ell-1} - f_{\ell+1}) = \sigma (\delta_{\ell,0} f_0 - f_{\ell}), \quad (3.298)$$

wobei $\delta_{\ell,0}$ das Kroneckersymbol darstellt. Diese lassen sich zu Gleichungen für die Koeffizienten a_{ℓ} und b_{ℓ} zusammenfassen, wobei die erste Gleichung die aus der Teilchenzahlerhaltung bei der Streuung resultierende Kontinuitätsrelation ist. Es gilt für $\ell \geq 1$

$$\partial_t a_0 + v \partial_x a_1 + v \partial_z b_1 = 0 \quad \text{und} \quad (3.299)$$

$$2 \partial_t a_{\ell} + v \partial_x (a_{\ell+1} + a_{\ell-1}) + v \partial_z (b_{\ell+1} - b_{\ell-1}) = -2 \sigma a_{\ell} \quad (3.300)$$

$$2 \partial_t b_{\ell} + v \partial_x (b_{\ell+1} + b_{\ell-1}) - v \partial_z (a_{\ell+1} - a_{\ell-1}) = -2 \sigma b_{\ell}. \quad (3.301)$$

Bricht man die Entwicklung nach der ersten Ordnung ab, setzt man also alle Koeffizienten a_ℓ und b_ℓ mit $\ell > 1$ zu null, gilt

$$\partial_t C + \vec{\nabla} \cdot \vec{i} = 0 \quad (3.302)$$

$$\frac{2}{v^2} \partial_t \vec{i} + \vec{\nabla} C = -\frac{2\sigma}{v^2} \vec{i}. \quad (3.303)$$

Im Limes großer σ und v , mit $\frac{v^2}{2\sigma} = D = \text{const.}$ erhält man, wie erwartet, die Diffusionsgleichung, die dem Laplaceschen Wachstum zugrunde liegt.

Die Randbedingungen lassen sich ebenfalls Fouriertransformieren. Wie sich im folgenden zeigt, ist dies aber nicht der geeignete Weg, um die Randbedingungen für die Fourierkomponenten zu erhalten. An der Grenzfläche \mathcal{G} setzt man die Randbedingung (3.259) durch

$$R(\pi - \phi) = R(\phi) \quad \text{und} \quad R(\phi) R(-\phi) = 1 \quad (3.304)$$

auf $-\pi \leq \phi \leq \pi$ fort und erhält dann für die Entwicklungskoeffizienten $R_\ell = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{-i\ell\phi} R(\phi)$ die Bedingungen

$$R_{-\ell} = R_\ell^* = (-1)^\ell R_\ell \quad \text{und} \quad \delta_{\ell,0} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} R_m R_{\ell-m}, \quad (3.305)$$

so, daß R_ℓ für gerade ℓ reell und für ungerade ℓ imaginär ist. Dabei bezeichnet R_ℓ^* das komplex konjugierte von R_ℓ . Mit

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{-i\ell\phi} f(x, h(x), \alpha(x) + \phi; t) = e^{-i\ell\alpha(x)} f_\ell(x, h(x); t) \quad (3.306)$$

wird aus der Randbedingung (3.259) ein lineares Gleichungssystem für die Fourierkoeffizienten

$$e^{-i\ell\alpha(x)} f_\ell(x, h(x); t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} R_{m+\ell} e^{-im\alpha(x)} f_m(x, h(x); t). \quad (3.307)$$

Die Randbedingung (3.259) erstreckt sich nur über einen Halbraum $0 \leq \phi \leq \pi$, so daß das Gleichungssystem in (3.307) bei Abbruch der Entwicklung nach der N -ten Ordnung einen N - oder $N + 1$ -dimensionalen Nullraum haben muß. Im Fall $N = 1$ erhält man

$$f_0 = R_0 f_0 + R_1 e^{-i\alpha} f_1 + R_{-1} e^{i\alpha} f_{-1} \quad (3.308)$$

$$e^{-i\alpha} f_1 = R_1 f_0 + R_0 e^{i\alpha} f_{-1} \quad (3.309)$$

$$e^{i\alpha} f_{-1} = R_{-1} f_0 + R_0 e^{-i\alpha} f_1, \quad (3.310)$$

was sich unter Verwendung von $R_{-1} = -R_1$ zu den folgenden Randbedingungen für Dichte die C und die Stromdichte \vec{i} zusammenfassen läßt

$$(1 - R_0) C = -2i R_1 i_\perp, \quad (1 - R_0) i_{||} = 0 \quad \text{und} \quad (1 + R_0) i_\perp = i R_1 C, \quad (3.311)$$

wobei mit \perp und \parallel die Komponenten senkrecht und parallel zur Grenzfläche bezeichnet sind. Dies sind aber zunächst zu viele Bedingungen. Aus den Bedingungen an die R_ℓ in den Gl. (3.305) erhält man $1 = R_0^2 + 2R_1^2$ womit die erste und die letzte Randbedingung in Gl. (3.311) äquivalent sind. Aus $R(0) = 1 = R_0$ folgt aber auch $R_1 = 0$ womit alle Randbedingungen trivial erfüllt sind. Auch in höheren Ordnungen lassen sich die Randbedingungen nicht durch einfaches Trunkieren der Fourierreihen bestimmen.

Das gleiche gilt für die Randbedingung (3.258) am oberen Rand \mathcal{R} . Diese läßt sich nicht wie Gl. (3.259) auf das ganze Intervall $[-\pi, \pi]$ fortsetzen, sondern man erhält unter Verwendung der Heavisidefunktion $\theta(-\phi)$

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \theta_{\ell-m} f_m(x, d; t) = 0 \quad \text{mit} \quad \theta_\ell = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{für } \ell = 0 \\ 0 & \text{für } \ell \text{ gerade} \\ \frac{1}{i\pi\ell} & \text{für } \ell \text{ ungerade} \end{cases}, \quad (3.312)$$

wobei θ_ℓ die Fourierkomponenten der Heavisidefunktion sind. Beim Abschneiden der Entwicklung bei der Ordnung N sollte, da es sich bei Gl. (3.258) um Halbraumbedingungen handelt, das so erhaltene lineare Gleichungssystem einen N - oder $N + 1$ -dimensionalen Nullraum haben. Dies ist nicht der Fall, wie sich numerisch für kleine N leicht nachprüfen läßt.

Durch Fouriertransformieren und Abschneiden der Entwicklung lassen sich also die Randbedingungen für die Momentengleichungen (3.299), (3.300) und (3.301) nicht finden. Deshalb wählt man für die Momentenentwicklung Randbedingungen, welche im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ äquivalent zu den ursprünglichen Randbedingungen (3.258) und (3.259) sind. Dabei sind zwei Ansätze in der Literatur zu finden. Nach Mark (siehe [33, S. 233]) wählt man N Winkel aus dem Intervall $[0, \pi]$ für die man fordert, daß die Bedingung (3.258) erfüllt ist. Aus dem Intervall $[-\pi, 0]$ wählt man genauso viele für die Bedingung (3.259). Problematisch ist, daß dabei das Ergebnis, zum Beispiel bei der Linearisierung, wie später gezeigt wird, stark von der Wahl der Stützstellen abhängt. Wählt man diese im Fall $N = 1$ symmetrisch zur z -Achse, so bleibt als einzige Stützstelle $\phi = \frac{\pi}{2}$ am unteren beziehungsweise $\phi = -\frac{\pi}{2}$ am oberen Rand. Man erhält dann

$$C(x, d; t) - \frac{2}{v} i_z(x, d; t) = f_d(-\frac{\pi}{2}) \quad \text{beziehungsweise} \quad (3.313)$$

$$\frac{1 - R(\frac{\pi}{2})}{1 + R(\frac{\pi}{2})} C(x, h(x); t) = -\frac{2}{v} i_\perp(x, h(x); t). \quad (3.314)$$

Die erste Randbedingung (3.313) läßt sich dabei im stationären Fall (also unter Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit) als slip-Randbedingung $C(x, d + \frac{2D}{v}) = f_d(-\frac{\pi}{2})$ interpretieren. Das heißt, die Randbedingung wird an einer effektiven, um $\frac{2D}{v} = \frac{v}{\sigma}$ verschobenen Grenzfläche erfüllt. Selbiges gilt für (3.314) mit einer modifizierten slip-Länge $-\frac{2D}{v} \frac{1+R(\frac{\pi}{2})}{1-R(\frac{\pi}{2})}$, die für $R(\frac{\pi}{2}) \rightarrow 1$ divergiert. Andererseits

hat die Randbedingung (3.314) genau die Form der einfachen gemischten Randbedingung aus Gl. (3.22) mit $\Gamma = \frac{v}{2} \frac{1-R(\frac{\pi}{2})}{1+R(\frac{\pi}{2})}$, wie sie beim einfachen Laplaceschen Wachstum aus einem Massenwirkungsgesetz hergeleitet wurde. Die dem Massenwirkungsgesetz zugrundeliegenden Raten lassen sich somit als Hüpfraten über eine kinetische Randschicht an der Grenzfläche interpretieren.

Eine andere Möglichkeit Randbedingungen zu stellen ist unter dem Namen Marshaksche Randbedingung bekannt, siehe [33, S. 232]. Dabei wird für $1 \leq \ell \leq N$ gefordert, daß

$$\int_{-\pi}^0 \frac{d\phi}{2\pi} \sin(\ell\phi) f(x, d, \phi) = \int_{-\pi}^0 \frac{d\phi}{2\pi} \sin(\ell\phi) f_d(\phi) \quad \text{und} \quad (3.315)$$

$$\int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \sin(\ell\phi) f(x, h, \alpha + \phi) = \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \sin(\ell\phi) R(\phi) f(x, h, \alpha - \phi). \quad (3.316)$$

Im oben für die Markschen Randbedingungen diskutierten Fall $N = 1$ bedeutet dies beispielsweise, daß am oberen Rand die Stromdichte der einlaufenden Teilchen festgelegt wird. Für höhere Ordnungen wird es aber schwierig eine anschauliche Interpretation zu finden. Dafür bleibt aber keine Freiheit wie zum Beispiel die Wahl der Stützstellen, so daß das Ergebnis eindeutig ist.

Um finite size Effekte zu unterdrücken, wird der obere Rand \mathcal{R} nach $z \rightarrow \infty$ geschoben, wie auch beim Milneproblem. Wie sich zeigt, hat die zu den Momentengleichungen gehörige Matrix einen Nullraum der Dimension eins, so daß es genau eine Eigenlösung gibt, die für $z \rightarrow \infty$ weder divergiert noch verschwindet. Somit genügt es in diesem Fall am oberen Rand die Stromdichte festzulegen, also die Bedingung (3.262) zu fordern.

Zur glatten Grenzfläche

Die Momentengleichungen (3.299), (3.300) und (3.301) stellen nach Abbruch nach der N -ten Ordnung ein lineares partielles Differentialgleichungssystem für die $2N + 1$ Fourierkoeffizienten $a_0(x, z; t)$, $a_1(x, z; t)$, \dots , $a_N(x, z; t)$ und $b_1(x, z; t)$, \dots , $b_N(x, z; t)$ dar. Dieses reduziert sich für eine glatte Grenzfläche \mathcal{G}_0 , zum Beispiel die x -Achse, und im quasistatischen Grenzfall zu gewöhnlichen Differentialgleichungen. Die lineare Stabilitätsanalyse wird dadurch, wie bei den einfachen Wachstumsmodellen am Anfang des Kapitels, analytisch durchführbar. Die eindimensionalen Gleichungen lassen sich in der Form

$$\mathcal{M} \cdot \partial_z \vec{\Psi}_0 = \mathcal{B}_0 \cdot \vec{\Psi}_0 \quad (3.317)$$

Systemen für kleine N zeigt, hat das zweifach gestrichene Gleichungssystem einen Eigenwert null mit der geometrischen Vielfachheit eins, in dem sich die Teilchenzahlerhaltung ausdrückt. Der entsprechende Koeffizient legt im wesentlichen die Stromdichte fest. Damit bleiben noch N Randbedingungen an der Grenzfläche übrig.

