

- [10] a) C. T. Choma, J. D. Lear, M. J. Nelson, P. L. Dutton, D. E. Robertson, W. F. DeGrado, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 856–865; b) D. E. Robertson, R. S. Farid, C. C. Moser, J. L. Urbauer, S. E. Mulholland, R. Pidikiti, J. D. Lear, A. J. Wand, W. F. DeGrado, P. L. Dutton, *Nature* **1994**, *368*, 425–432; c) F. Rabanal, W. F. DeGrado, P. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 473–474; d) F. Arai, K. Kobata, H. Mihara, T. Fujimoto, N. Nishino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1989–1998.
- [11] M. Mutter, E. Altmann, K.-H. Altmann, R. Hersperger, P. Koziej, K. Nebel, G. Tuchscherer, S. Vuilleumier, H. U. Gremlich, K. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 835–847.
- [12] H. K. Rau, W. Haehnel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 468–476.
- [13] Aus dem Wert von $4.8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ für die Oberflächenbelegung der als Basis dienenden Monoschicht aus Maleinimid schließen wir auf einen mittleren intermolekularen Abstand zwischen zwei Resten von 18 Å. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Abstand zwischen den beiden Helices mit den Cysteinseitenketten, so daß wir von einer zweifachen Anbindung des De-novo-Proteins ausgehen.
- [14] E. Katz, I. Willner, *Langmuir* **1997**, *13*, 3364–3373.

Photostrukturierbare Hydrosilylierung von porösem Silicium**

Michael P. Stewart und Jillian M. Buriak*

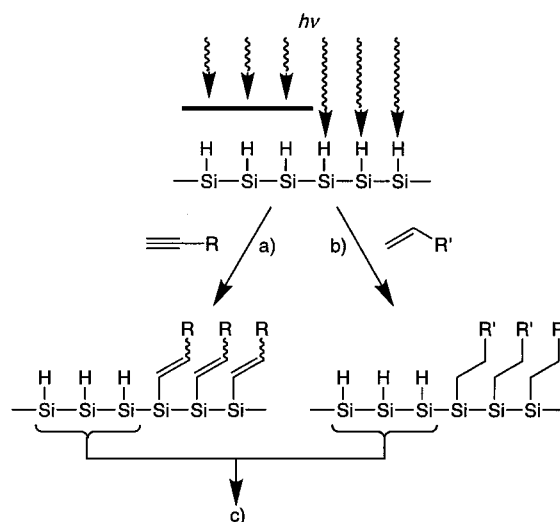
Poröses Silicium (por-Si) ist ein Material, das durch anisotrope anodische oder chemische Korrosion von kristallinem Silicium mit Fluorwasserstofflösungen hergestellt wird.^[1] Auf der dabei erhaltenen Hydrid-passivierten Oberfläche befinden sich Si-H_x-Gruppen ($x = 1, 2, 3$), exponierte, über Einfachbindungen verknüpfte Si-Si-Gruppen sowie Si-Zentren mit freien Valenzen („dangling bonds“).^[2] Das por-Si-Material besteht aus dieser Oberfläche, sublaminalem, nanokristallinem Silicium und 55–95 % leerem Raum.^[1] Die 1990^[3] beschriebene Photolumineszenz (PL) im sichtbaren Licht verstärkte das Interesse an der Verwendung^[4] von effizienten,^[5] Licht-emittierenden por-Si-Materialien in gegenwärtig und zukünftig genutzten Silicium-Bauteilen für schnelle optoelektronische Systeme. Wir haben Strategien für eine verbesserte Passivierung der por-Si-Oberfläche entwickelt und den Einfluß der Passivierung auf die Photolumineszenz und die chemische Stabilität untersucht.

[*] Prof. Dr. J. M. Buriak, M. P. Stewart
Department of Chemistry
Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0239
E-mail: buriak@purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Purdue University und der Purdue Research Foundation sowie durch einen Camille and Henry Dreyfus New Faculty Award (J.M.B.) und ein Promotionsstipendium der Link Foundation (M.P.S.) gefördert. Wir danken den Arbeitsgruppen der Professoren Ben Amotz, Fenniri und Lytle für ihre Unterstützung bei optischen Untersuchungen und photographischen Aufnahmen.

