



DIPLOMARBEIT

Heteroepitaktisches Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium Substraten

Ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom - Ingenieurs

von

Thomas Burchhart

Mat. Nr. 0125277

Rosa Jochmannring 50/3/5

1110 Wien

unter der Leitung von

O. Univ. Prof. Dr. Emmerich Bertagnolli

E362

Institut für Festkörperlektronik

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Elektrotechnik

Wien, 18. Oktober 2007

.....
Unterschrift des Studenten

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benützt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Wien, 18. Oktober 2007

.....
Thomas Burchhart

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das heteroepitaktische Wachstum von Germanium-Nanowires auf Silizium Substraten untersucht.

Nach einer kurzen Einleitung folgt die Beschreibung der theoretischen Grundlagen. Diese beinhalten neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Halbleiters Germanium das Oxidationsmodell von Deal und Grove, das Phasendiagramm des binären Systems Gold-Germanium, den Vapor-Liquid-Solid- sowie den Vapor-Solid-Solid-Wachstumsmechanismus, den Gibbs-Thomson Effekt, das Wachstum unterhalb der eutektischen Temperatur, das heteroepitaktische Wachstum, sowie die Ausbildung konischer Nanowires und zuletzt das Wachstum von Heterostrukturen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird auf das Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LP-CVD) Wachstumssystem zur Synthese der Germanium Nanowires mit German als Precursor eingegangen. Die Probenpräparation mit der Probenreinigung und dem Aufbringen des Katalysators wird dargestellt. Der Hauptteil beschäftigt sich mit den Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus. Diese beinhalten den Einfluss der Prozessparameter repräsentiert durch die Wachstumstemperatur und den Partialdruck von German. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken und der Substratorientierung, der Einfluss unterschiedlicher Probenvorbehandlungen und die Verwendung von Goldkolloiden als Katalysator werden in weiteren Kapiteln behandelt. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der gezielten Positionierung des ganzflächig aufgebracht Katalysators mittels Elektronenstrahlolithographie, sowie der Positionierung von Goldkolloiden mittels Dielektrophorese. Zum Schluss der Wachstumsuntersuchungen wird die Möglichkeit des Wachstums von hierarchischen Nanostrukturen von Silizium- und Germanium-Nanowires untersucht. Die Durchmesservariation bedingt durch die Wasserlöslichkeit des Germaniumdioxids bildet das Ende des experimentellen Teils der Arbeit.

Abschließend wird eine Zusammenfassung über die beobachteten Ergebnisse, sowie ein kurzer Ausblick über die Zukunft der Germanium-Nanowire-Synthese gegeben.

Abstract

In the following diploma thesis the heteroepitaxial growth of germanium - nanowires on silicon substrates will be examined.

The description of the theoretical principals follows a short introduction. This, alongside the physical chemical properties of the semiconductor germanium, includes the oxidation model from Deal and Grove, the phase diagram of the gold-germanium binary system, the vapor-liquid-solid- as well as the vapor-solid-solid-growth mechanism, the Gibbs-Thomson effect, growth below eutectic temperature, heteroepitaxial growth as well as the formation of conical nanowires and finally the growth of heterostructures.

The experimental part of this diploma thesis comprises low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD) growth system for the synthesis of germanium-nanowires with german as a precursor. Sample preparation is presented. The main part is dedicated to the investigations of growth mechanisms. This includes the influence of process parameters such as growth temperature and the partial pressure of german. The effects of catalyst thickness and substrate orientation, the influence of different sample pre-treatments and the use of gold colloids as catalysts will be dealt with in later chapters. The next section deals with directed positioning of predefined catalysts over the whole surface by means of electron-ray-lithography, as well as the positioning of gold colloids by means of dielectrophoresis. The feasibility of the growth of hierarchical nanostructures of silicon- and germanium-nanowires will be examined lastly in the growth experiments. The variation of diameter through the water solubility of germanium-dioxide makes up the final part of the experimental investigations of the diploma thesis.

A summary of the observed results will conclude the diploma thesis, as well as a short forecast of the future of germanium-nanowire-synthesis.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Ass. Prof. Dr. Alois Lugstein, für die schnelle und unkomplizierte Festlegung des Themenbereichs sowie für die Betreuung während meiner Diplomarbeit. Seine schnellen Rückmeldungen und den persönlichen Besprechungen ist ein Großteil des Erfolges dieser Arbeit zu verdanken. Weiters bedanke ich mich bei O. Univ. Prof. Dr. Emmerich Bertagnolli für die Möglichkeit meine Diplomarbeit am Institut für Festkörperelektronik durchzuführen.

Die vielen Diskussionen mit Erwin Auer, Andreas Steiger-Thirsfeld, Christoph Schöndorfer, Mathias Steinmair, Youn-Joo Hyun halfen mir im Rahmen meiner Tätigkeit. Im Besonderen möchte ich mich bei Erwin Auer für seine zahlreichen Arbeitshypothesen, bei Youn-Joo Hyun sowie Ao. Univ. Prof. Dr. Peter Pongratz für die Erstellung der Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen, bei Christoph Schöndorfer für die zahlreichen Versuche zur Positionierung mittels Elektronenstrahlolithographie, sowie bei Mathias Steinmair für die Hilfe bei sämtlichen Geräten im Reinraum bedanken. Weiterer Dank gilt meinem Studienkollegen Bernd Dielacher für interessante Anregungen, Gottfried Hochleitner für die Zusammenarbeit am Rasterelektronenmikroskop, sowie meinen fünfmonatigen Zimmerkollegen Erich Riegler für die kreativen Diskussionen.

Von Herzen möchte ich mich bei meiner ganzen Familie insbesondere bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Unterstützung ich nie soweit gekommen wäre. Mein Dank gilt meinen Großeltern die mir durch ihre Großzügigkeit das Studium in Wien erheblich erleichtert haben. Für den sportlichen Ausgleich möchte ich mich bei meinem Tennis und Squash Partner bedanken.

Aber auch meinen Studienkollegen und Freunden möchte ich für die anregenden Gespräche, die mich auf neue Ideen gebracht haben, und die vielen Ratschläge bedanken!

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Freundin Pia und ihrer Familie für die Diskussionen und Anregungen, die Unterstützung sowie die persönliche Meinung während dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Der Halbleiter Germanium	7
2.2	Oxidation von Germanium	8
2.3	Das binäre System Gold - Germanium	12
2.4	Wachstum von Germanium - Nanowires	13
2.4.1	Der Vapor - Liquid - Solid Mechanismus	13
2.4.2	Der Vapor - Solid - Solid Mechanismus	15
2.5	Der Gibbs - Thomson Effekt	15
2.6	Wachstumseffekte	18
2.6.1	Wachstum unterhalb der eutektischen Temperatur	18
2.6.2	Epitaxie	21
2.6.3	Heteroepitaktisches Wachstum	21
2.6.4	Ausbildung konischer Nanowires	24
2.7	Heterostrukturen	25
3	Experimentelle Arbeiten	27
3.1	Versuchsaufbau	27
3.2	Versuchsablauf	29
3.3	Probenpräparation	31
3.3.1	Reinigung der Proben	31
3.3.2	Aufbringung des Katalysators	32
3.4	Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus	33
3.4.1	Einfluss der Wachstumstemperatur	34
3.4.2	Einfluss des Partialdrucks von German	37
3.4.3	Auswirkungen unterschiedlicher Katalysatorschichtdicken	39
3.4.4	Einfluss der Substratorientierung	41
3.4.5	Auswirkungen unterschiedlicher Probenvorbehandlungen	44
3.4.6	Verwendung von Goldkolloiden als Katalysator	47
3.5	Gezielte Positionierung des Katalysators	49
3.5.1	Positionierung mittels Elektronenstrahlithographie	49
3.5.2	Positionierung mittels Dielektrophorese	53
3.6	Hierarchisches Wachstum von Nanowires	56
3.6.1	Silizium auf Germanium	56
3.6.2	Germanium auf Germanium	59
3.7	Oxidation von Germanium - Nanowires	63
3.7.1	Der Oxidationsprozess	63