Sowohl die Marshakschen als auch die Markschen Randbedingungen sind linear und somit lassen sich die Entwicklungskoeffizienten aus einem linearen Gleichungssystem bestimmen. Um die Auswirkung der endlichen mittleren freien Weglänge nicht durch andere Effekte zu überdecken, wird die Reflektivität $R(\phi) = 0$ gesetzt, da absorbierende Randbedingungen beim Laplaceschen Wachstum auf eine einfache lineare Dispersionsrelation führen, siehe Gl. (3.35). Für die Marshaksche Bedingung erhält man als Lösung für die glatte Grenzfläche für $N = 1$

$$a_{00}(z) = 4 \frac{\sigma}{v} I z + \pi I, \quad a_{10}(z) = 0 \quad \text{und} \quad b_{10}(z) = -2 I \quad (3.320)$$

und für $N = 2$

$$\begin{aligned} a_{00}(z) &= 4 \frac{\sigma}{v} I z + \pi I, & a_{10}(z) &= 0, & a_{20}(z) &= 0, \\ b_{10}(z) &= -2 I & \text{und} & & b_{20}(z) &= 0. \end{aligned} \quad (3.321)$$

Das Ergebnis hängt bei den Markschen Randbedingungen von der Wahl der Stützstellen ab. Für $N = 1$ gibt es nur eine Stützstelle ξ und man erhält die Lösung

$$a_{00}(z) = 4 I \left(\frac{\sigma}{v} z + \sin \xi \right), \quad a_{10}(z) = 0 \quad \text{und} \quad b_{10}(z) = -2 I. \quad (3.322)$$

Sobald $\xi \neq \frac{\pi}{2}$ ist, ist die Randbedingung unsymmetrisch gestellt, was Auswirkungen auf die Dispersionsrelation haben wird. Um die Zahl der freien Parameter einzugrenzen, werden bei $N = 2$ die Randbedingungen symmetrisch gewählt, mit den Stützstellen $\frac{\pi}{2} - \xi$ und $\frac{\pi}{2} + \xi$. Die Lösung für die glatte Grenzfläche ist dann

$$\begin{aligned} a_{00}(z) &= 4 I \left(\frac{\sigma}{v} z + \cos \xi \right), & a_{10}(z) &= 0, & a_{20}(z) &= 0, \\ b_{10}(z) &= -2 I & \text{und} & & b_{20}(z) &= 0. \end{aligned} \quad (3.323)$$

Wegen der Translationssymmetrie in x -Richtung müssen alle Kosinusterme $a_{\ell 0}$ für $\ell \geq 1$ verschwinden. Für unsymmetrisch gestellte Markschen Randbedingungen ist das nicht mehr der Fall, obwohl das betrachtete System translationssymmetrisch ist.

Die mittlere Geschwindigkeit der Grenzfläche ist durch die Stromdichte nach Gl. (3.260), also durch den Koeffizienten von $b_{10}(0)$ gegeben, $w_0 = -F I$.

wobei der erste Term in $f_0(z, \phi)$ verschwindet, da er sich zur Divergenz der Stromdichte an der glatten Grenzfläche aufintegriert. Der Term mit der Ableitung nach ϕ wird ebenfalls null, da er proportional zur Stromdichte parallel zur glatten Grenzfläche ist, die wegen der Symmetrie verschwindet. Für $N = 1$ erhält man dann die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = -2\pi F I \frac{\frac{2v}{\pi} k}{\frac{2v}{\pi} + \frac{v^2}{2\sigma} k}, \quad (3.328)$$

dargestellt in Abb. 3.23(a) für verschiedene Werte von $\frac{\sigma}{v}$. Sie hat die gleiche Form wie die des Laplaceschen Wachstums mit endlicher Anlagerungswahrscheinlichkeit und in der gleichen Geometrie, also Gl. (3.32). Dabei ist $\Gamma = \frac{2v}{\pi}$ und $D = \frac{v^2}{2\sigma}$ und die Stromdichte $2\pi I$. Die Dispersionsrelation für $N = 2$ ist in Abb. 3.23(b) gegenübergestellt und hat die Form

$$\omega(k) = \frac{-\frac{8\pi}{3} F I \frac{\sigma}{v} \left(9\pi \frac{\sigma^3}{v^3} + 4k^2 + \left(12 \frac{\sigma^2}{v^2} - 4k^2 \right) \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}} \right)}{\pi \left(6k^2 \frac{\sigma^2}{v^2} + 2k^4 + 12 \frac{\sigma^4}{v^4} + 3k \frac{\sigma^3}{v^3} \right) + \left(16 \frac{\sigma^3}{v^3} + \pi \sigma^2 - 2\pi k^3 \right) \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}}}. \quad (3.329)$$

Sie unterscheidet sich von der für $N = 1$ erst in der Ordnung $\mathcal{O}\left(\frac{k^3}{\sigma^2}\right)$ für kleine k beziehungsweise große σ ,

$$\omega(k) = -2\pi F I k + \frac{\pi^2 F v I}{2 \sigma} k^2 - \frac{\pi F v I (9\pi^3 + 24\pi^2 - 72\pi - 128)}{24 (3\pi + 8) \sigma^2} k^3 + \mathcal{O}\left(\frac{k^4}{\sigma^3}\right). \quad (3.330)$$

Bestimmt man die Randbedingungen nach Mark an den Stützstellen $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N\}$, so müssen die Terme in $f_0(z, \phi)$ in Gl. (3.278) mitgenommen werden. Aus Gl. (3.327) bestimmt man dann die Dispersionsrelation, die von der Wahl der Stützstellen abhängt. Im Fall $N = 1$ erhält man für die Stützstelle ξ , die gleich der bei der Berechnung der Lösung für die glatte Grenzfläche gewählt ist,

$$\omega(k) = -2\pi F I \frac{(2v - i k \frac{v^2}{2\sigma} \cos \xi) k}{2v - k \frac{v^2}{2\sigma} (\sin \xi - i \cos \xi)}. \quad (3.331)$$

Wählt man asymmetrische Stützstellen führt dies hier zu einer komplexen Dispersionsrelation, was die Notwendigkeit, die Stützstellen symmetrisch zu wählen zeigt. Für $\xi = \frac{\pi}{2}$ erhält man eine Dispersionsrelation, wie beim Laplaceschen Wachstum mit dritten Randbedingungen, siehe Gl. (3.32), genauso wie bei den

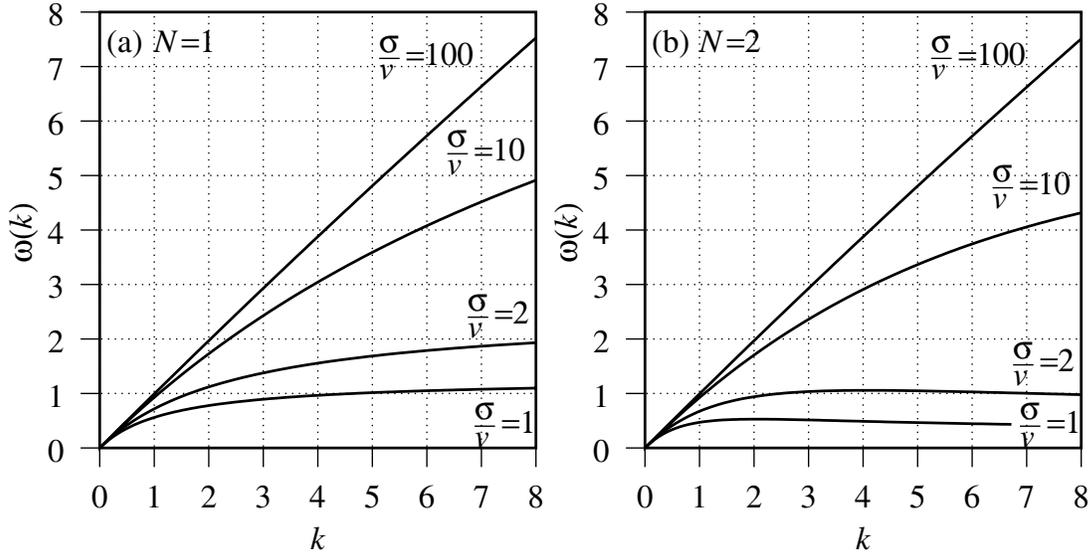


Abbildung 3.23: **Dispersionsrelation für Marshakschen Randbedingungen und $R(\phi) = 0$ für verschiedene Werte von $\frac{\sigma}{v}$. In (a) ist die Entwicklung nach $N = 1$ und in (b) nach $N = 2$ abgebrochen. Der Faktor $-FI$ bestimmt die Skala für $\omega(k)$.**

Marshakschen Randbedingungen, nur mit anderen, bereits bei der Diskussion der Marshschen Randbedingungen berechneten Werten $\Gamma = \frac{v}{2}$ und $D = \frac{v^2}{2\sigma}$. In Abb. 3.24(a) ist die Dispersionsrelation für verschiedene Werte von $\frac{\sigma}{v}$ gegen k aufgetragen. Für kleine Wellenzahlen erhält man dann $\omega(k) = -2\pi FI(1 - \frac{v}{\sigma}k)k + \mathcal{O}(k^3)$. Bricht man die Entwicklung erst nach der zweiten Ordnung $N = 2$ ab, so hat man mehrere Möglichkeiten die Stützstellen symmetrisch zu wählen, wie bei der Behandlung der glatten Grenzfläche gezeigt. Wählt man die gleichen Stützstellen $\frac{\pi}{2} - \xi$ und $\frac{\pi}{2} + \xi$ so erhält man

$$\begin{aligned}
 \omega(k) = & -2\pi FI \frac{\sigma}{v} \left(\left(k - \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}} \right) k^2 \cos 2\xi \right. \\
 & \left. + \frac{\sigma}{v} \left(\sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}} + 4 \cos \xi \right) \right) \\
 & \div \left(\cos \xi \left(2k^2 \cos 2\xi \left(\left(k - \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}} \right) + 2 \frac{\sigma^2}{v^2} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\sigma}{v} \left(k \frac{\sigma}{v} \left(k + \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}} \right) + 4 \left(k \cos \xi + \frac{\sigma}{v} \right) \right) \right) \right) \\
 & + \frac{\sigma^3}{v^3} \sqrt{k^2 + 4 \frac{\sigma^2}{v^2}}. \tag{3.332}
 \end{aligned}$$

In Abb. 3.24(b) ist die Dispersionsrelation für verschiedene Streuquerschnitte gezeigt, wobei $\xi = \frac{\pi}{4}$. Die Wahl der Stützstellen beeinflusst das Verhalten der Dispersionsrelation bereits für kleine Wellenzahlen beziehungsweise große σ in dem Term der Ordnung $\mathcal{O}(\frac{k^2}{\sigma})$

$$\omega(k) = 2\pi F I \left(1 - \frac{v \cos \xi}{\sigma} k \right) k + \mathcal{O}\left(\frac{k^3}{\sigma^2}\right) \quad (3.333)$$

und man erhält in dieser Ordnung nur im entarteten Fall $\xi = 0$, also wenn die Stützstellen aufeinander fallen, das selbe Verhalten wie nach dem Abbruch bei $N = 1$. Die Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der Wahl von ξ ist in Abb. 3.24(c) illustriert.

Zu endlichen Reflektivitäten

Bei der obigen Diskussion hat sich gezeigt, daß eine kleine endliche mittlere freie Weglänge den gleichen Einfluß auf die Stabilität einer absorbierenden Grenzfläche hat wie die Kinetik des Anlagerungsprozesses im Laplaceschen Wachstum. Für $\frac{\sigma}{v} \rightarrow \infty$ erhält man wieder eine lineare Dispersionsrelation. Eine Grenzfläche mit endlicher Reflektivität sollte aber für kleine mittlere freie Weglängen einem Laplaceschen Wachstumsmodell mit endlicher Anlagerungswahrscheinlichkeit entsprechen. Für die Reflektivität aus Gl. (3.288) erhält man nach analoger Rechnung wie für $R(\phi) = 0$ mit den Marshschen Randbedingungen bei Abbruch der Entwicklung nach $N = 1$

$$\omega(k) = -2\pi F I \frac{-\frac{2vI}{A} k}{-\frac{2vI}{A} + \frac{v^2}{\sigma} k}. \quad (3.334)$$

Der Parameter $-\frac{A}{2I}$, der die Reflektivität bestimmt, renormiert zwar die Anlagerungswahrscheinlichkeit $\Gamma = -\frac{2vI}{A}$, für $\frac{\sigma}{v} \rightarrow \infty$ geht die Dispersionsrelation aber auch wieder in eine in k lineare über. Erwartet hätte man eine Dispersionsrelation, die auch in diesem Grenzfall noch die selbe Struktur behält, also in die des Laplaceschen Wachstumsmodells mit endlichem Γ übergeht. Auch wenn die Momentenentwicklung erst bei $N = 2$ abgebrochen wird ist dies nicht der Fall.