Neue Entwicklungen bei der Funktionalisierung von porösem Silicium ermöglichen es, Si-C-Bindungen auf der por-Si-Oberfläche zu knüpfen, indem die schwachen Si-Si-Bindungen exponierter nanokristalliner Bereiche mit Grignard-^[6] und Alkylolithium-Reagentien^[7] umgesetzt werden. Transmetallierungen^[8] mit Grignard- und Alkylolithium-Verbindungen wurden in Kombination mit Lewis-Säure-Katalysatoren^[9] eingesetzt, um die vielen Si-H-Bindungen auf der Oberfläche zu nutzen. Thermische,^[10] Radikal-vermittelte^[11] und UV-photolytische^[12, 13] Alken-Hydrosilylierungen an ebenen Si(100)- und Si(111)-Hydridoberflächen sind bereits beschrieben worden.

Wir berichten hier über eine effiziente Funktionalisierung der por-Si-Oberfläche durch Hydrosilylierung von ungesättigten C-C-Bindungen unter Weißlicht bei 25 °C (Schema 1).



Schema 1. Weißlicht-vermittelte Hydrosilylierung von por-Si. Die mit einer Maske (schwarzer Balken) abgedeckte Oberfläche kann nach dem Funktionalisieren des nicht abgedeckten Teils mit Alkinen (a) oder Alkenen (b) entweder mit Alkalilauge zerstört oder durch Umsetzen mit einem anderen Substrat ebenfalls funktionalisiert werden (c).

Für die Bestrahlung verwendeten wir eine gewöhnliche Wolfram-ELH-Lichtquelle mittlerer Intensität ($0.22 - 44 \text{ mW cm}^{-2}$). Das Substrat wird in einer Inertgasatmosphäre auf die Oberfläche aufgebracht und der Überschuss nach einer nur fünfzehnminütigen Belichtungszeit abgewaschen. FT-IR-Transmissionsspektren von Oberflächen, die durch Hydrosilylierung von 1-Dodecen (Oberfläche **1**), 1-Dodecin (Oberfläche **2**) und Styrol (Oberfläche **3**) erhalten wurden (Abb. 1), sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die Menge des eingebauten 1-Dodecins war bei konstanter Belichtungszeit (30 min) von der Lichtintensität an der Probenoberfläche abhängig (Abb. 3). Bei Kontrollexperimenten, die ohne Bestrahlung durchgeführt wurden, erhielt man Produkte, die nur in geringem Ausmaß substituiert waren. Die Photolumineszenzeigenschaften sind nach der Funktionalisierung weitgehend unverändert, was für optoelektronische Anwendungen essentiell ist. Die Oberflächen **1** und **2** weisen eine mittlere PL-Intensität von $97 \pm 10\%$ bzw. $61 \pm 10\%$ auf.^[14]

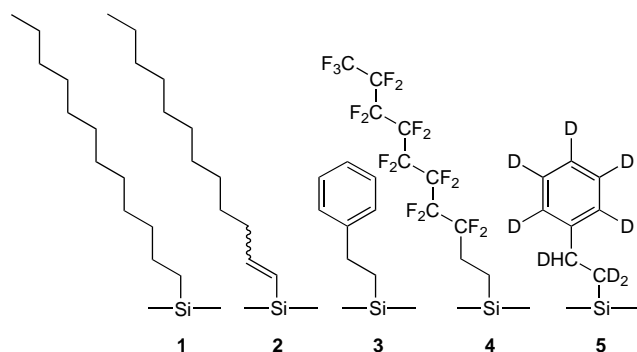


Abb. 1. Poröse Si-Oberflächen, die durch Weißlicht-vermittelte Hydrosilylierungen funktionalisiert wurden.