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
4 Zusammenfassung und Ausblick	66
5 Literaturverzeichnis	68

Abbildungsverzeichnis

1	Bandstruktur von Germanium	7
2	Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils des Sauerstoffs bei der thermischen Oxidation von Germanium	9
3	Oxiddicke als Funktion der Oxidationszeit	11
4	Phasendiagramm für das binäre System Gold - Germanium	12
5	Schematische Darstellung des VLS - Wachstumsmechanismus	14
6	Darstellung der Verschiebung der Koexistenzlinie für gekrümmte Grenzflächen	17
7	Absenkung der Nukleationstemperatur bei Erhöhung der Germaniumkonzentration	21
8	Schematische Darstellung der Hauptwachstumsrichtungen auf einem Silizium (111) und (100) Substrat	22
9	Schematische Darstellung der axialen Nanowire - Heterostruktur	26
10	Schematische Darstellung der radialen Nanowire - Heterostruktur	26
11	Schematische Darstellung der LP-CVD Anlage zum Wachstum von Germanium - Nanowires.	28
12	Aufbau der LP - CVD Anlage	29
13	REM - Aufnahmen von einer mit Gold beschichteten Silizium - Oberfläche	33
14	Heteroepitaktisches Wachstum bei einer Wachstumstemperatur von 280 °C und 320 °C	35
15	Heteroepitaktisches Wachstum bei einer Wachstumstemperatur von 340 °C und 400 °C	36
16	Einfluss des Partialdrucks von German auf das heteroepitaktische Wachstum auf Silizium (111) Substraten	38
17	Einfluss von unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken	40
18	Heteroepitaktisches Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (111)	42
19	Heteroepitaktisches Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (100)	43
20	Einfluss der Reinigungsprozedur auf das heteroepitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (100) Substraten	46
21	REM - Aufnahmen von gewachsenen Goldkolloiden	47
22	TEM - Aufnahmen von gewachsenen Goldkolloiden	48
23	REM - Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires auf strukturierten Goldquadern	51

24	REM - Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires auf strukturierten Goldpunkten auf dem Silizium Substrat	52
25	REM - Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires auf strukturierten Goldpunkten auf dem oxidierten Silizium Substrat	53
26	Schematische Darstellung der Ätzkante eines SOI- Wafers	54
27	REM - Aufnahmen von gewachsenen mittels Dielektrophorese positionierten Nanowires	55
28	REM - Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Silizium - Germanium - Nanowires	58
29	REM - Aufnahmen von hierarchisch gewachsenen Germanium - Silizium - Nanowires.	59
30	REM - Aufnahmen von hierarchisch gewachsenen Germanium - Germanium - Nanowires (bei einer Temperatur von 340 °C)	60
31	REM - Aufnahmen von hierarchisch gewachsenen Germanium - Germanium - Nanowires (bei einer Temperatur von 400 °C)	61
32	REM - Aufnahmen von sternförmig gewachsenen Germanium - Germanium - Nanowires	62
33	REM - Aufnahmen eines Oxidationsversuchs	64
34	REM - Aufnahmen eines Germanium - Nanowires während des Oxidationsprozesses.	65

1 Einleitung

Seit dem Jahr 1965, in dem Gordon Moore das nach ihm benannte Moore'sche Gesetz [1] erstmals in einem wissenschaftlichen Artikel publizierte, schreitet die Miniaturisierung von integrierten Schaltungen scheinbar unaufhörlich voran. Während in den 80er Jahren des vorherigen Jahrhunderts die kleinsten Strukturgrößen im Mikrometerbereich und in den 90er Jahren bereits im Sub-Mikrometerbereich lagen, befinden wir uns jetzt (im Jahr 2007) bei Strukturgrößen von 65 nm in der Produktion und 10 nm in der Forschung.

Dem bis jetzt anhaltenden Erfolg der Miniaturisierung scheinen jedoch Grenzen gesetzt. Die planare Strukturierung von Siliziumwafern mittels Lithographie ist trotz des Einsatzes von Phasenmasken durch die Wellenlänge des eingesetzten Lichts begrenzt. Außerdem stehen keine transmittiven Maskenmaterialien für derart kleine Wellenlängen im Bereich der weichen Röntgenstrahlung zur Verfügung. Bedenkt man den exponentiellen Anstieg der Kosten für die Lithographie scheint es nur noch eine Frage der Zeit, bis wann die bis jetzt so erfolgreiche *Top-Down* Strukturierung durch selbstorganisierte Verfahren beziehungsweise durch eine Kombination beider Verfahren zur Herstellung von Bauelementen abgelöst wird.

Eine besonders viel versprechende Klasse von nanostrukturierten Bauelementen, welche selbstorganisiert wachsen, sind die in dieser Diplomarbeit untersuchten Nanowires. Diese auch als Nanowhisker bezeichneten Strukturen ermöglichen quasi eindimensionale Bauelemente mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm. Die Länge erstreckt sich von einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern. Obwohl der Durchmesser im Bereich der heutigen kleinsten Strukturgröße von 45 nm liegt, wird durch die vertikale Ausrichtung die Packungsdichte um ein vielfaches erhöht.

Die Grundlage zur Herstellung von Nanowires ist der seit 1964 bekannte Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus [2]. Ein metallischer Katalysator auf dem gereinigten Siliziumwafer bildet den Keim für das Nanowire-Wachstum. Durch Erhitzen auf die Wachstumstemperatur und Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase bilden Halbleiter und Metall eine flüssige Legierung. Die kontinuierliche Zufuhr des Halbleiters führt zur Übersättigung des Legierungstropfens. Die notwendige minimale Wachstumstemperatur wird durch die eutektische Temperatur der Legierung vorgegeben. Das überschüssige Halbleitermaterial kristallisiert an der Unterseite des Tropfens in Form eines Drahtes aus, wobei der Tropfen an der

Spitze vorgeschoben wird.

Die intensive Forschung im Bereich der eindimensionalen Nanoelektronik begann in den späten neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts. Dies erfolgte durch die stark verbesserte Auflösung der Elektronenstrahlmikroskopie einerseits und den Trend der Halbleiterforschung zu immer kleineren Strukturen zur Beobachtung von Quanteneffekten andererseits. Heute (im Jahr 2007) ist die Synthese von Nanowires mit nahezu allen wichtigen Halbleitermaterialien durchführbar. Neben Silizium und Germanium sind Nanowires auch aus III-V und II-VI Verbindungshalbleiter wie InAs [3], GaAs [4] und InP [5] realisiert worden.

Durch das kontrollierte Wachstum konnte eine Vielzahl von Bauelementen in unterschiedlichen Anwendungsbereichen realisiert werden [6]. So konnten zum Beispiel einfache Logikfunktionen auf Basis von Nanowires gezeigt werden [7]. Durch die große Oberfläche ist die Anwendung von Nanowires als chemische wie auch biologische Sensoren [8] oder für Solarzellen [9, 10] besonders interessant. Die Eignung für Leuchtdioden [11], Laser [12, 13] als auch Photodetektoren [14] wurde ebenfalls gezeigt.