Dabei handelt es sich um einen Artefakt der Momentenentwicklung, da auch die Marshsachen Randbedingungen auf das Ergebnis in Gl. (3.334) führen, wenn die Entwicklung nach $N = 1$ abgebrochen wird. Abhilfe könnte die Verwendung anderer Näherungsmethoden wie der Hilbertentwicklung oder numerische Simulation des Boltzmannwachstums bringen. Bei der Hilbertentwicklung ist aber die Implementierung der Randbedingungen äußerst kompliziert und numerische Simulationen sind sehr aufwendig.

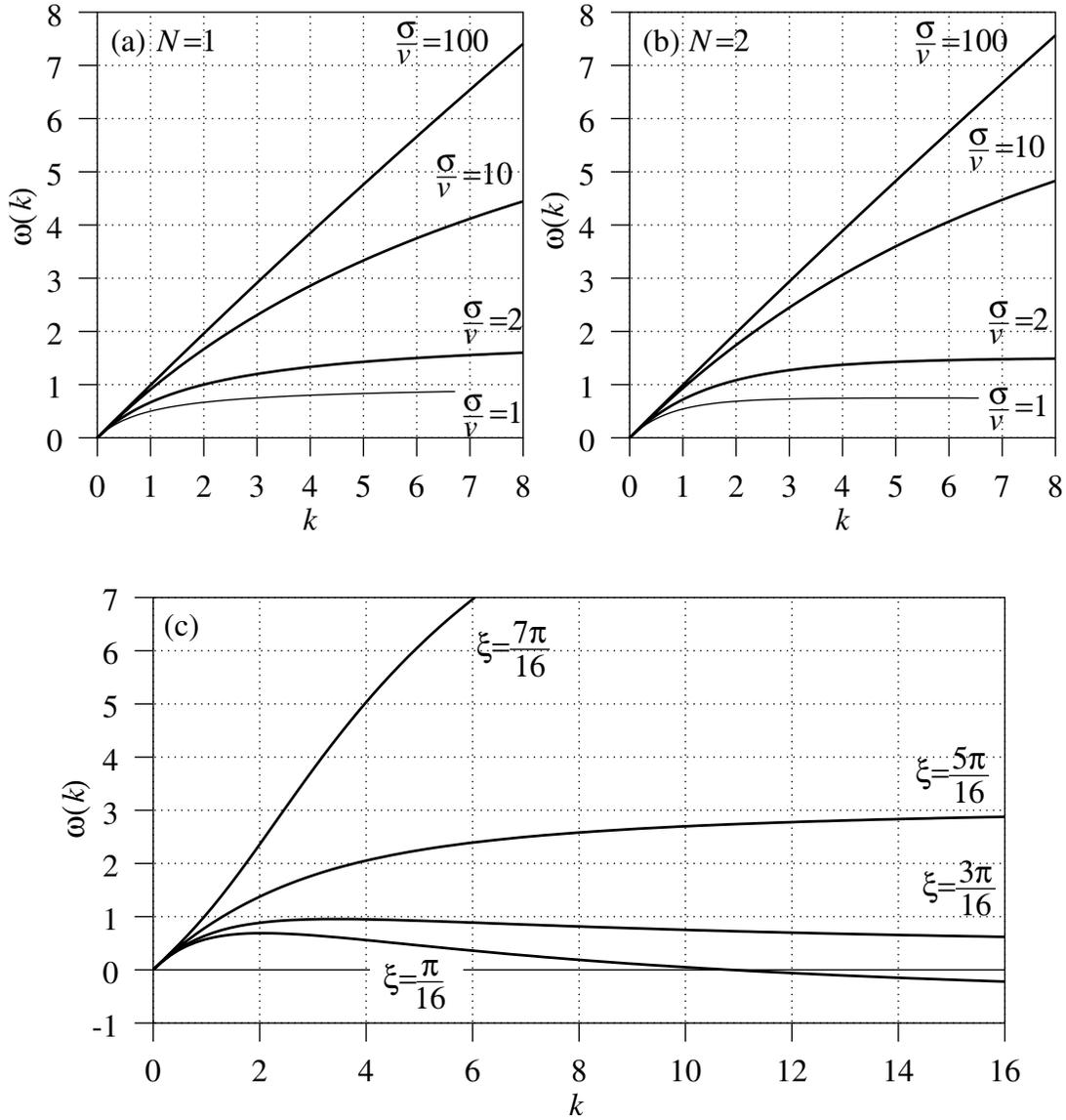


Abbildung 3.24: Dispersionsrelation für Markschen Randbedingungen und $R(\phi) = 0$ für verschiedene Werte von $\frac{\sigma}{v}$. In (a) ist die Entwicklung nach $N = 1$ und in (b) nach $N = 2$ abgebrochen, wobei die Stützstellen $\frac{\pi}{4}$ und $\frac{3\pi}{4}$ sind. Der Faktor FI bestimmt die Skala für $\omega(k)$. Abbildung (c) zeigt die Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der Wahl der Stützstellen $\frac{\pi}{2} - \xi$ und $\frac{\pi}{2} + \xi$ für $N = 2$ und $\frac{\sigma}{v} = 2$.

3.4.6 Auf kleinen Skalen – Ballistic deposition

Betrachtet man Skalen viel kleiner als die mittlere freie Weglänge, befindet man sich in dem Grenzfall $\sigma \rightarrow 0$. Dieser Fall entspricht der ballistischen Deposition von Teilchen. Anders als bei kleinen mittleren freien Weglängen, wo der Entwicklungsparameter $\frac{1}{\sigma}$ die höchste Ableitung in der Transportgleichung multipliziert, kann in diesem Fall die Boltzmann-Gleichung in einer einfachen Störungsentwicklung $f(x, z, \phi) = f_0(x, z, \phi) + f_\sigma(x, z, \phi) + \mathcal{O}(\sigma^2)$ um $\sigma = 0$ gelöst werden. Dabei muß aber darauf geachtet werden, daß alle Längenskalen in dem Problem klein gegen die mittlere freie Weglänge sein müssen. Dies gilt für den Abstand d aber im Prinzip auch für die lateralen Abmessungen des Systems. In der Hoffnung, daß der Anteil an nahezu parallel zur x -Achse fliegenden Teilchen unbedeutend ist, wird hier weiterhin die laterale Ausdehnung des Systems nicht eingeschränkt.

Im rein ballistischen Fall reduziert sich die Transportgleichung demnach auf eine partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial f_0}{\partial t}(x, z, \phi; t) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0(x, z, \phi; t) = 0. \quad (3.335)$$

Für die höheren Ordnungen $f_{\sigma^\ell}(x, z, \phi; t)$ in σ erhält man dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\sigma^\ell}}{\partial t}(x, z, \phi; t) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_{\sigma^\ell}(x, z, \phi; t) \\ = \sigma \left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} f_{\sigma^{\ell-1}}(x, z, \phi'; t) - f_{\sigma^{\ell-1}}(x, z, \phi; t) \right). \end{aligned} \quad (3.336)$$

Die Randbedingungen (3.258) und (3.259) müssen von allen Ordnungen erfüllt werden.

Führt man dann die lineare Stabilitätsanalyse durch, so entwickelt man gleichzeitig um $\sigma = 0$ und $\delta h = 0$. Will man analytische Ergebnisse erhalten, kann man in δh nur bis zur ersten Ordnung gehen, während im Prinzip beliebig viele Ordnungen in σ mitgenommen werden können. Hier werden aber nur die Terme

$$f(x, z, \phi) = f_{00}(z, \phi) + f_{\sigma 0}(z, \phi) + f_{0h}(x, z, \phi) + f_{\sigma h}(x, z, \phi) \quad (3.337)$$

betrachtet. Des weiteren wird wieder in quasistatischer Näherung die Zeitableitungen der Phasenraumdichte zu null gesetzt.

Die glatte Grenzfläche mit $\sigma = 0$

Der Term $f_{00}(z, \phi)$ entspricht der ballistischen Ablagerung auf einer glatten Grenzfläche. Aus Gl. (3.335) erhält man für diese

$$\sin \phi \frac{\partial f_{00}}{\partial z}(z, \phi) = 0 \quad (3.338)$$

und damit aus den Randbedingungen (3.258) und (3.259) für $\delta h = 0$ und $\alpha = 0$

$$f_{00}(d, \phi) = f_d(\phi) \quad \text{für } -\pi \leq \phi \leq 0 \quad (3.339)$$

$$f_{00}(0, \phi) = R(\phi) f_{00}(0, -\phi) \quad \text{für } 0 \leq \phi \leq \pi \quad (3.340)$$

direkt die Lösung

$$f_{00}(z, \phi) = \begin{cases} f_d(\phi) & \text{für } -\pi \leq \phi \leq 0 \\ R(\phi) f_d(-\phi) & \text{für } 0 \leq \phi \leq \pi \end{cases} \quad (3.341)$$

Die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche bei der ballistischen Deposition ist

$$w_0 = -F \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \sin \phi f_d(-\phi) (R(\phi) - 1) \quad (3.342)$$

und damit positiv, da die Reflektivität positiv und kleiner als eins sein muß.

In erster Ordnung in σ

Die Korrekturen erster Ordnung in σ für die glatte Grenzfläche genügen der inhomogenen Differentialgleichung

$$\sin \phi \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(z, \phi) = \sigma \left(\int_{-\pi}^\pi \frac{d\phi'}{2\pi} f_{00}(z, \phi') - f_{00}(z, \phi) \right) = \sigma S_0(\phi) \quad (3.343)$$

und den Randbedingungen

$$f_{\sigma 0}(d, \phi) = 0 \quad \text{für } -\pi \leq \phi \leq 0 \quad (3.344)$$

$$f_{\sigma 0}(0, \phi) = R(\phi) f_{\sigma 0}(0, -\phi) \quad \text{für } 0 \leq \phi \leq \pi. \quad (3.345)$$

Die Lösung erhält man einfach durch Integration von Gl. (3.338) unter Berücksichtigung der Randbedingungen, da die Inhomogenität $S_0(\phi)$ nicht von z abhängt

$$f_{\sigma 0}(z, \phi) = \begin{cases} \frac{\sigma}{\sin \phi} (z - d) S_0(\phi) & \text{für } -\pi \leq \phi \leq 0 \\ \frac{\sigma}{\sin \phi} z S_0(\phi) + R(\phi) f_{\sigma 0}(0, -\phi) & \text{für } 0 \leq \phi \leq \pi \end{cases} \quad (3.346)$$

Durch die Streuung wird ein Teil der bei $z = d$ startenden Teilchen zurückgestreut bevor sie die Grenzfläche erreichen. Dadurch muß sich aber die Geschwindigkeit der glatten Grenzfläche nicht unbedingt verlangsamen. Die Geschwindigkeit ändert sich um

$$w_\sigma = -F \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} S_0(-\phi) (R(\phi) - 1), \quad (3.347)$$

wobei $S_0(-\phi) = \int_0^\pi \frac{d\phi'}{2\pi} (R(\phi') + 1) f_d(-\phi') - f_d(\phi)$ für $\phi > 0$. Der Grund ist, daß die verschiedenen Flugrichtungen unterschiedlich stark zum Wachstum der Grenzfläche beitragen. Treten am oberen Rand die Teilchen hauptsächlich aus Richtungen ein, in der die Reflektivität groß ist, so kann die Streuung den Anteil der stark beitragenden Richtungen anheben und somit die Wachstumsgeschwindigkeit erhöhen, auch wenn einige Teilchen zurückgestreut werden.