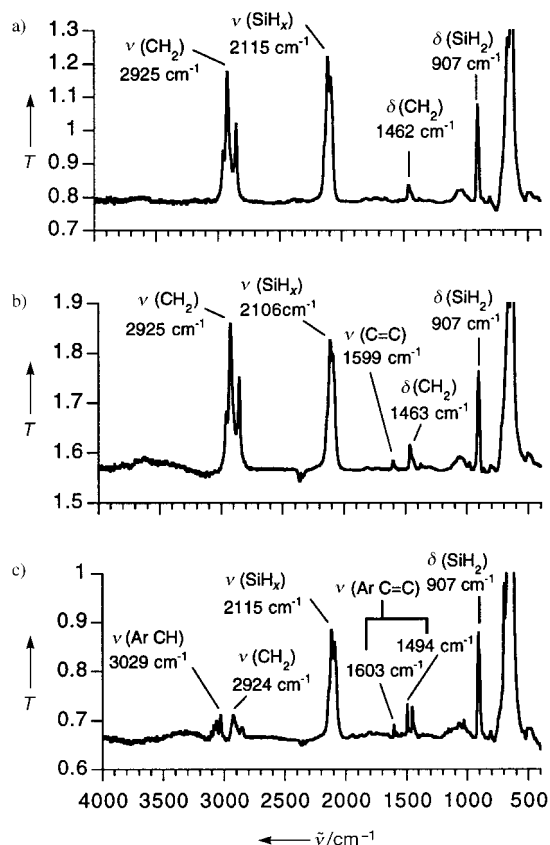


Abb. 2. Transmissions-FT-IR-Spektren der Oberflächen **1** (a), **2** (b) und **3** (c), die durch 60 min Bestrahlen bei Lichtintensitäten von 22, 44 bzw. 44 mW cm^{-2} hergestellt wurden. T = Transmission.

bezogen auf die PL-Intensität von frisch hergestellten por-Si-Proben. Das Wellenlängenmaximum der Photolumineszenz funktionalisierter Proben ist um etwa 10 nm rotverschoben, wie in Abbildung 4 für die Oberfläche **1** gezeigt ist. Die Oberflächen **1** und **2** sind chemisch stabil gegenüber längerer Behandlung (30 min) mit siedender luftgesättigter wässriger KOH-Lösung (pH 10). Diese Funktionalisierungs- und Stabilisierungsstrategie ist die bei weitem einfachste und wirtschaftlichste, über die bislang berichtet worden ist.

Eine sehr nützliche regiospezifische Anwendung der Licht-vermittelten Hydrosilylierung ist die Alkylsubstitution der

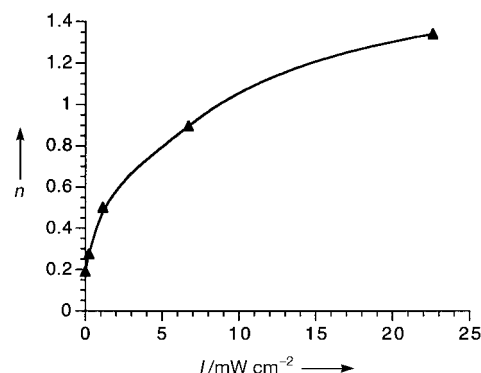


Abb. 3. Einbau von 1-Dodecin durch Hydrosilylierung in por-Si-Oberflächen in Abhängigkeit von der Lichtintensität I . Die Signalintensität der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Schwingung bei 2925 cm^{-1} wurde zur Bestimmung des Einbaugrades n genutzt (n ist in willkürlichen Einheiten angegeben). Da für jeden Datenpunkt neue Proben hergestellt wurden, wurde jeder Meßwert auf die Signalintensität der $\nu(\text{Si-H}_x)$ -Schwingung vor der Hydrosilylierung bei 2100 cm^{-1} normiert, um die absoluten Intensitäten der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ -Schwingungen vergleichen zu können.