Germanium - wie auch Silizium - Nanowires lassen sich durch Zufuhr eines zweiten Precursors während des Wachstumsprozesses dotieren. Für die Synthese von n-dotierten Nanowires wird meist Phosphin (PH_3) [15], für p-dotierte Wires Diboran (B_2H_6) [16] verwendet. Die Herstellung von Feldeffekttransistoren (FETs) sowie p-n Dioden entlang der Wachstumsachse ist dadurch ermöglicht worden [17, 18], eine andere Variante ist das gezielte Wachstum von radialen Heterostrukturen [19, 20].

Trotz der umfangreichen Erfolge im Bereich der Optimierung des Wachstums und der Herstellung von Prototypen sind noch einige Schwierigkeiten zu beseitigen. Aus meiner Sicht liegt der Schlüssel zum Erfolg in einem kontrollierbaren Wachstumsprozess, bei dem die Position, die geometrischen Abmessungen sowie die Epitaxie im Idealfall perfekt eingestellt werden können.

Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Diplomarbeit die Einflüsse der Prozessparameter auf die Germanium-Nanowire-Synthese untersucht. Darüber hinaus wird der Einfluss der Vorbehandlung des Substrats, der Substratorientierung und der Katalysatorschichtdicke beschrieben. Die gezielte Positionierung einzelner Germanium-Nanowire wird mit zwei Verfahren, der Elektronenstrahl-lithographie und der Dielektrophorese durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Halbleiter Germanium

Bereits im Jahr 1871 wurde die Existenz eines Elementes der vierten Spalte im Periodensystem zwischen dem bereits bekannten Silizium und Zinn vorausgesagt. Die eigentliche Entdeckung im Jahr 1886 verdanken wir dem deutschen Chemiker Clemens Alexander Winkler [21].

Germanium kristallisiert in der Diamantgitterstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,566 \text{ nm}$ [22], welche als zwei ineinander gestellte kubisch - flächenzentrierte Gitter betrachtet werden kann.

Wie Silizium ist auch Germanium ein indirekter Halbleiter bei dem das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum nicht übereinander liegen (siehe Abbildung 1) [23]. Bei der Elektron - Loch - Rekombination muss zur Impulserhaltung ein Phonon emittiert oder absorbiert werden.

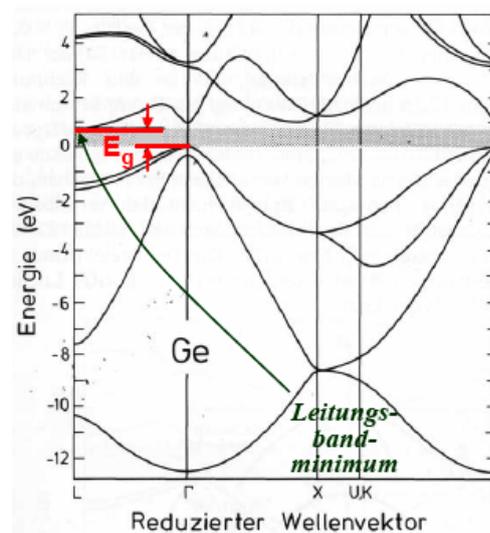


Abbildung 1: Bandstruktur von Germanium. Quelle: [24]

Die Bandlücke von $0,66 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$) ist im Vergleich zum Silizium mit $1,12 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$) um einiges kleiner. Der Vorteil von Germanium sind die hohen Löcher - ($\mu = 1900 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$) und Elektronenbeweglichkeiten ($\mu = 3900 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$) [25]. Anwendungsgebiete sind Detektoren und die Hochfrequenztechnik, letztere insbesondere

in Kombination mit Silizium. Durch die resultierende höhere intrinsische Leitfähigkeit und die dadurch entstehenden höheren Leckströme müssen Detektoren aus Germanium meist gekühlt verwendet werden [26].

Obwohl im Jahr 1948 der Transistoreffekt [27] im Germanium erstmals beobachtet wurde, konnte der Siegeszug in der Halbleitertechnik nicht fortgesetzt werden. Zum Einen weil Germanium in der Erdkruste zwar weit verbreitet, jedoch nur in geringen Konzentrationen vorkommt ($1,5 \frac{mg}{kg}$), zum Anderen aufgrund der im Vergleich zum Silizium geringeren Stabilität des Oxids insbesondere bei der Verwendung als Gatedielektrikum in Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors (MOSFET) [28].

2.2 Oxidation von Germanium

Wie bereits erwähnt sind die ungünstigen Eigenschaften des Germaniumdioxids der Hauptgrund warum Germanium nicht die Bedeutung von Silizium in der Halbleitertechnik erlangt hat.

Grundsätzlich ist Germaniumdioxid (GeO_2) gleich herstellbar wie Siliziumdioxid (SiO_2). Dabei kann zwischen der Trockenoxidation, bei der das Germanium unter Einfluss einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert ($\text{Ge} + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2$) und der Nassoxidation, bei der Wasserdampf als Oxidationsmittel dient ($\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2$) unterschieden werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird als Oxidationsverfahren die Trockenoxidation angewandt. Die theoretische Beschreibung erfolgt mit dem folgenden Oxidationsmodell von Deal und Grove [29, 30].

Das Modell von Deal und Grove:

Die Beschreibung von Deal und Grove ist zweifelsfrei eines der am häufigst verwendeten Oxidationsmodelle [31]. Der Oxidationsprozess beinhaltet drei Prozesse, die Anhand der Abbildung 2 erläutert werden sollen. Erstens den Transport des Oxidationsmittels über die Grenzschicht Umgebung- GeO_2 (F1), zweitens die Diffusion durch die bereits bestehende Oxidschicht (F2) und drittens die Reaktion mit dem kristallinen Germanium an der Grenzschicht Germanium-Germaniumdioxid (F3). Im stationären Zustand sind diese drei, in Serie auftretenden Flüsse gleich groß.

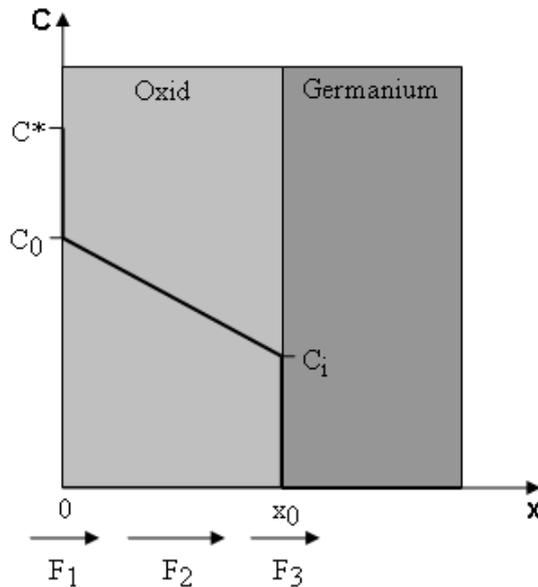


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils des Sauerstoffs bei der thermischen Oxidation von Germanium

Die resultierende Oxidschichtdicke ergibt sich nach [31] zu:

$$x_0 = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{(t + \tau)4B}{A^2}} - 1 \right) \quad (1)$$

Dabei ist:

$$A = 2D \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad \text{und} \quad B = \frac{2DC^*}{N} \quad (2)$$

- h...Massentransportkoeffizient für die Gasphase
- k...Reaktionsratenkonstante¹
- D...Diffusionskonstante
- N...Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen des oxidierenden Mediums
- C*...Gleichgewichtslöslichkeit
- τ Wird zu Einstellung einer Anfangsoxiddicke verwendet.