Ballistische Ablagerung auf kleinen Störungen

Der Term $f_{0h}(x, z, \phi)$ beschreibt die ballistische Ablagerung auf einer Oberfläche mit kleiner Rauigkeit. Nach Fouriertransformation bezüglich x erhält man aus Gl. (3.335)

$$i k \cos \phi f_{0h}(k, z, \phi) + \sin \phi \frac{\partial f_{0h}}{\partial z}(k, z, \phi) = 0. \quad (3.348)$$

Die Randbedingungen sind

$$f_{0h}(k, d, \phi) = 0 \quad \text{für} \quad -\pi \leq \phi \leq 0 \quad \text{und} \quad (3.349)$$

$$f_{0h}(k, 0, \phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi) = R(\phi) \left(f_{0h}(k, 0, -\phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(-\phi) \right) \\ \text{für} \quad \pi \leq \phi \leq 0, \quad (3.350)$$

da $\partial_z f_{00} = 0$. Die Lösung ist

$$f_{0h}(k, z, \phi) \quad (3.351) \\ = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad -\pi \leq \phi \leq 0 \\ -i k \delta h(k) \left(R(\phi) \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(-\phi) - \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi) \right) e^{-i k \cot \phi z} & \text{für} \quad 0 \leq \phi \leq \pi \end{cases}$$

Damit ist die Dispersionsrelation für das ballistische Wachstum rein imaginär

$$\omega_0(k) = i k F \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \left(R(\phi) \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(-\phi) - \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi) \right) \quad (3.352)$$

und für bezüglich $\frac{\pi}{2}$ symmetrische $f_d(\phi)$ gleich null. Eine rein komplexe Dispersionsrelation bedeutet, daß die Störungen ihre Amplitude nicht ändern aber ihre Phase und somit wie Wellen über die Oberfläche wandern. Im symmetrischen Fall ist die ganze Oberfläche marginal stabil, was sich daraus erklärt, daß bei der ballistischen Deposition alle Punkte auf der Oberfläche unabhängig voneinander wachsen, zumindest solange keine Abschattungseffekte auftreten.

Erste Ordnung in σ und δh

Nimmt man bei der ballistischen Deposition kleine Streuwahrscheinlichkeiten an, so erhält man für die Korrektur die inhomogene Differentialgleichung

$$i k \cos \phi f_{\sigma h}(k, z, \phi) + \sin \phi \frac{\partial f_{\sigma h}}{\partial z}(k, z, \phi) = \sigma S_h(z, \phi) \\ = \sigma \left(\int_{-\pi}^\pi \frac{d\phi'}{2\pi} f_{0h}(k, z, \phi') - f_{0h}(k, z, \phi) \right) \quad (3.353)$$

mit den Randbedingungen

$$f_{\sigma h}(k, d, \phi) = 0 \quad \text{für} \quad -\pi \leq \phi \leq 0 \quad (3.354)$$

am oberen Rand des Gebietes und

$$\begin{aligned} f_{\sigma h}(k, 0, \phi) + \delta h \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(0, \phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial \phi}(\phi) \\ = R(\phi) \left(f_{\sigma h}(k, 0, -\phi) + \delta h \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(0, -\phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial \phi}(-\phi) \right) \end{aligned} \quad (3.355)$$

für $\pi \leq \phi \leq 0$ an der Grenzfläche. Da keine höheren Ordnungen mehr betrachtet werden, genügt es die Phasenraumdichte an der Stelle $z = 0$ zu berechnen. Nach [62, A.4.3] gilt

$$f_{\sigma h}(k, 0, \phi) = \begin{cases} \sigma \int_d^0 dz S_h(z, \phi) e^{i k z \cot \phi} & \text{für } -\pi \leq \phi \leq 0 \\ R(\phi) f_{\sigma h}(k, 0, -\phi) & \text{für } 0 \leq \phi \leq \pi \end{cases} . \quad (3.356)$$

Für $f_d(\phi)$ und $R(\phi)$ symmetrisch bezüglich $\frac{\pi}{2}$ ist $S_h(z, \phi)$ reell, da dann $\frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi)$ asymmetrisch ist und mit Gl. (3.351) gilt

$$S_h(z, \phi) = -k \delta h(k) \int_0^\pi \frac{d\phi'}{2\pi} \left(R(\phi') \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(-\phi') - \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi') \right) \sin(k z \cot \phi'). \quad (3.357)$$

Da in dem Fall, daß $f_d(\phi)$ und $R(\phi)$ symmetrisch bezüglich $\frac{\pi}{2}$ sind die Dispersionsrelation $\omega_0(k)$ verschwindet, ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung in erster Ordnung in σ

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta h}{\partial t}(k) \\ = -F \int_{-\pi}^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \sin \phi \left(f_{\sigma h}(k, 0, \phi) + \delta h(k) \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(0, \phi) + i k \delta h(k) \frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial \phi}(0, \phi) \right). \end{aligned} \quad (3.358)$$

Nach Gl. (3.343) gilt $\frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(0, \phi) = \frac{\sigma}{\sin \phi} S_0(\phi)$ und aufgrund der Teilchenzahlerhaltung bei der Streuung $\int_{-\pi}^\pi \frac{d\phi}{2\pi} S_0(\phi) = 0$. Somit fällt der Term mit $\frac{\partial f_{\sigma 0}}{\partial z}(0, \phi)$ heraus. Des weiteren ist die Ableitung von $f_{\sigma 0}$ nach ϕ asymmetrisch bezüglich $\phi = \frac{\pi}{2}$, womit dieser Term auch entfällt. Mit Gl. (3.355) und den selben Argumenten bezüglich der Terme mit $f_{\sigma 0}$ folgt dann für die Wachstumsgeschwindigkeit der Störung

$$\frac{\partial \delta h}{\partial t}(k) = -F \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \sin \phi \left(f_{\sigma h}(k, 0, -\phi) + \delta h(k) \frac{\sigma S_0(\phi)}{\sin \phi} (R(\phi) - 1) \right). \quad (3.359)$$

Der zweite Term mit $S_0(\phi)$ gibt eine nichtverschwindende additive Konstante zur Dispersionsrelation, die nicht von k abhängt. Ausgeschrieben hat der erste Term

die Form

$$i k \delta h(k) F \sigma \int_0^\pi \frac{d\phi}{2\pi} \int_d^0 dz \int_0^\pi \frac{d\phi'}{2\pi} \sin \phi (R(\phi) - 1) \\ \times \left(R(\phi') \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(-\phi') - \frac{\partial f_{00}}{\partial \phi}(\phi') \right) e^{i k z (\cot \phi - \cot \phi')}. \quad (3.360)$$

Da nicht gewährleistet ist, daß die Integrationen vertauscht werden dürfen, lassen sich kaum Aussagen über das asymptotische Verhalten des Ausdruckes für große k machen. Falls aber $f_d(\phi)$ und $R(\phi)$ konstant sind, fällt der Term weg. Da für $k \rightarrow \infty$ die Integranden aber immer schneller oszillieren, zumindest für $z \neq 0$, sollte dieser Ausdruck für sehr große k gegen null gehen. Andererseits würde man erwarten, daß der Grenzfall $k \rightarrow \infty$ dem Limes $\sigma \rightarrow 0$ entspricht. Demnach sollten sich die Terme mit $S_0(\phi)$ und der mit $f_{\sigma h}$ in Gl. (3.359) für $k \rightarrow \infty$ kompensieren und die Dispersionsrelation in diesem Fall gegen null gehen, genauso wie die Ordnung $\mathcal{O}(\sigma^0)$. Um σ aus der Boltzmann-Gleichung herauszukalieren muß aber nicht nur die Richtung parallel zur Grenzfläche, sondern auch die senkrecht dazu betrachtet werden, so daß die Grenzwerte $k \rightarrow \infty$ und $\sigma \rightarrow 0$ nicht äquivalent sein müssen.

3.5 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden lineare Stabilitätsanalysen glatter Grenzflächen von, im Vergleich zu den im Kapitel 2 entwickelten Modellen für das Porenwachstum in Silizium stark vereinfachten Modellen durchgeführt. Dabei war das Ziel, den Einfluß verschiedener Modelleigenschaften und der dadurch eingeführten Längenskalen auf das Oberflächenwachstum zu untersuchen. Die Ergebnisse sind im folgenden tabellarisch aufgelistet:

Oberflächenspannung: Die Oberflächenspannung bewirkt immer eine Stabilisierung der Grenzfläche auf kleinen Skalen und kann unter Umständen alle Moden stabilisieren, wenn sie stark genug ist. Für sehr große Wellenzahlen dominiert immer die Oberflächenspannung und bewirkt, daß $\omega(k)$ mindestens mit $-k^2$ fällt.

Endliche Reaktionsgeschwindigkeit: Berücksichtigt man die Kinetik des Anlagerungsprozesses in Form eines Massenwirkungsgesetzes so hat die Dispersionsrelation in Abwesenheit von Oberflächenspannung einen Grenzwert für $k \rightarrow \infty$ und das Spektrum der Zeitentwicklung ist beschränkt, zumindest in quasistatischer Näherung. Das Vorzeichen des Grenzwertes hängt von den anderen Modellparametern ab.

Verarmungszone: Eine Verarmungszone an der Grenzfläche wirkt sich stabilisierend auf langwellige Moden aus. Allerdings ist nicht klar ob sich das

Ergebnis des betrachteten stark vereinfachten Modells ohne weiteres auf kompliziertere Modelle mit mehreren Sorten Ladungsträger übertragen läßt.

Diffusionskonstante/Beweglichkeit/Leitfähigkeit: Das Verhältnis der Beweglichkeiten bestimmt das Verhalten der Dispersionsrelation für große Wellenzahlen. Bewegt sich die Grenzfläche in Richtung des niedrigeren Beweglichkeit sind kleine Störungen instabil, andernfalls stabil.

Abschirm-/Diffusionslänge: Eine endliche Abschirm- oder Diffusionslänge wirkt sich vor allem auf langwellige Moden aus. Durch den Abschirmeffekt wachsen weit voneinander entfernte Punkte auf der Grenzfläche unabhängig voneinander. Das Vorzeichen der Dispersionsrelation für kleine Wellenzahlen ist durch das Verhältnis der Diffusionslängen bestimmt. Bewegt sich die Grenzfläche in Richtung der viel größeren Diffusionslänge sind die langwelligen Moden stabil, andernfalls instabil.

Nichtlineare Randbedingungen: Nichtlineare Randbedingungen, wie sie bei der Beschreibung der Reaktion von mehreren Komponenten an der Grenzfläche auftreten, führen auf nichtlineare Abhängigkeiten der Stabilität der Grenzfläche von den Modellparametern. Insbesondere kann die Grenzfläche für große Wellenzahlen durch Erhöhen der Stromdichte stabilisiert werden.

Änderung der Valenz: Ändert sich die Valenz der Grenzflächenreaktion mit der Stromstärke, wie es beim Übergang von der Porenbildung zum Elektropolieren im Silizium der Fall ist, so kann dies dazu führen, daß sich das Vorzeichen der Dispersionsrelation umkehrt. Dabei werden stabile Moden instabil und instabile Moden stabil.

Mittlere freie Weglänge: Strukturen, die näher als die mittlere freie Weglänge beieinander liegen wachsen im wesentlichen unabhängig voneinander, solange keine Abschattung auftritt. Damit wirkt sich die mittlere freie Weglänge stabilisierend auf kurzwellige Moden aus. Im Grenzfall unendlicher mittlerer freier Weglänge wird die Dispersionsrelation null und alle Moden sind marginal stabil.

Endliche Systemgröße: Werden die Randbedingungen für die, das Wachstum bestimmenden Felder in endlicher Entfernung von der bewegten Grenzfläche gestellt, beeinflußt dieser Abstand vor allem die Stabilität von Moden mit großen Wellenlängen. Dabei kann der Rand die Grenzfläche stabilisieren oder destabilisieren, je nach dem, ob die Grenzfläche zu diesem hingezogen oder abgestoßen wird. Die Nullmode muß also nicht marginal stabil sein.

Zudem kann sich die Änderung des Abstands effektiv als Änderung der Randwerte auswirken, was zusammen mit nichtlinearen Randbedingungen zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung der kurzwelligen Moden führen

kann. Diese Abstandsänderung kann auch durch die Fortbewegung der glatten Grenzfläche $h_0(t)$ geschehen.

Quasistationäre Näherung: Wie sich zeigt, ist die Zeitentwicklung für die Störung der glatten Grenzfläche nicht mehr notwendigerweise hermitesch, wenn die Zeitabhängigkeit des, das Wachstum bestimmenden Feldes mitberücksichtigt wird. Der Teil des Spektrums der Zeitentwicklung, der analytisch zugänglich ist, legt aber nahe, daß sich die Zeitabhängigkeit der Feldes nur auf großen Skalen auswirkt. Durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von Störungen durch das, das Wachstum bestimmende Feld, wachsen weit voneinander entfernte Punkte auf der Grenzfläche unabhängig voneinander. Die Dispersionsrelation für kleine k wird sich dadurch in Richtung marginaler Stabilität bewegen.