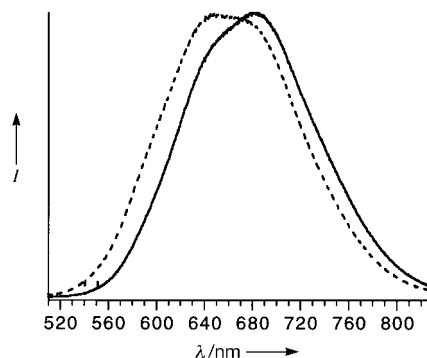


Abb. 4. PL-Spektren von frisch geätztem por-Si (gestrichelte Linie) sowie von por-Si, das 60 min mit 1-Dodecan unter Bestrahlung mit Weißlicht einer Intensität von 22 mW cm^{-2} funktionalisiert wurde (Oberfläche **1**, durchgezogene Linie). I = Intensität.

por-Si-Oberfläche durch Photostrukturierung.^[15] Ein Weißlichtmuster wird auf eine por-Si-Probe fokussiert, auf die das flüssige Alken oder Alkin aufgetragen wurde. Nach Reaktionszeiten von 15 min oder länger kann der Einbau des Kohlenwasserstoffs in den belichteten Bereichen durch Photolumineszenz eindeutig nachgewiesen werden. Funktionalisierte Bereiche erscheinen gegenüber nichtfunktionalisierten rotverschoben, wie in den Abbildungen 5a und 5b für die mit 1-Dodecin (Oberfläche **2**) und 1-Dodecan (Oberfläche **1**) behandelten Oberflächen zu sehen ist. Zur Photostrukturierung wurde lediglich ein einfacher Laborapparat mit einem verkleinernden Objektiv ($f/75$) verwendet, mit dem unter Verwendung einer USAF-1951-Maske eine Auflösung von $40 \mu\text{m}$ (25.0 Linien pro mm) zwischen Hell- und Dunkelzonen erreicht wird.^[16] Die Siliciumlithographie kann durch Umsetzen der photostrukturierten Probe mit siedender KOH-Lösung (pH 12, 15 s) durchgeführt werden. Dadurch wird normales por-Si zerstört,^[17] nicht aber funktionalisiertes (Abb. 5c, d). Eine por-Si-Probe wurde mit zwei verschiede-

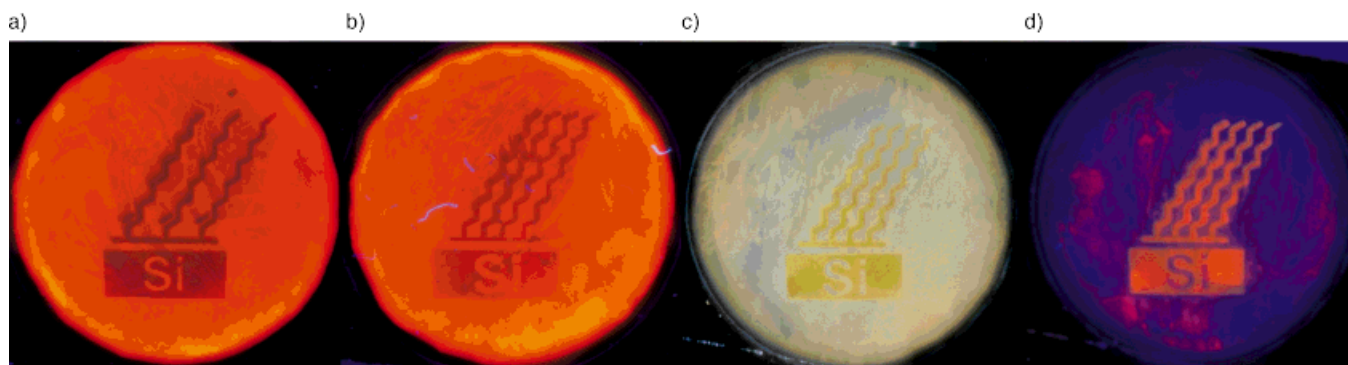


Abb. 5. Photographien von por-Si-Proben (12 mm Durchmesser), die durch Licht-vermittelte Hydrosilylierung von 1-Dodecin (Oberfläche 2) und 1-Dodecen (Oberfläche 1) unter Verwendung von Masken hergestellt wurden. a) Der funktionalisierte Teil der Oberfläche 2 erscheint bei Beleuchtung mit einer 365-nm-UV-Handlampe dunkel und rotverschoben. Die restliche Oberfläche des Wafers ist nicht funktionalisiert (ursprüngliche Si-H-Endgruppen). b) Oberfläche 1 (rotverschoben) bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm. c) Die gleiche Probe wie in b) nach 15 s Kochen in luftgesättigter wässriger KOH-Lösung (pH 12). Das nichtfunktionalisierte poröse Silicium hat sich aufgelöst (grauer Bereich), während die hydrosilylierte Oberfläche (Oberfläche 1, goldfarbener Bereich) intakt bleibt. d) Beleuchtung der Oberfläche aus c) mit der UV-Handlampe (365 nm). Die Photolumineszenz des hydrosilylierten Bereichs (Oberfläche 1) bleibt erhalten, während der überwiegende Teil der nichtfunktionalisierten Oberfläche keine Photolumineszenz mehr aufweist.