¹Die Reaktionsratenkonstante ist von der Kristallrichtung des Germaniums abhängig

Für kurze Oxidationszeiten gilt:

$$t + \tau \ll \frac{A^2}{4B} \quad \text{gilt} \quad x_0 = \frac{B}{A}(t + \tau) \quad (3)$$

Die Konstante $\frac{B}{A}$ wird durch die Reaktion an der Grenzfläche bestimmt und bildet die geschwindigkeitsbestimmende Größe für kurze Oxidationszeiten. Die vorhandene Oxidschicht ist dünn, wodurch die Diffusion keinen Einfluss hat. Wir befinden uns im linearen Bereich, $\frac{B}{A}$ heißt lineare Ratenkonstante.

Für lange Oxidationszeiten folgt:

$$t \gg \frac{A^2}{4B} \quad \text{gilt} \quad x_0 = \sqrt{Bt} \quad (4)$$

Die Diffusion durch die bereits vorhandene Oxidschicht ist die geschwindigkeitsbestimmende Größe für lange Oxidationszeiten. Je dicker die bereits vorhandene Oxidschicht, desto langsamer die Oxidation. Das Wachstum erfolgt parabolisch, B heißt daher parabolische Ratenkonstante.

Das beschriebene Oxidationsmodell ist für die Oxidation von ebenen Silizium- oder Germaniumoberflächen gültig. Für den Oxidationsprozess in zylindrischen Strukturen müssen Modifikationen vorgenommen werden [32]. Speziell bei Nanowires mit dünnen Durchmessern tritt der Effekt der selbstlimitierenden Oxidation auf [33].

Echtzeituntersuchungen der so gewachsenen Oxidschicht auf Germanium-Substraten zeigen die Abhängigkeit der Oxidschichtdicke als Funktion der Oxidationszeit bei verschiedenen Temperaturen (siehe Abbildung 3). Die Übergangsschicht zwischen dem Germanium-Substrat und der gewachsenen Oxidschicht wird vernachlässigt. Die Beschreibung erfolgt mit einem Einschichtmodell.

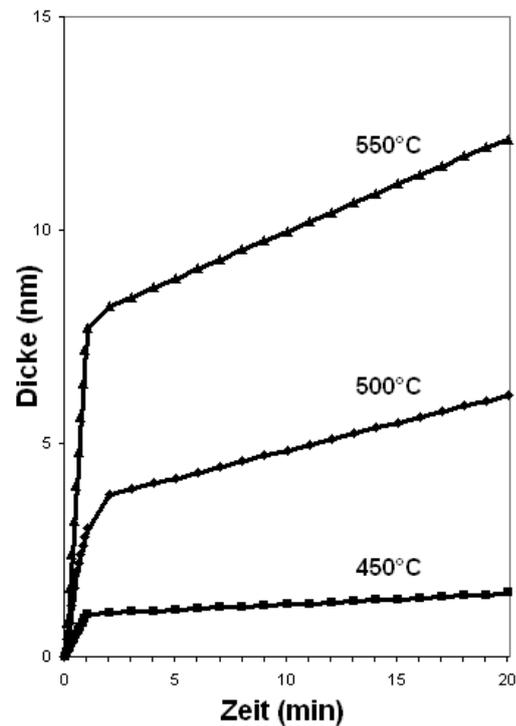


Abbildung 3: Oxiddicke als Funktion der Oxidationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur, aufgenommen mittels Real-Time Single Wavelength Ellipsometry (SWE) und Benutzung eines Einschichtmodells. Quelle: [34]

Das große Problem bei der entstehenden Oxidschicht ist die Wasserlöslichkeit über die vielfach berichtet wurde [35, 36]. Die Löslichkeit wird durch die Struktur des gewachsenen Oxids entscheidend beeinflusst [37, 38].

Bezogen auf diese Diplomarbeit bringt die Wasserlöslichkeit die Möglichkeit eine Durchmesservariation nach dem eigentlichen Wachstumsprozess durchzuführen. Aufgrund der amorphen Struktur der Oxidschicht sollte der Durchmesser der Nanowires nach dem Oxidationsprozess je nach Dicke der gewachsenen Schicht um den Faktor $\frac{1}{2}$ der gewachsenen Oxidschichtdicke zunehmen. Durch einfaches Spülen mit Wasser könnte das Germaniumdioxid entfernt, und somit Nanowires mit kleineren Durchmessern hergestellt werden.

2.3 Das binäre System Gold - Germanium

Das binäre System Gold - Germanium ist für den VLS - Wachstumsmechanismus von Germanium - Nanowires (siehe Kapitel 2.4.1) von entscheidender Bedeutung. Drei stabile Gleichgewichtsphasen sind aus dem Phasendiagramm ersichtlich (siehe Abbildung 4).

- Die flüssige Gold - Germanium - Schmelze (S). In dieser Phase findet der VLS - Wachstumsprozess statt.
- Die feste Gold - Phase (Au) (kubisch flächenzentriertes Gitter) mit einer Löslichkeit des Germaniums von kleiner als 1 Gewichtsprozent.
- Die feste Germanium - Phase (Ge) (Diamantgitter) mit einer sehr kleinen Löslichkeit des Golds von unter $16,4 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent.

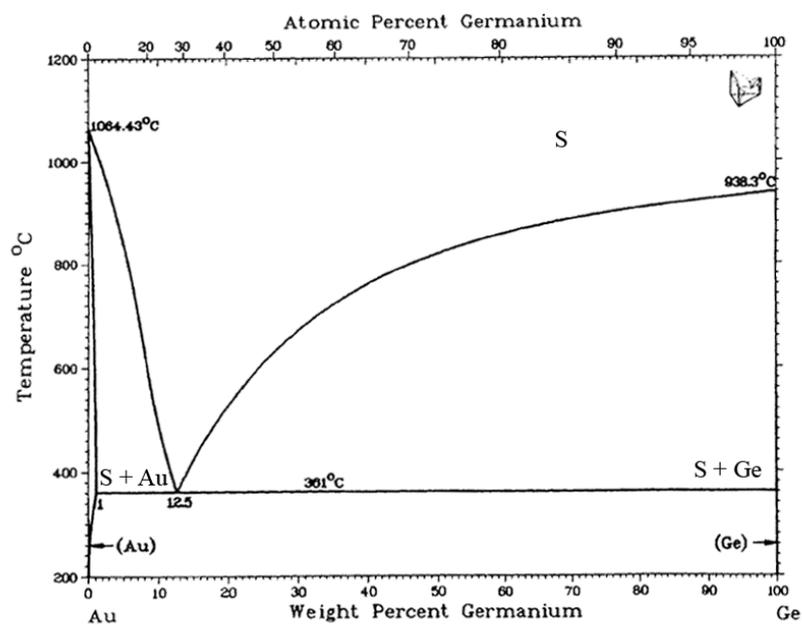


Abbildung 4: Phasendiagramm für das binäre System Gold - Germanium. Quelle: [39]

Die eutektische Temperatur kennzeichnet den niedrigsten Schmelzpunkt des Systems Gold - Germanium bei einer Germaniumkonzentration von 12,5 Gewichts-

prozent. In diesem Punkt befinden sich Gold, Germanium und die Gold - Germanium - Schmelze im Gleichgewicht. Am linken (Au) beziehungsweise am rechten (Ge) Rand des Diagramms verlaufen die mit einem Pfeil markierten Soliduslinien fast senkrecht an den Diagrammbegrenzungen. Aus diesem Grund existiert im festen Zustand (unterhalb der eutektischen Temperatur) keine stabile Mischung der Elemente Gold und Germanium.