Kapitel 4

Zusammenfassung

4.1 Lineare Stabilität und poröses Silizium

Aus den linearen Stabilitätsanalysen im vorangegangenen Kapitel lassen sich allgemeine Aussagen über den Einfluß von verschiedenen Längenskalen auf das Oberflächenwachstum machen. In diesem Kapitel werden diese auf das poröse Silizium übertragen.

4.1.1 Auf der Nanometerskala

Die meisten Modelle für Porenbildung im Silizium gingen bisher davon aus, daß die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Silizium instabil sein muß, insbesondere auf der Skala der Poren. Es stellt sich jedoch heraus, daß dies nicht unbedingt der Fall sein muß. Bei der rein ballistischen Deposition ist die Grenzfläche marginal stabil und dennoch bilden sich durch Rauschen poröse Aggregate mit sehr rauher Oberfläche [4].

Selbst bei stabilen Oberflächen, also für $\omega(k) < 0$, kann Rauschen starke Rauigkeit hervorrufen, zum Beispiel im Edward-Wilkinson-Modell

$$\partial_t h = \nu \Delta h + \eta, \quad (4.1)$$

mit unkorreliertem Rauschen η und einem positiven Parameter ν . Dieses beschreibt gerade eine durch Oberflächenspannung stabilisierte Grenzfläche im Limes kleiner Gradienten $|\vec{\nabla}h| \ll 1$. In diesem Modell können die Auslenkungen auf großen Skalen beliebig anwachsen, nur beschränkt durch die Systemgröße. Auf kleinen Skalen bleibt die Grenzfläche aber glatt. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die Oberflächenspannung bei den Mikroporen erst auf einer Skala kleiner oder gleich dem Kristallitdurchmesser wirksam sein darf, also auf der gleichen Skala auf der Quanteneffekte und die Helmholtzschicht das Wachstum beeinflussen.

Stabilitätsanalysen von Modellen ohne Oberflächenspannung wie auch des Boltzmannwachstums mit sehr großer mittlerer freier Weglänge haben auf Dispersionsrelationen geführt, die für große k gegen einen Grenzwert gehen. Ist

dieser positiv, so steht dem Porenwachstum nichts im Wege. Ob sich bei einer negativen, nach unten beschränkten Dispersionsrelation durch starkes Rauschen auch Poren bilden können, bleibt zu klären. Dazu sind aber Simulationen der vollen nichtlinearen Dynamik der Grenzfläche nötig.

4.1.2 Makroporen

Über die Form und den typischen Abstand der Makroporen lassen sich aus linearen Stabilitätsanalysen von glatten Grenzflächen kaum Aussagen machen. Unter äquivalenten Wachstumsbedingungen bilden sich in n-Si Makroporen, in p-Si aber nicht. Zudem beobachtet man, daß die Grenzfläche auf sehr großen Skalen in beiden Fällen stabil ist. Damit bleiben zwei Fragestellungen, die im Rahmen von linearen Stabilitätsanalysen behandelt werden können. Zum einen, warum die Grenzfläche zwischen Porenschicht und Halbleiter auf sehr großen Skalen stabil ist, und zum anderen, warum die Grenzfläche auf der Skala der Makroporen beim p-Silizium stabil, beim n-Silizium aber instabil ist.

Die Diffusions- und Abschirmlängen im Silizium sind wesentlich größer als im Elektrolyten. Überträgt man die Ergebnisse der Stabilitätsanalysen von Helmholtzschen Wachstumsmodellen auf die Porenbildung im Silizium, würde dies bedeuten, daß langwellige Störungen auf der Grenzfläche instabil sein sollten. Auf Skalen, die viel größer als die Verarmungszonenbreite sind, kann der Halbleiter als Ohmscher Leiter angesehen werden, während der Transport im Elektrolyten wegen der Abschirmung des elektrischen Feldes alleine durch Diffusion geschieht. Die Leitfähigkeit des Halbleiters ist meist größer als die des Elektrolyten. Um das Ergebnis der Linearisierung der Laplaceschen Wachstumsmodelle hier anwenden zu können, müssen auf beiden Seiten der Grenzfläche Felder mit der gleichen Dimension betrachtet werden, so daß die Leitfähigkeit zusätzlich durch die Elementarladung zu teilen ist, bevor sie mit der Diffusionskonstanten verglichen werden kann. Damit ist die Grenzfläche auf dieser Skala auf jeden Fall stabil. Da die Porenwände und Kristallite an Ladungsträgern verarmt und somit hochohmig sind, sinkt zudem die effektive Leitfähigkeit beziehungsweise Diffusionskonstante der Porenschicht.

Unklar ist aber, ob lineare Stabilität von Moden mit großen Wellenlängen nötig ist, um stabile Makroporenbildung zu erklären. Beim gerichteten Erstarren wird die Position der Fingerspitzen durch das äußere Temperaturfeld fixiert und die Nullmode dadurch tatsächlich stabil. Bei dicken Makroporenschichten ist aber kein Mechanismus zur Stabilisierung der Nullmode zu erkennen, zumal die Porenfront fast den ganzen Wafer durchwandern kann. Die Verarmungszone, die zudem nur in n-Silizium mit Sicherheit vorhanden ist, kann die Grenzfläche auch nur auf der Skala der eigenen Breite stabilisieren und die Nullmode bleibt marginal stabil.

Offen ist auch noch die Frage, warum sich in n-Silizium Makroporen bilden, in p-Silizium aber nur mit organischen Elektrolyten. Ein Grund mag in der Ver-

armungszone beim n-Silizium liegen. Durch die stark verringerte Ladungsträgerkonzentration steigt der Widerstand in der Verarmungszone beträchtlich, was auf die Grenzfläche auf dieser Skala destabilisierend wirkt. Dabei ist aber das elektrische Feld in der Verarmungszone nicht mitberücksichtigt und in einem einfachen Nernst-Planckschen Wachstumsmodell hatte die Verarmungszone einen stabilisierenden Effekt. Dabei wurde aber nur eine Sorte Ladungsträger betrachtet. Das komplexe Wechselwirken von Elektronen *und* Löchern könnte die Stabilität der Grenzfläche stark beeinflussen und zu einer Destabilisierung auf der Skala der Verarmungszone führen. Eine lineare Stabilitätsanalyse ist in diesem Fall aber nicht mehr durchführbar.

Da in organischen Elektrolyten zu wenig über den Reaktionsmechanismus an der Grenzfläche bekannt ist, läßt sich über dieses System kaum Aussagen machen. Anders beim sehr schwach dotierten p-Silizium. Ob der Reaktionsmechanismus beim p- und n-Silizium sich unterscheidet, ist nicht zweifelsfrei geklärt. Die Potentialverhältnisse an der Grenzfläche unterscheiden sich aber. Sehr schwach dotiertes p⁻-Silizium liegt diesbezüglich sozusagen zwischen p- und n-Silizium, und es muß davon ausgegangen werden, daß eine, wenn auch im Vergleich zum n-dotierten Silizium schwach ausgeprägte Verarmungszone existiert. Somit ist der Mechanismus zur Bildung von Makroporen in n- und p⁻-Silizium wahrscheinlich der gleiche.

4.1.3 Die Stabilität der Mikroporenfront

Sowohl in n- als auch in p-Silizium beobachtet man, daß sich Makroporen erst bilden, nachdem eine Mikroporenschicht einer bestimmten von der Elektrolytkonzentration abhängigen Dicke entstanden ist.

Die linearen Stabilitätsanalysen haben zwei Szenarien aufgezeigt, bei denen Grenzflächen bei einer bestimmten Schichtdicke instabil werden können. Erstens wenn der Transport in der Porenschicht das Wachstum der Grenzfläche bestimmt und dieser durch ein abgeschirmtes Feld beschrieben werden kann. Die kritische Schichtdicke wäre aber dann durch die Abschirmlänge gegeben und somit viel zu klein.

Die andere Möglichkeit wurde in Abschnitt 3.2.4 aufgezeigt. Ein Erhöhen der Schichtdicke führt in diesem Modell zu einer Änderung der Stromdichte. Durch die nichtlinearen Randbedingungen an der Grenzfläche führt dies dann zu einer Destabilisierung der Grenzfläche ab einer kritischen Schichtdicke. In Experimenten wird allerdings im allgemeinen die Stromdichte von außen fixiert, so daß das nicht der geeignete Mechanismus sein dürfte.

In [141] wird der Konzentrationsgradient in der Porenschicht und die damit einhergehende Änderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten als Grund für die Destabilisierung der Grenzfläche vorgeschlagen. Betrachtet man in der Porenschicht die Nernst-Planck Gleichungen für alle Komponenten des Elektrolyten, sollte dieser Effekt im Modell enthalten sein. Allerdings zeigt sich, daß eine lineare Sta-

bilitätsanalyse selbst von relativ einfachen Modellen mit nichtlinear gekoppelten Feldern nur in bestimmten Grenzfällen analytisch durchführbar ist. Zudem sind detaillierte Daten über Reaktionsraten, Ionenbeweglichkeiten und vor allem für den genauen Reaktionsweg an der Grenzfläche derzeit noch nicht verfügbar.

Möglicherweise läßt sich die charakteristische Dicke der Makroporenschicht, nach der die Makroporenbildung einsetzt, auch nur durch nichtlineare Effekte erklären. Dabei könnte die Grenzfläche unter der Annahme einer homogenen Mikroporenschicht durchaus linear stabil sein. Sich selbst verstärkende Inhomogenitäten in der Mikroporenschicht lassen sich in linearen Stabilitätsanalysen nicht behandeln, da diese von der ganzen Geschichte der Grenzfläche abhängen.

4.2 Ausblick

Bisherige Modelle zum Wachstum von porösem Silizium waren sehr stark an Modellen für andere, gut verstandene Wachstumsphänomene angelehnt und lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. Eine große Gruppe basiert auf der diffusionslimitierten Anlagerung (DLA), was einfache Monte-Carlo-Simulationen ermöglicht und schnell zu computergenerierten Bildern führt. Sie unterscheiden sich von der Standard-DLA durch die Transportgleichung oder die Anlagerungsbedingung, wobei nur lineare Transportgleichungen und Randbedingungen simuliert werden können. Eine zweite Klasse bilden die Kontinuumsmodelle, die sich aus der Modellierung der Elektrodeposition ableiten. Diese Modelle lassen sich aber nur eingeschränkt analytisch untersuchen. Das Hauptproblem bei fast allen bisherigen Modellen zur Porenbildung im Silizium ist aber, daß diese noch zu eng an ihre Vorbilder angelehnt sind. Im besonderen wird den, im realen System vorkommenden Längenskalen kaum Beachtung geschenkt.

In dieser Arbeit wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen. Ausgehend von den, beim Porenätzen ablaufenden Prozessen und den relevanten Längenskalen wurde der Transport der, an der Ätzreaktion beteiligten Teilchen und die zu den Transportgleichungen gehörigen Randbedingungen modelliert. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Größenskalen wurde dies für die verschiedenen Porenarten getrennt durchgeführt.

Die so erhaltenen Modelle für Makro-, Mikro- und Mesoporenwachstum sind durchaus mit Modellen für andere, bekannte Strukturbildungsphänomene verwandt. Der Transport bei den Makroporen wird durch Nernst-Planck-Gleichungen beschrieben, wie das auch bei manchen Modellen für die Elektrodeposition der Fall ist. Auf der Skala der Mikroporen muß der Transport im Halbleiter durch Boltzmann-Gleichungen beschrieben werden. Auf sehr kleinen Skalen entspricht daher das Modell des Mikroporenwachstums der ballistischen Deposition (BD), einem Modell zur Beschreibung kolloidaler Aggregate. Allerdings sind die Verhältnisse beim elektrochemischen Ätzen deutlich komplexer als bei den einfachen Strukturbildungsphänomenen, wie sie bisher untersucht wurden. Dies

drückt sich in der Vielzahl der beteiligten Teilchenarten und deren nichtlinearen Wechselwirkungen aus.