nen Substraten funktionalisiert, indem ein Wafer beim Umsetzen mit Styrol halbseitig belichtet wurde. Nach der Reaktion wurde das überschüssige Styrol abgewaschen, die gesamte Probe mit 1-Dodecen behandelt und die andere Hälfte belichtet. Den FT-IR-Spektren der beiden Hälften zufolge sind auf der einen Seite nahezu ausschließlich Phenylethyl- und auf der anderen Dodecyleinheiten eingebaut worden (Abb. 6).

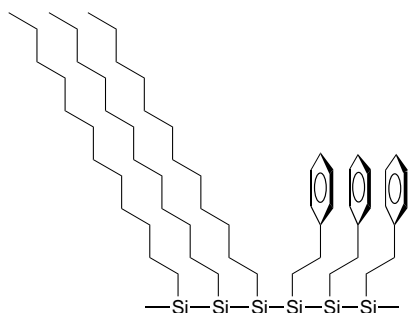


Abb. 6. Jeweils zur Hälfte mit 1-Dodecen und mit Styrol funktionalisiertes por-Si.

Erste Untersuchungen zum Mechanismus des Einbaus deuten auf eine Alken- und Alkin-Hydrosilylierung an der Oberfläche des por-Si hin. Bei Verwendung von $[D_8]$ Styrol als Substrat (Oberfläche 5), einem Molekül ohne C-H-Bindungen, wurde die Hydrosilylierung IR-spektroskopisch verfolgt: Die Spektren enthalten die Signale von Methylenschwingungen ($\tilde{\nu}_{CD-H} = 2917$ und 2846 cm^{-1}),^[18] was auf den Transfer von Hydridzentren der Oberfläche auf das deuterierte Olefin hinweist. Differenz-Transmissions-FT-IR-Spektren, die vor und nach der Hydrosilylierung aufgenommen wurden, weisen deutlich auf eine Abnahme der Zahl von Si-H-Bindungen hin. Das Weißlicht bedingt möglicherweise die Spaltung schwacher Si-H-Bindungen an der Oberfläche^[13, 19] oder die Bildung photogenerierter Löcher, so daß Siliciumradikale entstehen,

die anschließend von Alken- oder Alkin-Nucleophilen angegriffen werden.^[20, 21] Bei elektronenarmen Alkinen (Phenylacetylen, 4-Methylphenylacetylen und 4-Chlorphenylacetylen) sind längere Reaktionszeiten nötig (12 h), was für einen Mechanismus mit nucleophilem Angriff spricht. Siliciumzentren mit freien Valenzen auf frisch hergestelltem porösem Silicium können ebenso mit Alkenen und Alkinen reagieren, was den Einbau geringer Mengen an Kohlenwasserstoffen erklärt, die bei Hydrosilylierungen in Abwesenheit von Licht nachgewiesen wurden.^[20] Bei der Hydrosilylierung von 1-Dodecin unter Anregung mit monochromatischem Licht der Wellenlängen 450, 550 und 650 nm (1 h , $1.8 \cdot 10^{15}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) nahm der Substitutionsgrad mit zunehmender Wellenlänge ab.^[22] Die Temperatur des Siliciumwafers, die während der photochemischen Reaktion mit einem Thermoelement gemessen wurde, änderte sich nur geringfügig (maximaler Anstieg um 2°C nach 1 h bei 22 mW cm^{-2}). Eine thermische Aktivierung ist demnach nicht von Bedeutung. Das Lösungsmittel hatte keinen Einfluß auf die Menge der eingebauten Kohlenwasserstoffe, wie durch die Verwendung von 1-Dodecin-Lösungen (20 %) in Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 und $0.1\text{ M N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ (in CH_2Cl_2) gezeigt wurde.