2.4 Wachstum von Germanium - Nanowires

Zwei der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Nanowires aus der Gasphase werden in diesem Teilkapitel behandelt. Diese sind der weit verbreitete Vapor Liquid Solid (VLS) Mechanismus [40, 42] sowie der Vapor Solid Solid (VSS) Mechanismus [43, 44].

Der Schmelzpunkt von Gold liegt bei $1064,43^{\circ}\text{C}$, jener von Germanium bei $938,3^{\circ}\text{C}$. Entscheidend für den Wachstumsprozess ist die eutektische Temperatur der Gold - Germanium - Schmelze, welche bei 361°C liegt. Diese Temperatur bildet die untere Grenze für den klassischen VLS - Wachstumsmechanismus [41]. Darunter können Germanium - Nanowires nur mit dem weitaus langsameren VSS - Mechanismus (siehe Kapitel 2.4.2) gewachsen werden.

Die Verwendung von Gold als Katalysator für den Nanowire - Wachstumsprozess beruht hauptsächlich auf der geringen eutektischen Temperatur der Gold - Germanium - Schmelze. Der Nachteil von Gold ist die Bildung von tiefen Störstellen im Germanium [45].

2.4.1 Der Vapor - Liquid - Solid Mechanismus

Im Jahr 1964 wurde der Vapor - Liquid - Solid Mechanismus durch Wagner und Ellis [2] erstmals beschrieben, und durch Morales und Lieber im Jahr 1998 wieder aufgegriffen und weiterentwickelt [46]. Im Anschluss soll das Verfahren anhand der Abbildung 5 kurz erläutert werden.

Voraussetzung für das Wachstum ist das Vorhandensein eines Katalysators (z.B. Gold). Bei hohen Temperaturen kommt es durch Interdiffusion zur Vermischung von Metall und Halbleiter, flüssige Metall - Halbleiter - Legierungstropfen entste-

hen (Abbildung 5, Schritt 1). Dieser Vorgang wird durch die Zufuhr des Halbleitermaterials in einem Precursor aus der Gasphase unterstützt. An der Grenzfläche zur metallischen Verunreinigung erfolgt die Zersetzung des Precursors, Germanium diffundiert in die flüssige Legierung (Abbildung 5, Schritt 2). Die notwendige minimale Wachstumstemperatur wird durch die eutektische Temperatur der Legierung vorgegeben. Der später beschriebene Gibbs-Thomson Effekt scheint den VLS-Wachstumsprozess auch unterhalb der eutektischen Temperatur zu ermöglichen.

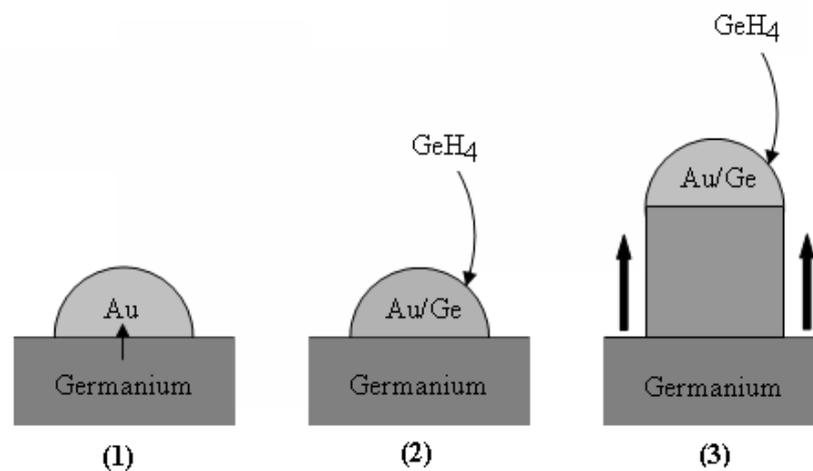


Abbildung 5: Schematische Darstellung des VLS-Wachstumsmechanismus. Im Teilbild (1) erfolgt die Bildung der Metall-Halbleiter Legierung durch Interdiffusion. In Teilbild (2) dargestellt ist der Sättigungsvorgang durch die weitere Zufuhr des Halbleitermaterials aus der Gasphase und im Teilbild (3) die Übersättigung mit der Kristallisation des überschüssigen Germaniums aus der Legierung.

Die Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase führt zur Sättigung der Legierung, der Anteil des Halbleiters in der Legierung steigt. Bei der Übersättigung (Abbildung 5, Schritt 3) kristallisiert der überschüssige Halbleiter in Form eines Nanowire aus der flüssigen Legierung aus und schiebt den Goldtropfen an seiner Spitze vor sich her. Der Sättigungsvorgang bis zur erstmaligen Kristallisation wird als Nukleation bezeichnet. Ursache des eindimensionalen Wachstums ist die Diffusion zufolge eines Germaniumgradienten im flüssigen Legierungstropfen.

Der VLS-Mechanismus bezieht sich demnach auf die drei zu durchlaufenden Phasen während des Wachstumsprozesses. Zu Beginn wird der Halbleiter gasförmig

(engl. vapor) in Form eines Precursors zugeführt. Durch Diffusion kommt es zur Bildung einer flüssigen (engl. liquid) Legierung. Bei der Übersättigung geht der überschüssige Halbleiter in die feste (engl. solid) Phase über. Kennzeichen des VLS-Mechanismus ist der Katalysator an der Spitze des Nanowire. Der Durchmesser der gewachsenen Nanowires korreliert mit der Größe des Katalysators.

2.4.2 Der Vapor - Solid - Solid Mechanismus

Im Gegensatz zum vorher besprochenen VLS-Mechanismus tritt beim VSS-Mechanismus keine flüssige Phase während des Wachstumsprozesses in Erscheinung. Der Grund liegt in der zu geringen Wachstumstemperatur, die unterhalb der eutektischen Temperatur des Systems Gold - Germanium liegt. Der Katalysator befindet sich demnach im festen Zustand, die Wachstumsraten sind wegen der geringeren Oberflächenreaktivität und der geringen Diffusivität [47] dementsprechend gering. Die Unterschiede zwischen VLS- und VSS-Mechanismus werden im Kapitel 2.6.1 näher betrachtet.

2.5 Der Gibbs - Thomson Effekt

Nach der makroskopischen Betrachtungsweise bildet die eutektische Temperatur des Legierungstropfens die theoretische untere Grenze für den VLS-Wachstumsprozess. Aufgrund der kleinen Abmessungen des verwendeten Katalysators ist ein VLS-Wachstum auch bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur möglich. Beschreiben lässt sich diese Temperaturreduktion mit dem Gibbs-Thomson Effekt [48, 49].