Aufgrund der Komplexität der Transportgleichungen und der zugehörigen Randbedingungen lassen sich die in dieser Arbeit aufgestellten Modellgleichungen kaum analytisch diskutieren. Um dennoch Aussagen über die Auswirkungen verschiedener Modellparameter machen zu können, wurden lineare Stabilitätsanalysen von stark vereinfachten Versionen der Modellgleichungen, die sich auf einzelne Charakteristiken beschränken durchgeführt. Untersucht wurden das Wechselwirken mehrerer Konzentrationsfelder mit unterschiedlichen Diffusionskonstanten und Diffusionslängen über lineare und nichtlineare Randbedingungen, die Kopplung an ein elektrisches Feld und die Auswirkung einer endlichen mittleren freien Weglänge.

Der nächste Schritt zum Verständnis der Porenbildung im Silizium muß folglich über die lineare Stabilitätsanalyse hinausgehen. Nach dem kaum Hoffnung besteht, analytische Lösungen zu finden, bleibt nur die numerische Simulation der Gleichungssysteme aus Kapitel 2. Geeignete Verfahren gibt es, aber der Aufwand an Rechenzeit ist hoch und nur durch quantitative Simulationen zu rechtfertigen. Dazu müßten für die Modellparameter experimentell abgesicherte Werte vorliegen. Dies ist vor allem bei den Parametern für die Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen der Flußsäure und dem Silizium noch nicht der Fall ist.

Numerische Simulationen der nichtlinearen Dynamik der Grenzfläche für die reduzierten Modelle aus Kapitel 3 liefern zwar kein quantitatives Bild vom Porenwachstum, versprechen aber tiefere Einsichten in die Auswirkungen verschiedener Modelleigenschaften und -parameter auf die entstehenden Strukturen. Es sollte damit zum Einen möglich sein, die relevanten Prozesse für die Porenbildung und die Morphologie zu identifizieren. Zum Anderen sind diese Erkenntnisse auch auf andere Strukturbildungsphänomene übertragbar und deshalb von allgemeinem Interesse.

Die Strukturbildung von porösem Silizium kann in ihrer ganzen Vielfalt noch nicht als verstanden gelten, angefangen von der Chemie über die Transportmechanismen bis zu Ausbildung der Porenstruktur. Die in Kapitel 2 aufgestellten Transportgleichungen und Randbedingungen werden die Basis für ein quantitatives Verständnis der Porenbildung im Silizium sein. Weitere experimentelle und theoretische Anstrengungen sind nötig, um über das bisher qualitative Verständnis hinauszugehen.

Zur Notation

A

a_X Chemische Aktivität der Teilchensorte X

$a, a^{o/u}$ Koeffizient für die Lösung der glatten Grenzfläche

$A, A^{o/u}$ Koeffizient für die Lösung der Linearisierung

$\alpha = \arctan |\vec{\nabla}h|$ Lokaler Neigungswinkel der Grenzfläche

B

$b, b^{o/u}$ Koeffizient für die Lösung der glatten Grenzfläche

$B, B^{o/u}$ Koeffizient für die Lösung der Linearisierung

BD *ballistic deposition* – ballistisches Ablagerungsmodell

$\beta = 1/k_B T$ inverse Temperatur

C

C_X Konzentration der Teilchensorte X

$\zeta_{1/2}$ Parameter in der Randbedingung der gerichteten Erstarrung

D

$D, D_{n/p}, D_X$ Diffusionskonstanten, D von Elektronen, Löchern und Teilchensorte X

DB *dielectric breakdown* – dielektrischer Durchbruch

DLA *diffusion limited aggregation* – diffusionslimitiertes Anlagerungsmodell

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, Laplaceoperator

$\delta(\cdot)$ Diracsche Deltafunktion

E

\vec{E} elektrische Feldstärke

$e = 2.71828$ Eulersche Zahl, Basis des natürlichen Logarithmus

$e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C Elementarladung (positiv)

ϵ Dielektrizitätskonstante, im Vakuum
 $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \frac{C}{Vm}$

$\eta(\varrho^{-1})$ Parameter für die Gleichgewichtskonzentrationen, krümmungsabhängig

F

$f(\vec{r}, \vec{v}), f_{n/p}(\vec{r}, \vec{v})$ Phasenraumdichten

F Proportionalitätskonstante zwischen lokaler Stromdichte und Grenzflächengeschwindigkeit

$\Phi_{\text{Red}}, \Phi_{\text{Ox}}, \Phi_{\text{Akt}}$ Energieniveau des reduzierten, oxidierten und aktivierten Redoxsystems

G	K
$\mathcal{G}, \mathcal{G}_0$ Grenzfläche, glatte Grenzfläche	$K_{1,2,\dots}$ Proportionalitätskonstanten im Massenwirkungsgesetz
γ Parameter für die Oberflächenspannung	$k = \vec{k} $ Wellenzahl
$\Gamma, \Gamma_{\rightarrow}, \Gamma_{\leftarrow}$ Proportionalitätskonstante zwischen Stromdichte und Konzentration(en)	$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ Boltzmannsche Konstante
$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ beziehungsweise $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}\right)$, Gradient	$\kappa_{\rightarrow}, \kappa_{\leftarrow}$ Hin- und Rückreaktionsraten
$\vec{\nabla}_{\vec{w}} = \left(\frac{\partial}{\partial w_x}, \frac{\partial}{\partial w_y}, \frac{\partial}{\partial w_z}\right)$, Ableitung nach den Komponenten von \vec{w}	L
H	λ Abschirmlänge nach Debye und Hückel
$h(x, y)$ Position der Grenzfläche ohne Überhänge	M
$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Plancksches Wirkungsquantum	μ_X Beweglichkeit der Teilchensorte X
I	N
I Von außen vorgegebene Teilchenstromdichte	N Dotierungsdichte, positiv für n-dotiert, negativ für p-dotiert
I_{Ionen} Ionenstärke im Elektrolyten	n Elektronenkonzentration
i imaginäre Einheit $i^2 = -1$	n-dotiert, n-Silizium Mit Elektronendonatoren dotiert
\vec{i}, \vec{i}_X Teilchenstromdichte, Teilchenstromdichte der Komponente X	$\nu_e \approx 1$ Parameter für die Elektroneninjektion
J	ν_F Anzahl der in der Oberflächenreaktion verbrauchten Fluoridionen
J Von außen vorgegebene elektrische Stromdichte	\vec{n} Normalenvektor an die bewegte Grenzfläche
\vec{j}, \vec{j}_X Elektrische Stromdichte, Anteil des elektrischen Stroms, der von der Teilchensorte X getragen wird	O
	$\omega(k)$ Dispersionsrelation
	P
	p Löcherkonzentration (Defektelektronen)

p-dotiert, p-Silizium Mit Elektronenakzeptoren dotiert	t Zeit
Ψ Feld in Wachstumsmodellen	τ Lebensdauer
Q	U
$Q_{n/p}(\vec{v})$ Quellstärke für Elektronen und Löcher an der Grenzfläche	u Zuggeschwindigkeit beim gerichteten Erstarren
q_X Ladung der Teilchensorte X	V
$\theta(\cdot)$ Heavisidefunktion	V elektrostatisches Potential
R	$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ Teilchengeschwindigkeit
$R_{n/p}(\vec{v}' \rightarrow \vec{v})$ Streukern für Reaktionen der Elektronen und Löcher mit der Grenzfläche	$\mathcal{V}, \mathcal{V}^{o/u}$ Gebiet, oberes/unteres Gebiet, auf dem das, das Wachstum bestimmende Feld definiert ist
r_{DH} Debye-Hückel-Radius	W
ρ elektrische Ladungsdichte	$\vec{w} = w \vec{n}$, w_0 Geschwindigkeit der Grenzfläche, der glatten Grenzfläche
ϱ Krümmungsradius der Grenzfläche	$w(\cdot)$ Dawsonsches Integral
$\vec{r} = (x, y, z)$ Ortsvektor	$W(\cdot)$ Lambertsche W-Funktion
$\mathcal{R}, \mathcal{R}^{o/u}$ Oberer/unterer unbeweglicher Rand der Gebiets	X
S	x Koordinate parallel zur mittleren Oberfläche
$\sigma_{n/p}$ Streukern für die Phononenstreuung der Elektronen und Löcher	Y
$\sigma_n^{n/p}, \sigma_p^{n/p}$ Streukern für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch schnelle Elektronen oder Löcher	y Koordinate parallel zur mittleren Oberfläche
σ_T, σ_R Wirkungsquerschnitte für die thermische Erzeugung und Rekombination von Elektron-Loch-Paaren im Halbleiter	Z
T	z Koordinate senkrecht zur mittleren Oberfläche
T Temperatur	

Literaturverzeichnis

- [1] M. Abramowitz und I.A. Stegun, *Pocketbook of Mathematical Functions* (Harri Deutsch, 1984)
- [2] L.N. Aleksandrov und P.L. Novikov, *Simulation of the formation of porous-silicon structures*, JETP Lett. **65**(9), 714 (1997)
- [3] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3. edition (Oxford University Press, Oxford, 1986/1987)
- [4] A.-L. Barabasi und H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995)
- [5] M.Z. Bazant, *Regulation of raified electrochemical growth by a diffusive wave*, Phys. Rev. E **52**(2), 1903–1914 (1995)
- [6] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew und A.G. Cullis, *An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon*, J. Crystal Growth **73**, 622–636 (1985), *Microstructure and formation mechanism of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **46**(1), 86 (1985)
- [7] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc und M. Krisch, *Studies of coherent and diffuse X-ray scattering by porous silicon*, J. Appl. Phys. **71**(1), 145 (1992)
- [8] D. Bellet und G. Dolino, *X-ray diffraction studies of porous silicon*, Thin Solid Films **276**, 1 (1996)
- [9] A. Bensaïd, G. Patrat, M. Brunel, F. de Bergevin und R. Hérino, *Characterisation of porous silicon layers by grazing-incidence X-ray fluorescence and diffraction*, Solid State Communications **79**(11), 923–928 (1991)
- [10] I. Berbezier, *Nano characterization of porous silicon by transmission electron microscopy* in *Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 207–223 (Springer, Berlin, 1995)

- [11] M.G. Berger, St. Frohnhoff, W. Theiss, U. Rossow und H. Münder, *Porous Si: From single porous layers to porosity superlattices* in *Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 345–355 (Springer, Berlin, 1995)
- [12] M. Binder, T. Edelmann, T.H. Metzger, G. Mauckner, G. Goercki und J. Peisl, *Bimodal size distribution in p^- porous silicon studied by small angle X-ray scattering*, *Thin Solid Films* **276**, 65 (1996)
- [13] M. Binder, T. Edelmann, T.H. Metzger und J. Peisl, *Structure correlations in porous silicon studied by X-ray scattering methods*, *Solid State Commun.* **100**(1), 13 (1996)
- [14] M. Binder, *Röntgenographische Bestimmung von Struktur und Morphologie von „leuchtendem“ porösem Silizium*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1996)
- [15] A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll und U. Gösele, *Macroporous Silicon: A two dimensional photonic band-gat material suitable for the near-infrared spectral range*, *phys. stat. sol. (a)* **165**, 111 (1998)
- [16] A. Birner, K. Busch und F. Müller, *Photonische Kristalle*, *Physikalische Blätter* **55**(4), 27 (1999)
- [17] J.O'M. Bockris und A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Volume 1 (Plenum Press, New York, 1970)
- [18] J.O'M. Bockris und A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Volume 2 (Plenum Press, New York, 1970)
- [19] R.W. Bogue, *Novel porous silicon biosensor*, *Biosensors and Bioelectronics* **12**(1), xxvii–xxix (1997)
- [20] A. Bunde und S. Havlin (Herausgeber), *Fractals and Disordered Systems* (Springer, Berlin, 1991)
- [21] D. Buttard, D. Bellet und T. Baumbach, *X-ray diffraction investigation of porous silicon superlattices*, *Thin Solid Films* **276**, 69 (1996)
- [22] L.T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, *Appl. Phys. Lett.* **57**(10), 1046–1048 (1990)
- [23] B. Caroli, C. Caroli und B. Roulet, *Instabilities of planar solidification fronts*, in *Solids far from Equilibrium*, Herausgeber: C. Godrèche, 155–296 (Cambridge University Press, Cambridge, 1999)