Wenn funktionalisiertes por-Si bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen eingesetzt werden soll, sind minimale Prozeßveränderungen vorteilhaft. Die photoelektronische Aktivierung der por-Si-Oberfläche für eine effiziente Funktionalisierung ist eine einstufige Reaktion, bei der weder die Kosten anfallen noch die Risiken auftreten, die die Verwendung hochreaktiver organometallischer Reagentien mit sich bringt. Da die zuzuführenden Wärmemengen gering sind, fallen die Kosten dafür nicht ins Gewicht.^[23]

Experimentelles

FT-IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-2000-Spektrometer im Transmissions-Modus aufgenommen, typischerweise mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} mit 16 bis 32 Scans. Die käuflichen Reagentien wurden mit

Argon gespült und vor Gebrauch in einem Handschuhkasten über trockenes Aluminiumoxid filtriert. Die Lichtintensitäten wurden mit einem Handradiometer (Metrologic) gemessen.

Por-Si wurde aus polierten, kristallinen Siliciumwafern (n-Typ, P-dotiert, $0.70 \Omega \text{ cm}$; Transition Technology International) hergestellt. Geätzt wurde, indem entweder eine 0.28 oder eine 1.1 cm^2 große Fläche bei einem Strom von $+71.4 \text{ mA cm}^{-2}$ (0.28 cm^2) oder $+59.0 \text{ mA cm}^{-2}$ (1.1 cm^2) und einer Weißlicht-Bestrahlung von ca. 25 mW cm^{-2} aus einer ELH-W-Lamp (300 W; General Electric) 3 min einer $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ /Ethanol-Ätzlösung (24/24/52) ausgesetzt wurde. Nach der Anodisierung wurden die Proben mit Ethanol gewaschen und mit einem Stickstoffstrom getrocknet.

Hydrosilylierungen: Typischerweise wurde ein 0.28 cm^2 großer geätzter Preßling noch in der Ätzzelle in den Handschuhkasten überführt. Das Substrat ($100 \mu\text{L}$) wurde direkt auf die Oberfläche aufgebracht und dann – falls nötig – das Lösungsmittel ($400 \mu\text{L}$). Über dem Reservoir der Ätzzelle wurde mit einem Viton-O-Ring ein ChemGlas-Fenster (Borosilicat) angebracht und zusätzlich festgeklammert. Die Ätzelampe wurde als Weißlicht-Quelle mit einer Intensität von 22.4 mW cm^{-2} an der Probenoberfläche betrieben. Ein Thermoelement wurde an der Zelle angebracht und zur Temperaturkontrolle an der Rückseite des Wafers montiert. Bei wellenlängenabhängigen Untersuchungen wurde ein Einzelgitter-Monochromator (Bausch und Lomb) genutzt, um Wellenlängen auf ca. 5 nm genau zu erhalten. Die Durchlässigkeit für Wellenlängen außerhalb des Bereichs betrug etwa 10^{-4} .

Photolumineszenzmessungen (stationärer Zustand): Als Anregungsquelle wurden eine Oriel-250-W-Quecksilberdampfampe und ein Monochromator (Bausch und Lomb) mit einem 450-nm-SWP -Filter (CVI SPF450) auf 440 nm eingestellt. Am Probenort betrug die Intensität 0.2 mW cm^{-2} . Die Lumineszenzstrahlung wurde durch ein 490-nm-LWP -Filter (CVI LP490) und dann in einen Acton-Research-Spectra-Pro-275-Monochromator (0.275 m) geleitet und mit einem Princeton-Instruments-CCD-Detektor (Modell LN/CCD-1024-E/1), der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, detektiert.

Photostrukturierung: Das Licht der W-Ätzelampe wurde durch eine Kondensorlinse auf eine verspiegelte Oberfläche geleitet und zu einer Negativ-Maske in etwa 30 cm Abstand von der Lichtquelle umgeleitet. Etwa 10 cm unterhalb der Maske wurde eine achromatische Linse ($f/75$) positioniert, etwa 8 cm über der Probe, die sich auf einer Laborhebebühne befand. Die Position der zweiten Linse und der Hebebühne wurden mit einem Vergrößerungsglas so eingestellt, daß das Muster auf der Probe bestmöglich fokussiert wurde. Es wurde alles versucht, um nichtfokussiertes Licht von der Probe zu fernzuhalten.