Als Ausgangspunkt eines Gedankenexperiments [50] dient ein kugelförmiger Flüssigkeitstropfen mit dem Radius r . Dieser befindet sich mit dem umgebenden Dampf bei der Temperatur T und dem Druck p_g im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die gekrümmten Oberflächen nehmen in der thermodynamischen Beschreibung eine Sonderstellung ein. Diese befinden sich im Gleichgewicht, wenn die Tendenz ihrer Oberfläche sich aufgrund der Oberflächenspannung (auch als Oberflächenarbeit bzw. Oberflächenenergie bezeichnet) $\sigma = \left[\frac{N}{m}\right]$ zu verkleinern, gerade durch die Erhöhung des Innendrucks die dadurch entsteht ausgeglichen wird. Die Krüm-

mung der Grenzfläche führt demnach zu einer Druckdifferenz zwischen dem Druck im Inneren einer gekrümmten Oberfläche und dem Außendruck [51]. Daher ist der Druck p_i im Inneren des Tropfens höher als der äußere Dampfdruck p_g . Der Druck kann daher nicht mehr als globale Größe aufgefasst werden, sondern ist zwischen den zwei Phasen verschieden. Zum Auffinden des Gleichgewichtszustandes verwendet man aufgrund der Diskontinuität des Drucks nicht die Gibbsche Freie Energie, in der p als unabhängige Variable vorkommt, sondern die Helmholtzsche Freie Energie F wobei V das Volumen und T die Temperatur repräsentieren:

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T dV \quad (5)$$

Im Gleichgewichtszustand ($dF = 0$) gilt:

$$p_i = p_g + \frac{2\sigma}{r} \quad (6)$$

In dieser Gleichung ist die Abhängigkeit des Innendrucks vom Tropfenradius ersichtlich. Je kleiner der Tropfen, desto größer ist der Innendruck und die dadurch entstehende Druckdifferenz.

Angewandt auf dieses Gedankenexperiment müssen die chemischen Potentiale der beiden Phasen, bei den jeweils vorherrschenden Drücken übereinstimmen.

$$\mu_i \left(T, p_g + \frac{2\sigma}{r} \right) = \mu_g(T, p_g) \quad (7)$$

Alle möglichen Koexistenzpunkte werden im (p, T) -Diagramm durch eine Linie, die so genannte Koexistenzlinie verbunden. Beim Überqueren der Koexistenzlinie tritt erstens ein Volumen-, und zweitens ein Wärmesprung auf.

Die Gleichung (7) ist demnach eine für die neue Koexistenzkurve ($p_P(T; r)$) implizite Gleichung. Durch Ableiten nach r und unter Berücksichtigung des spezifischen Volumens

$$v = \frac{V}{N} \quad (8)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial p_P}{\partial r} \right)_T = \frac{2\sigma}{r^2} \frac{v_i}{v_i - v_g}. \quad (9)$$

Wegen

$$v_i < v_g \quad (10)$$

ist bei kleinen Tropfen der Dampfdruck höher als bei großen Tropfen. Daraus folgt, dass die Koexistenzlinie im Vergleich zu ebenen Flächen nach oben verschoben wird (siehe Abbildung 6). Diese Verschiebung der Koexistenzlinie im (p, T) -Diagramm aufgrund des kleiner werdenden Tropfenradius wird als Gibbs-Thomson Effekt bezeichnet. Wird der Gasdruck vorgegeben, folgt die Verringerung der Koexistenztemperatur proportional zur Tropfengröße.

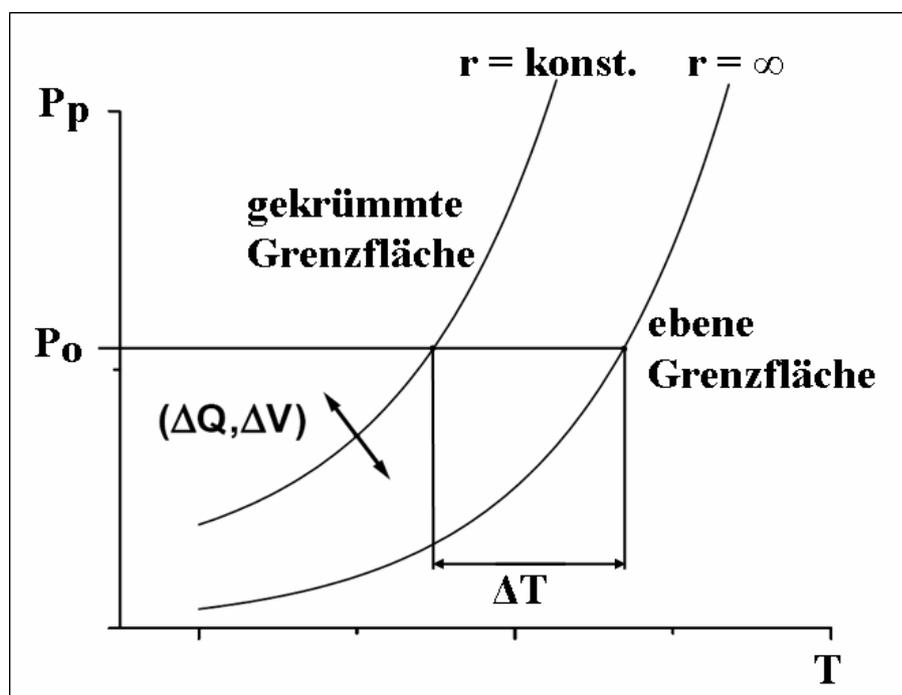


Abbildung 6: Darstellung der Verschiebung der Koexistenzlinie für gekrümmte Grenzflächen. Quelle: [50]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch den Gibbs-Thomson Effekt der VLS-Wachstumsprozess unterhalb der eutektischen Temperatur möglich ist. Zum Einen steigt die freie Energie des Katalysatorpartikels, zum Anderen wird durch die geringen Abmessungen des Katalysators die Koexistenztemperatur bei konstanten Gasdruck verringert.

2.6 Wachstumseffekte

Ein kontrolliertes Wachstum von Germanium - Nanowires mit bestimmten Durchmessern, Länge, Morphologie oder der Orientierung ist für die zuverlässige Herstellung von Bauteilen unausweichlich. Besonders in der CMOS Technik sind die unterschiedlichen elektrischen und physikalischen Eigenschaften von Halbleitern durch die Kristallrichtungsabhängigkeit bekannt. Die Orientierung der gewachsenen Nanowires ist gerade deshalb von entscheidender Bedeutung. Während des VLS - Wachstumsprozesses ist der Einfluss auf das Wachstum durch das Zusammenspiel von Temperatur, Gasfluss und Druck beschränkt. Die Variation der einzelnen Wachstumsparameter und die Untersuchung der Auswirkungen ist ein erster wichtiger Schritt um den komplexen Wachstumsmechanismus zu verstehen. Aus diesem Grund erfolgt in den nächsten Unterkapiteln eine Zusammenstellung der wichtigsten Wachstumseffekte und deren Abhängigkeiten von den eingestellten Wachstumsprozessparametern.

2.6.1 Wachstum unterhalb der eutektischen Temperatur

Ein viel diskutiertes Thema ist die Zusammensetzung und die Phase der auf der Spitze des Nanowire befindlichen Legierung [52]. Besonders für ein kontrolliertes Wachstum ist die Phase des Legierungstropfens von entscheidender Bedeutung. Experimentelle Ergebnisse zeigten, dass sich bei einer bestimmten Wachstumstemperatur der Katalysator sowohl in der flüssigen - als auch in der festen Phase befinden kann [47]. Die aktuelle Phase ist sowohl von der Temperatur, vom Gasdruck als auch der thermischen Vorgeschichte abhängig. Der Durchmesser der einzelnen Nanowire ist eine weitere wichtige Größe zur Bestimmung der aktuellen Phase.