- [24] J. Castellá, E. Louis, F. Guinea, O. Pla und L.M. Sander, *Pattern formation in screened electrostatic fields: Growth in a channel and in two dimensions*, Phys. Rev. E **47**(4), 2729 (1993)
- [25] C. Cercignani, *The Boltzmann Equation and Its Applications*, Herausgeber: F. John, J.E. Marsden, L. Sirovich, Applied Mathematical Sciences Volume **67** (Springer, New York, 1988)
- [26] B. Champagnon, I. Gregora, Y. Monin, E. Duval und L. Saviot, *Ramann scattering in silicon nanostructures in Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 247–253 (Springer, Berlin, 1995)
- [27] J.-N. Chazaviel, *Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits*, Phys. Rev. A **42**(12), 7355 (1990)
- [28] J.-N. Chazaviel, *The silicon/electrolyte interface in Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 17–32 (Springer, Berlin, 1995)
- [29] R.T. Collins, P.M. Fauchet und M.A. Tischler, *Porous silicon: From luminescence to LEDs*, Physics Today, 24 (Januar 1997)
- [30] A.G. Cullis, *Studies of porous silicon by electron microscopy*, in *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, Herausgeber: D.C. Bensahele, L.T. Canham und S. Ossicini, 55–60 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993)
- [31] V. Datye und J.S. Langer, *Stability of thin lamellar eutectic growth*, Phys. Rev. B **24**, 4155 (1981)
- [32] G. Doetsch, *Einführung in die Theorie und Anwendung der Laplacetransformation* (Birkhäuser, 1958), G. Doetsch, *Handbuch der Laplacetransformation* (Birkhäuser, 1956)
- [33] J.J. Duderstadt und W.R. Martin, *Transport Theory* (Wiley, New York, 1979)
- [34] M. Eden, *A probabilistic model for morphogenesis*, in *Symposium on information theory in biology*, Herausgeber: H.P. Yockey, R.L. Platzmann und H. Quastler, 259–270 (Pergamon, New York, 1958)
- [35] J. Erlebacher, K. Sieradzki und P.C. Searson, *Computer simulation of pore growth in silicon*, J. Appl. Phys. **76**(1), 182 (1994), J. Erlebacher, P.C. Searson und K. Sieradzki, *Computer simulation of dense-branching patterns*, Phys. Rev. Lett. **71**(20), 3311 (1993)

- [36] P.M. Fauchet, J. von Behren, K.D. Hirschmann, L. Tsybeskov und S.D. Duttagupta, *Porous silicon physics and device applications: a status report*, phys. stat. sol. (a) **165**, 3 (1998)
- [37] St. Frohnhoff, M. Marso, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Lüth und H. Münder, *An extended quantum model for porous silicon formation*, J. Electrochem. Soc. **142**(2), 615 (1995)
- [38] S. Gardelis, U. Bangert, A.J. Harvey und B. Hamilton, *Double-Crystal X-ray diffraction, electron diffraction, and high resolution electron microscopy of luminescent porous silicon*, J. Electrochem. Soc. **142**(6), 2094 (1995)
- [39] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller und R. Hérino, *Charge exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation*, J. Electrochem. Soc. **136**(10), 3043 (1989)
- [40] P.T.J. Gennissen, P.J. French, D.P.A. de Munter, T.E. Bell, H. Kaneko und P.M. Sarro, *Porous silicon micromachining techniques for accelerometer fabrication*, Proc. ESSDERC'95, 25-27 September, Den Haag, Niederlande, 1995, S. 593-596.
- [41] H. Gerischer, P. Allongue und V. Costa Kieling, *The mechanism of the anodic oxidation of silicon in acidic fluoride solutions revisited*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**(6), 753 (1993)
- [42] U. Gösele und V. Lehmann, *Leuchtendes poröses Silizium*, Physikalische Blätter **50**(3), 241 (1994)
- [43] U. Gösele und V. Lehmann, *Light-emitting porous silicon*, Mater. Chem. Phys. **40**, 253-259 (1995)
- [44] H. Göttlich und W.M. Heckl, *A novel probe for near field optical microscopy based on luminescent silicon*, Ultramicroscopy **61**, 145-153 (1995)
- [45] P. Goudeau, A. Naudon, G. Bomchil und R. Hérino, *X-ray small-angle scattering analysis of porous silicon layers*, J. Appl. Phys. **66**(2), 625 (1989)
- [46] U. Gruening, V. Lehmann und C.M. Engelhardt, *Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **66**(24), 3254 (1995)
- [47] U. Grüning und V. Lehmann, *Two-dimensional infrared photonic crystal based on macroporous silicon*, Thin Solid Films **276**, 151 (1996)
- [48] U. Grüning, *Realisierung photonischer Bandstrukturen in makroporösem Silizium*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1996

- [49] T.R. Guilinger, M.J. Kelly, E.H. Chason, T.J. Headley und A.L. Howard, *Nondestructive measurement of porous silicon thickness using X-ray reflectivity*, J. Electrochem. Soc. **142**(5), 1634 (1995)
- [50] *Poröses Silizium als neue Sonde für nahfeldoptische Mikroskope*, Physikali-sche Blätter **51**(11), 1059 (1995), *Leuchtende Spitze*, Bild der Wissenschaft **1**, 11 (1996)
- [51] V. Hakim, M. Rabaud, H. Thomé und Y. Couder, *Directional growth in vis-cous fingering*, in *New Trends in Nonlinear Dynamics and Pattern-Forming Phenomena*, Herausgeber: P. Couillet und P. Huerre, 327–337 (Plenum Press, New York, 1990)
- [52] A. Halimaoui, *Porous silicon: material processing, properties and applicati-ons* in *Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 33–52 (Springer, Berlin, 1995).
- [53] T.C. Halsey und M. Leibig, *Electrodeposition and diffusion-limited aggrega-tion*, J. Chem. Phys. **92**(6), 3756 (1990)
- [54] B. Hamilton, *Porous silicon*, Semicond. Sci. Technol. **10**, 1187–1207 (1995)
- [55] H.K. Henisch, *Semiconductor Contacts* (Clarendon, Oxford, 1985)
- [56] A. Hernández-Machado, H. Guo, J.L. Mozos und D. Jasnow, *Interfacial growth in driven diffusive systems*, Phys. Rev. A **39**(9), 4783 (1989)
- [57] S.M. Hu und D.R. Kerr, J. Electrochem. Soc. **14**, 414 (1967)
- [58] Yi-Bin Huang und P. Somasundaran, *Effects of random-walk size on the structure of diffusion-limited aggregates*, Phys. Rev. A **36**, 4518 (1987)
- [59] K.A. Jackson und J.D. Hunt, *Lamellar and rod eutectic growth*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME **236**, 1129 (1966)
- [60] G.C. John und V.A. Singh, *Porous silicon: theoretical studies*, Phys. Rep. **263**, 93–151 (1995)
- [61] G.C. John und V.A. Singh, *Diffusion-induced nucleation model for the for-mation of porous silicon*, Phys. Rev. B **52**(15), 11125 (1995), *Two scale model for aggregation and etching*, Phys. Rev. E **53**(4), 3920 (1996), *Self-organization in porous silicon formation*, Phys. Rev. B **56**(8), 4638 (1997)
- [62] E. Kahmke, *Differentialgleichungen*, Band 1 (Chelsea Publishing, New York, 1971)
- [63] Y. Kanemitsu, *Light emission from porous silicon and related materials*, Phys. Rep. **263**, 1–91 (1995)

- [64] Y. Kang und J. Jorné, *Morphological stability analysis of porous silicon formation*, J. Electrochem. Soc. **140**(8), 2258 (1993)
- [65] M. Kardar, G. Parisi und Y.C. Zhang, *Dynamic scaling of growing interfaces*, Phys. Rev. Lett. **56**(9), 889 (1986), E. Medina, T. Hwa, M. Kardar und Y.C. Zhang, *Burgers equation with correlated noise: Renormalization-group analysis and applications to directed polymers and interface growth*, Phys. Rev. A **39**, 3053 (1989)
- [66] R.P.U. Karunasiri, R. Bruinsma und J. Rudnick, *Thin-film growth and the shadow instability*, Phys. Rev. Lett. **62**(7), 788 (1989), G.S. Bales und A. Zangwill, *Growth dynamics of sputter deposition*, Phys. Rev. Lett. **63**(6), 692 (1989), R.P.U. Karunasiri, R. Bruinsma und J. Rudnick, *Reply*, Phys. Rev. Lett. **63**(6), 693 (1989)
- [67] D.A. Kessler und H. Levine, *Steady-state cellular growth during directional solidification*, Phys. Rev. A **39**(6), 3041 (1989), *Cellular solutions for highly nonequilibrium directional solidification*, Phys. Rev. A **39**(6), 3208 (1989)
- [68] D. Kovalev, M. Ben Chorin, J. Diener, F. Koch, A. Kux, Al.L. Efros, M. Rosen, N.A. Gippius und S.G. Tikhodeev, *Polarization of porous silicon photoluminescence: alignment and built-in anisotropy*, Thin Solid Films **267**, 120 (1996), *Porous silicon anisotropy from photoluminescence polarisation*, Appl. Phys. Lett. **67**(11), 1585 (1995)
- [69] J. Krug und P. Meakin, *Columnar growth in oblique incidence ballistic deposition: faceting, noise reduction and mean-field theory*, Phys. Rev. A **43**, 900 (1991)
- [70] Y. Kuramoto, *Chemical Oscillations Waves and Turbulence*, (Springer, Berlin, 1984), G.I. Sivashinsky, Ann. Rev. Fluid Mech. **15**, 179 (1983)
- [71] P. Kurowski, C. Guthman und S. de Cheveigné, *Shapes, wavelength selection, and the cellular-dendritic "transition" in directional solidification*, Phys. Rev. A **42**(12), 7368 (1990)
- [72] P. Lavallard und R.A. Suris, *Silicon needles in porous silicon*, Thin Solid Films **276**, 293 (1996)
- [73] V. Lehmann und H. Föll, *Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon*, J. Electrochem. Soc. **137**(2), 653 (1990)
- [74] V. Lehmann und U. Gösele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*, Appl. Phys. Lett. **58**(8), 856–858 (1991)

- [75] V. Lehmann und U. Gösele, *Porous silicon: Quantum sponge structures grown via a self-adjusting etching process*, Adv. Mater. **4**(2), 114 (1992)
- [76] V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux und V. Petrova-Koch, *Correlation between optical properties and crystallite size in porous silicon*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2095–2099 (1993)
- [77] V. Lehmann, *The physics of macropore formation in low doped n-type silicon*, J. Electrochem. Soc. **140**(10), 2836 (1993), *The physics of macroporous silicon formation*, Thin Solid Films **255**, 1–4 (1995)
- [78] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt und J. Willer, *A novel capacitor technology based on porous silicon*, Thin Solid Films **276**, 138 (1996), *A new capacitor technology based on porous silicon*, Solid State Technology, 99 (November 1995)
- [79] V. Lehmann, *Untersuchung von Siliziumoberflächen mit elektrochemischen Methoden*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1988
- [80] G. Léron del, R. Romestain und S. Barret, *Roughness of the porous silicon dissolution interface*, J. Appl. Phys. **81**(9), 6171 (1997)
- [81] D.J. Lockwood, *Optical properties of porous silicon*, Solid State Comm. **92**(1-2), 101 (1994)
- [82] J.M. López-Villegas, M. Navarro, D. Papadimitriou, J. Bassas und J. Samitier, *Structure and non-uniform strain analysis on p-type porous silicon by X-ray reflectometry and X-ray diffraction*, Thin Solid Films **276**, 238 (1996)
- [83] E. Louis, F. Guinea, O. Pla und L.M. Sander, *Pattern formation in screened electrostatic fields*, Phys. Rev. Lett. **68**(2), 209 (1992)
- [84] Yu.E. Makushok, V.P. Parkhutik, J.M. Martinez-Duart und J.M. Albella, *Morphology of passive films formed during electrochemical anodization of materials*, J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 661–669 (1994)
- [85] P. Malý, J. Kudrna, F. Trojánek und H. Hospodková, *Optical non-linearity and hysteresis in porous silicon*, Thin Solid Films **276**, 84 (1996)
- [86] T. Matsumoto, M. Daimon, H. Mimura, Y. Kanemitsu und N. Koshida, *Optically induced absorption in porous silicon and its application to logic gates*, J. Electrochem. Soc. **142**(10), 3528 (1995)
- [87] M. Matsumura und S.R. Morrison, *Photoanodic properties of an n-type silicon electrode in aqueous solutions containing fluorides*, J. Electroanal. Chem. **144**, 113 (1983).