$1\text{H}, 1\text{H}, 2\text{H}, 2\text{H}$ -Perfluordecyl-substituierte Oberfläche **4**: IR: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 2921, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 2854, $\nu(\text{SiH}_2)$ 2114, $\nu(\text{SiH})$ 2082, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 1439, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 1353, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1241, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$ 1204, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$ 1147, $\nu(\text{SiO})$ 1061, $\delta_{\text{s}}(\text{SiH}_2)$ 904, $\delta(\text{SiH}_2)$ 657, $\delta(\text{SiH})$ 628 cm^{-1} .^[24]

$[\text{D}_8]$ Phenylethyl-substituierte Oberfläche **5**: IR: $\nu_{\text{as}}(\text{CD-H})$ 2917, $\nu_{\text{s}}(\text{CD-H})$ 2846, $\nu(\text{ArD})$ 2273, $\nu(\text{CD}_2)$ 2187, $\nu(\text{SiH}_2)$ 2114, $\nu(\text{SiH})$ 2082, $\nu(\text{Aryl-C}\equiv\text{C})$ 1569, $\delta_{\text{as}}(\text{CD-H})$ 1450, $\delta_{\text{s}}(\text{CD-H})$ 1323, $\nu(\text{SiO})$ 1105, $\delta_{\text{s}}(\text{SiH}_2)$ 907, $\delta(\text{SiH}_2)$ 661, $\delta(\text{SiH})$ 623 cm^{-1} .

Eingegangen am 16. Juni 1998 [Z11997]

Schlagwörter: Hydrosilylierungen • Lumineszenz • Optoelektronik • Photolithographie • Silicium

- [6] N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4516–4517.
- [7] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2376–2381.
- [8] C. Viellard, M. Warntjes, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Proc. Electrochem. Soc.* **1996**, *95*, 250–258.
- [9] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339–1340.
- [10] A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuillhof, E. J. R. Sudholter, *Langmuir* **1998**, *14*, 1759–1768.
- [11] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- [12] a) J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Y. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1056–1058; b) C. E. D. Chidsey, *Abstr. Pap. 215th ACS National Meeting*, Dallas, **1998**, ANYL 083.
- [13] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2651–2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2462–2464.
- [14] Durchschnittswert von drei Proben der Oberfläche **1**, Durchschnitt von zwei Proben der Oberfläche **2**.
- [15] E. J. Lee, J. S. Ha, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8295–8296.
- [16] Auflösung unter einem Mikroskop bei 30facher Vergrößerung.
- [17] T. Bischoff, G. Müller, W. Welser, F. Koch, *Sens. Actuators A* **1997**, *60*, 228–234.
- [18] L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, New York, **1960**, S. 13.
- [19] a) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252; b) J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5267–5268; c) C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188–194.
- [20] J. L. Heinrich, A. Lee, M. J. Sailor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *358*, 605–610.
- [21] O. Y. Okhlobystin, N. T. Berberova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1993**, *332*, 599–600.
- [22] Der geringe Einbau, der bei Bestrahlungen mit Licht der Wellenlänge 650 nm auftrat, ist vermutlich fast ausschließlich auf die Reaktion an Siliciumzentren mit freien Valenzen zurückzuführen (siehe Lit. [20]). Allerdings kann auch die Wanderung photogenerierter Excitonen aus dem Grundkörper in die poröse Schicht in geringem Ausmaß auftreten: V. V. Doan, R. M. Penner, M. J. Sailor, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4505–4508.
- [23] R. P. S. Thakur, R. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 327–329.
- [24] Y. H. Ogata, F. Kato, T. Tsuboi, T. Sakka, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2439–2444.

- [1] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 909–965.
- [2] H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 10899–10902.
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046–1048.
- [4] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttugupta, P. M. Fauchet, *Nature* **1996**, *384*, 338–341.
- [5] X. Sheng, H. Koyama, N. Koshida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 793–795.