Besonders bei dünnen Nanowires erstarrt der flüssige Legierungstropfen beim Abkühlen unter die eutektische Temperatur zuerst. Während des Erstarrungsvorganges kristallisiert das überschüssige Germanium an der Unterseite des Tropfens aus, was einem abrupten Anstieg der Nanowire - Länge entspricht. Mit steigendem Durchmesser steigt auch die Verweildauer der Legierung im flüssigen Zustand. Selbst nach dem Abkühlen auf 261 °C (100 °C unterhalb der eutektischen Temperatur) verbleibt ein Teil der Tropfen im flüssigen Zustand.

Um den flüssigen Zustand nach dem Erstarrungsvorgang des Legierungstropfens wieder erreichen zu können ist eine weitaus höhere Temperatur von über 400 °C notwendig. Die prinzipielle Ausbildung dieser Temperaturhysterese kann bei allen Nanowires beobachtet werden. Die für die Erstarrung als auch für die Verflüssigung des Tropfens notwendigen Temperaturen werden vom Durchmesser beeinflusst.

Auch im festen Zustand des Legierungstropfens kommt es zum weiteren Wachstum des Nanowire. Wie in einem der vorigen Kapitel beschrieben findet dann der weitaus langsamere VSS-Wachstumsprozess statt. Messungen zeigen eine um den Faktor 10-100 langsamere Wachstumsgeschwindigkeit. Als Ursache wird die geringere Oberflächenreaktivität als auch die langsamere Diffusion gesehen. Mit welchem Prozess das Wachstum letztendlich stattfindet, hängt entscheidend von der thermischen Vergangenheit der Probe ab. Einziger Unterschied zwischen den gewachsenen Strukturen ist die Ausbildung konischer Nanowires beim VSS-Wachstum zufolge der längeren Wachstumsdauer aufgrund der niedrigeren Wachstumsraten.

Neben der Temperaturabhängigkeit kann der Zustand der Legierung zumindest unterhalb der eutektischen Temperatur auch durch den Gasdruck beeinflusst werden. Der Übergang in den festen Zustand erfolgt dabei durch Reduktion des Drucks. Wie vorher kurz beschrieben, erstarren die Legierungstropfen auf den Spitzen der Nanowires mit kleineren Durchmessern zuerst, unabhängig davon ob die Steuerung mit der Temperatur oder mit dem Gasdruck erfolgt.

Die Existenz einer flüssigen Legierung unterhalb der eutektischen Temperatur ist nur mit kleinen Strukturgrößen möglich. Diese Temperaturreduktion kann unter anderem mit dem, im vorigen Kapitel besprochenen, Gibbs-Thomson Effekt erklärt werden. Nicht erklärt werden kann jedoch warum jene Legierungstropfen mit kleineren Durchmessern zuerst erstarren. In diesem Abschnitt wird eine andere Betrachtungsweise, welche den Gasdruck miteinbezieht, vorgestellt.

Die Übersättigung des Legierungstropfens ist der wahrscheinlichste Grund für die Stabilisierung weit unterhalb der eutektischen Temperatur. Die Abhängigkeit des Nukleationsprozesses vom German Partialdruck ist demnach von entscheidender Bedeutung. Wie weit unterhalb der eutektischen Temperatur der Erstarrungsvorgang startet hängt von der Nukleationsbarriere für den Übergang zum festen Goldpartikel ab. Natürlich stellt sich jetzt die Frage in wie weit der Partialdruck die Nukleation beeinflusst, dazu wird später Stellung genommen.

Die dissoziative Adsorption von Disilan beim Wachstum von Silizium-Nanowires ist abhängig vom partiellen Disilan-Gasdruck [53] und steigt linear mit steigendem Druck. Unter der gleichen Annahme beim Wachstum von Germanium-Nanowires kann der Erstarrungsvorgang erklärt werden.

Steigt der Partialdruck, muss auch die Übersättigung steigen, während die Rate des auskristallisierenden Germaniums gleich der Rate des in die flüssige Legierung eingebauten Germaniums entspricht. Die Übersättigung reduziert gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit des Nukleationsprozesses für festes Gold. Dieser Sachverhalt kann aus Abbildung 7 entnommen werden. Oberhalb der eutektischen Temperatur sind die beiden Liquiduslinien eingezeichnet. Wird der Anteil $c_{Ge}(t)$ an Germanium im flüssigen Legierungstropfen überschritten, existiert keine feste stabile Goldphase. Der gleiche Zusammenhang tritt auf, wenn der Anteil $c_{Au}(T)$ an Gold im flüssigen Legierungstropfen überschritten wird. Keine stabile feste Germaniumphase existiert für diese chemische Zusammensetzung. Gleich oberhalb der eutektischen Temperatur (über den Schnittpunkt der beiden Liquiduslinien) ist ein Bereich, wo weder Germanium noch Gold eine feste Phase einnehmen können. Wie bereits beschrieben startet der Erstarrungsvorgang mit der Nukleation von festem Gold. Demnach ist der Vorgang nur möglich, wenn eine stabile feste Goldphase in diesem Bereich existiert. Bei niedrigeren Temperaturen als die eutektische Temperatur ist dieser Prozess auch bei höheren Germaniumkonzentrationen in der flüssigen Legierung möglich (strichlierte Linie). Mit anderen Worten je höher der Grad der Übersättigung desto tiefer liegt die Erstarrungstemperatur.

Diese Interpretation erklärt auch, warum Nanowires mit dünneren Durchmessern früher erstarren. Bei der Reduktion des Partialdrucks beginnt der schrittweise Abbau der Übersättigung. Das Germanium kristallisiert im Idealfall an der Unterseite der Legierung aus. Die Abbaurrate der Germaniumkonzentration hängt vom Querschnitt der flüssig/festen Grenzfläche ab, während die Menge an überschüssigem Germanium in der Legierung vorwiegend vom Volumen abhängt. Die Zeit bis zum Abbau der Übersättigung und damit jene Zeit bis zur Erstarrung nimmt mit steigendem Durchmesser zu. Der spekulativste und damit unsicherste Punkt dieser Erklärung ist, inwieweit die Übersättigung ansteigen kann, um diese tiefen Erstarrungstemperaturen zu ermöglichen. Angenommen wird eine Abnahme der Nukleationstemperatur für festes Gold von 40 K bei einem Anstieg der Germaniumkonzentration von 1 Prozent.