- [88] P. Meakin, *Effects of particle drift on diffusion-limited aggregation*, Phys. Rev. B **28**(9), 5221 (1983)
- [89] P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth far from Equilibrium*, Cambridge Nonlinear Science Series **5** (Cambridge University Press, Cambridge, 1998)
- [90] H. Metzger, H. Franz, M. Binder, J. Peisl und V. Petrova-Koch, *X-ray investigation of porous silicon under angles of grazing incidence and exit*, J. Luminescence **57**, 201–204 (1993)
- [91] W.J. Moore, *Physikalische Chemie*, nach der 4. Auflage bearbeitet und erweitert von D.O. Hummel (de Gruyter, Berlin, New York 1973)
- [92] W.W. Mullins und R.F. Sekerka, *Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy*, J. Appl. Phys. **35**(2), 444–451 (1964)
- [93] N.I. Muschelishvili, *Singular Integral Equations: Boundary Problems of Function Theory and their Application to Mathematical Physics* (Groningen, Nordhoff, 1953)
- [94] A. Naudon, P. Goudeau und V. Vezin, *Scattering of X-rays in Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 255–275 (Springer, Berlin, 1995)
- [95] L. Niermeyer, L. Pietronero und H.J. Wiesmann, *Fractal dimension of dielectric breakdown*, Phys. Rev. Lett. **52**(12), 1033 (1984)
- [96] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky und S.G. Louie, *Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals*, Phys. Rev. Lett. **97**(9), 1770 (1997)
- [97] S. Ossicini, *Optical properties of confined Si structures*, phys. stat. sol. (a) **170**, 377 (1998)
- [98] V.P. Parkhutik, J.M. Martinez-Duart und J.M. Albella, *Modelling of porous structures formation during electrochemical treatment of materials*, in *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, Herausgeber: D.C. Bensahel, L.T. Canham und S. Ossicini, 55–60 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993)
- [99] L. Pavesi, *Porous silicon based light emitting diodes: A progress report*, phys. stat. sol. (a) **165**, 91 (1998)
- [100] L.M. Peter, *Fundamental aspects of the semiconductor-solution interface in Porous Silicon Science and Technology*, Herausgeber: J.C. Vial und J. Derrien, 1–15 (Springer, Berlin, 1995)

- [101] L.M. Peter, D.J. Riley und R.I. Wielgosz, *in situ monitoring of internal surface area during the growth of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **66**(18), 2355 (1995)
- [102] G. Polissky, G. Dollinger, A. Bergmaier, D. Kovalev, H. Heckler und F. Koch, *Acceptor depletion in p-type porous silicon*, phys. stat. sol. (a) **168**, R1 (1998)
- [103] E.A. Ponomarev und C. Lévy-Clément, *Macropore formation on p-type Si in fluoride containing organic electrolytes*, Electrochemical and Solid State Letters **1**(1), 42-45 (1998)
- [104] S.M. Prokes und O.J. Glembocki, *Light emission properties of porous silicon*, Mater. Chem. Phys. **35**, 1–10 (1993)
- [105] A. Revil und P.W.J. Glover, *Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media*, Phys. Rev. B **55**(3), 1757 (1997)
- [106] A.P. Roberts und M.A. Knackstedt, *Growth in non-Laplacian fields*, Phys. Rev. E **47**(4), 2724 (1993)
- [107] S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow und H. Föll, *Crystal orientation dependence of macropore growth in n-type silicon*, Electrochemical and Solid-State Letters **2**(3), 126 (1999)
- [108] C. Roland und H. Guo, *Interface growth with a shadow instability*, Phys. Rev. Lett. **66**(16), 2104 (1991)
- [109] M. Ruike, M. Houzouji, A. Motohashi, N. Murase, A. Kinoshita und K. Kaneko, *Pore structure of porous silicon on a lightly doped crystal silicon*, Langmuir **12**(20), 4828–4831 (1996)
- [110] P.G. Saffman und Sir G. Taylor, *The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid*, Proc. Roy. Soc. A **245**, 312–329 (1958)
- [111] A.M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara und P.V. Giaquinta, *Ab initio molecular-dynamics study of electronical and optical properties of silicon quantum wires: Orientational effects*, Phys. Rev. B **53**(3), 1446 (1996)
- [112] L.M. Sander, *Electrodeposition: Pattern formation and fractal growth in The Physics of Structure Formation*, Herausgeber: W. Güttinger und G. Dangelmeier, 257–266 (Springer, Berlin, 1987)
- [113] L.M. Sander, *Diffusion-limited aggregation as a paradigm for modeling dynamical processes*, in *Reduction and Predictability of Natural Disasters*, Herausgeber: J. Rundle, D. Turcotte und W. Klein, Santa Fe Institute Proceedings **25** (1996)

- [114] M.J. Schoning, F. Ronkel, M. Crott, J.W. Schultze, P. Kordos und H. Lüth, *Miniaturization of potentiometric sensors using porous silicon microtechnology*, *Electrochimica Acta* **42**(20-22), 3185-3193 (1997)
- [115] P.C. Searson und X.G. Zhang, *The potential distribution at the silicon/electrolyte interface in HF solutions*, *Electrochim. Acta.* **36**(3/4), 499 (1991)
- [116] P.C. Searson, J.M. Macaulay und S.M. Prokes, *The Formation, morphology, and optical properties of porous silicon structures*, *J. Electrochem. Soc.* **139**(11), 3373 (1992)
- [117] K. Seeger, *Semiconductor Physics* (Springer, Berlin, 1985)
- [118] R.A. Smith, *Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978)
- [119] R.L. Smith, S.-F. Chuang und S.D. Collins, *J. Electron. Mater.* **17**, 533 (1988)
- [120] R.L. Smith und S.D. Collins, *Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth*, *Phys. Rev. A* **39**(10), 5409–5413 (1989)
- [121] R.L. Smith, S.-F. Chuang und S.D. Collins, *Porous silicon morphologies and formation mechanism*, *Sensors and Actuators A* **21**, 825–829 (1990)
- [122] R.L. Smith und S.D. Collins, *Porous silicon formation mechanisms*, *J. Appl. Phys.* **71**(8), R1 (1992)
- [123] D.M. Soares, M.C. dos Santos und O. Teschke, *Anodically grown porous silicon structure: formation mechanism*, *Chem, Phys. Lett.* **242**(1-2), 202 (1995)
- [124] D.M. Soares, O. Teschke und M.C. dos Santos, *Dynamics of the hydrogen oxidation and silicon dissolution reactions in the formation of porous silicon*, *Langmuir* **12**(12), 2875 (1996)
- [125] D.N. Sutherland, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 300 (1966)
- [126] S.M. Sze, *Semiconductor Devices – Physics and Technology* (Wiley, New York, 1985)
- [127] O. Teschke, D.M. Soares und L.A.O. Nunes, *The formation of nanostructures on silicon surfaces in the presence of hydrogen*, *Appl. Phys. Lett.* **70**(21), 2840 (1997)

- [128] M.O.W. Thönissen, *Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium im Hinblick auf optische und optoelektronische Anwendungen*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1998
- [129] M. Thust, M.J. Schöning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos und H. Lüth, *Porous silicon as substrate material for potentiometric biosensors*, Meas. Sci. Technol. **7**, 26 (1996)
- [130] D.R. Turner, *Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions*, J. Electrochem. Soc. **105**, 402 (1958)
- [131] A. Ulhir, *Electrolytic shaping of germanium and silicon*, Bell System Tech. J. **35**, 333 (1956)
- [132] R.M. Vadjikar und A.K. Nath, *Computer modelling of porous silicon formation*, J. Mater. Sci. **30**, 5466–5472 (1995)
- [133] A. Valance, *Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface*, Phys. Rev. B **52**(11), 8323 (1995), *Theoretical model for the early stages of porous silicon formation from n- and p-type silicon substrates*, Phys. Rev. B **55**(15), 9706 (1997)
- [134] D. Vanmaekelbergh und P.C. Searson, *On the electrical impedance due to the anodic dissolution of silicon in HF solutions*, J. Electrochem. Soc. **141**(3), 697 (1994)
- [135] V. Vezin, Ph. Goudeau, A. Naudon, A. Hérino und G. Bomchil, *Influence of the doping level on the microstructure of p-type porous silicon studied by small-angle X-ray scattering*, J. Appl. Cryst. **24**, 581–587 (1991)
- [136] M.J. Vold, J. Colloid Sci. **18**, 684 (1963)
- [137] M. Voos und C. Delalande, *Quantum effects in porous silicon?*, in *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, Herausgeber: D.C. Bensahel, L.T. Canham und S. Ossicini, 55–60 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993)
- [138] R.F. Voss und M. Tomkiewicz, *Computer simulation of dendritic electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. **132**(2), 371 (1985)
- [139] W. Wang, *Effect of a critical field on screened dielectric-breakdown growth*, Phys. Rev. E **48**(1), 476 (1993)
- [140] J.A. Warren und J.S. Langer, *Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment*, Phys. Rev. E **47**(4), 2702 (1993)

- [141] R.B. Wehrspohn, J.-N. Chazaviel und F. Ozanam, *Macropore formation on highly-resistive p-type crystalline silicon*, J. Electrochem. Soc. **145**(8), 2958 (1998)
- [142] T.A. Witten und L.M. Sander, *Diffusion limited aggregation*, Phys. Rev. B **27**(8), 5686 (1983)
- [143] J.H. Yao, C. Roland und H. Guo, *Interfacial dynamics with long range screening*, Phys. Rev. A **45**(6), 3903 (1992)
- [144] H. You, Z. Nagy und K. Huang, *X-ray scattering study of porous silicon growth during anodic dissolution*, Phys. Rev. Lett. **78**(7), 1367 (1997)
- [145] J. Zeman, M. Zigone, G.L.J.A. Rikken und G. Martinez, *Luminescence and Ramann scattering from porous silicon under high hydrostatic pressure: an evidence for the surface related mechanism of luminescence*, Annales de Physique **20**(3), C2-263 (1995)

Danksagung

Vielen Personen ist für ihre Unterstützung und ihre Zusammenarbeit beim Entstehen dieser Arbeit zu danken.

Allen voran danke ich H. Spohn für die Möglichkeit diese Arbeit in weitgehender Freiheit aber mit voller Unterstützung durchführen zu können, für seine ausgezeichnete Betreuung und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Für die offene und kreative Atmosphäre am Lehrstuhl danke ich H. Wagner und allen Lehrstuhlangehörigen, insbesondere C. Beisbart, N. Chandra, F. Hövermann, M. Kerscher, M. Prähofer, J. Schmalzing, U. Schollwöck, S. Stintzing, S. Ullreich, C. Weiss und W. Zwerger. K. Maisinger und A. Rabus haben das Lehrstuhlleben durch die Einführung der Teestunde bereichert.

Danke auch an alle „Wurzelwortbesitzer“ H. Aschauer, M. Kerscher, U. Martini, J. Schmalzing und S. Stintzing, die mir mit Rat und Tat und viel Geduld beim Umgang mit dem Computernetzwerk beigestanden haben und von denen ich viel lernen konnte.

Für tatkräftige Unterstützung beim Fahnden nach Tippfehlern danke ich M. Kerscher, G. Minderjahn, meinen Eltern und `ispell`.

Finanziell gefördert wurde diese Arbeit vom Freistaat Bayern nach dem Gesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses in Bayern und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Lebenslauf

Markus Bernhard Rauscher

- 17.4.1970 geboren in München als Sohn von Günter und Alma Rauscher
- 1976 bis 1980 Grundschule an der Haldenbergerstraße
- 1980 bis 1989 mathematisch–naturwissenschaftlicher Zweig des Louise Schroeder Gymnasiums in München
- 6/1989 Abitur am Louise Schroeder Gymnasium in München
- 7/1989 bis 9/1990 Zivildienst im Bayerischen Blindenbund
- 10/1990 bis 9/1995 Studiengang Diplomphysik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- 8.5.1992 Vordiplom in Physik, LMU München
- 10/1993 Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen Volkes
- 6/1994 bis 5/1995 Diplomarbeit über „Röntgenstreuung an rauhen Oberflächen“ bei Prof. Dr. H. Spohn
- 15.9.1995 Hauptdiplom in Physik, LMU München
- seit 11/1995 Promotion über die „Strukturbildung von porösem Silizium“ bei Prof. Dr. H. Spohn
- 11/95 bis 10/97 Stipendium nach dem Gesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchs in Bayern
- seit 11/97 Wissenschaftlicher Angestellter an der Ludwig-Maximilians-Universität München