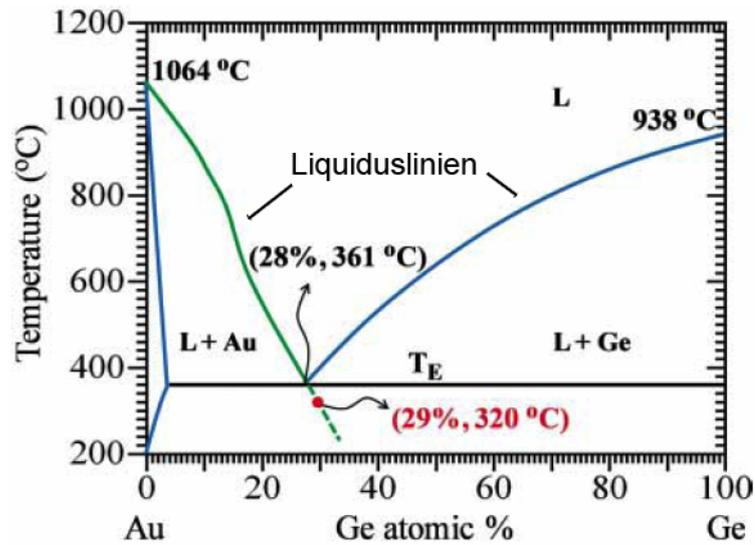


Abbildung 7: Phasendiagramm des binären Systems Gold-Germanium. Die strichlierte Linie ist die Verlängerung unterhalb der eutektischen Temperatur. Oberhalb dieser strichlierten Linie existiert keine stabile feste Goldphase. Der Punkt markiert die Absenkung der Nukleationstemperatur für festes Gold bei einer Erhöhung der Germaniumkonzentration (im Legierungstropfen) um 1 Prozent. Quelle: [47]

2.6.2 Epitaxie

Das Wort Epitaxie stammt aus dem griechischen und bedeutet gleich gerichtet [54]. Beim Aufwachsen dünner Schichten auf kristallinen Substraten spricht man von epitaktischen Wachstum wenn die Kristallstruktur des Substratmaterials auf die gewachsene Schicht übertragen wird. Man spricht von Homoepitaxie, wenn die chemische Zusammensetzung der gewachsenen Schicht jener des Substratmaterials entspricht. Ist die chemische Zusammensetzung verschieden spricht man von Heteroepitaxie.

2.6.3 Heteroepitaktisches Wachstum

Die Entfernung der nativen Oxidschicht, vor der Aufbringung des Katalysators auf der Substratoberfläche ist eine Grundvoraussetzung für das epitaktische Wachstum von Nanowires. Hauptchemikalie für diesen Reinigungsschritt ist die Flusssäure (HF). Die dadurch entstehende wasserstoffterminierte Oberfläche wird für das gerichtete Wachstum verantwortlich gemacht [55].

Proben ohne Reinigung, oder Proben mit zu langer Verweildauer zwischen der Reinigung und der Aufbringung des Katalysators von 1 - 2 Stunden zeigen zufällige Wachstumsrichtungen ohne Epitaxie. Diese Nanowires wachsen einkristallin und hauptsächlich entlang der $\langle 110 \rangle$ Kristallrichtungen [56].

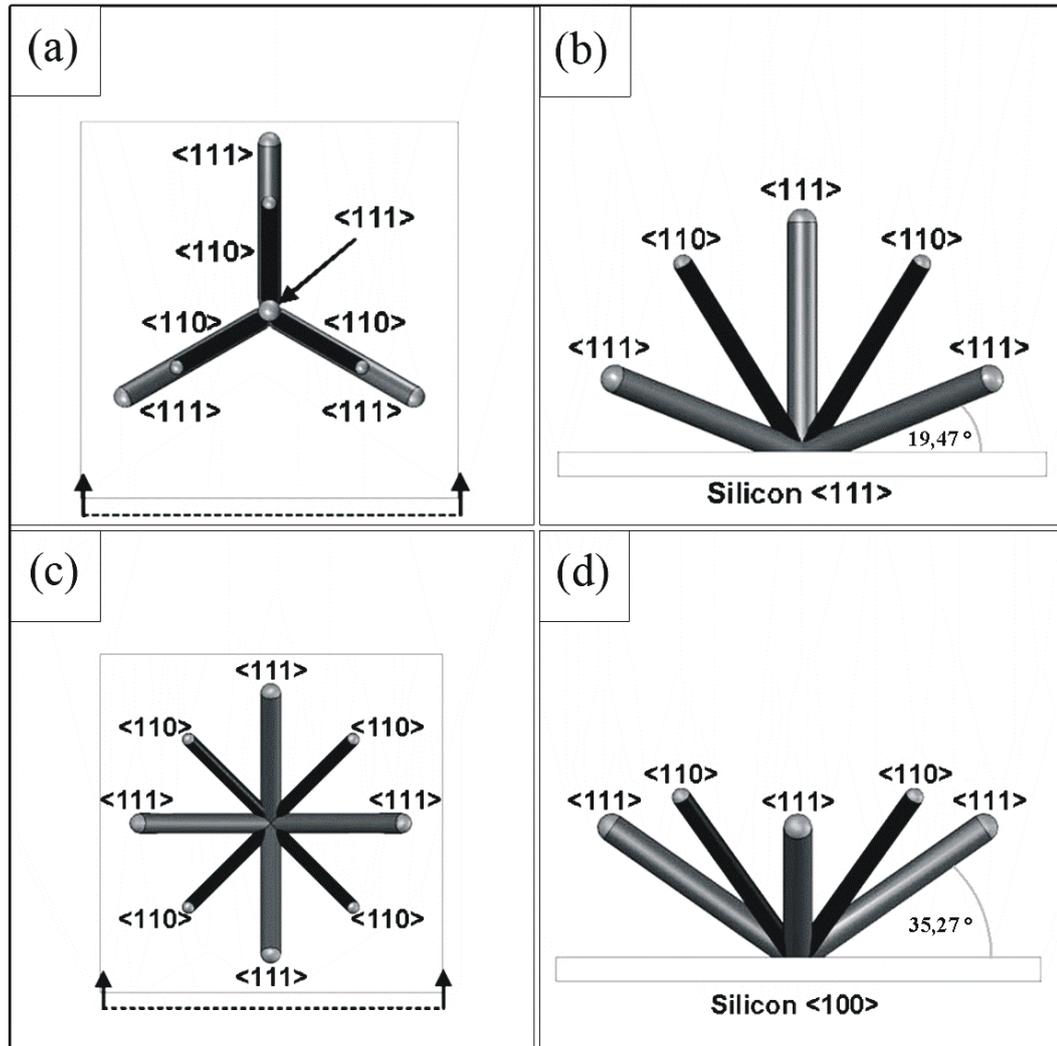


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Wachstumsrichtungen auf (a) Silizium (111) als Aufsicht und (b) als Seitenansicht. Für Silizium (100) Substrate sind die Abbildungen im Teilbild (c) und (d) ersichtlich. Schwarz repräsentieren die $\langle 110 \rangle$ Richtungen, grau die $\langle 111 \rangle$ Richtungen. Die Seitenansicht ist in Abbildung (a) und (c) durch die strichlierte Linie eingezeichnet. Quelle: [55]

Bei optimalen Wachstumsparametern und Durchmessern über 25 nm wachsen die Nanowires unabhängig von der Substratorientierung in die $\langle 111 \rangle$ Richtungen, während bei kleineren Durchmesser die $\langle 110 \rangle$ Richtungen bevorzugt werden [57].

Abbildung 8 zeigt die schematische Darstellung der Wachstumsrichtungen auf einem Silizium (111) Substrat als Draufsicht (a) beziehungsweise als Seitenansicht (b). Im Teilbild (c) und (d) sind die jeweiligen schematischen Darstellungen für ein Silizium (100) Substrat ersichtlich.

Der Winkelabstand der $\langle 111 \rangle$ Richtungen beträgt bei Silizium (111) Oberflächen in der Aufsicht 120° , bezogen auf die Substratoberfläche sind die $\langle 111 \rangle$ Richtungen um $19,47^\circ$ geneigt.

Bei Silizium (100) Substraten beträgt der Winkelabstand der $\langle 111 \rangle$ Richtungen in der Aufsicht 90° , bezogen auf die Substratoberfläche sind die $\langle 111 \rangle$ Richtungen um $35,27^\circ$ geneigt.

Das heteroepitaktische Wachstum wird durch die Wachstumsparameter maßgeblich beeinflusst. Der höchste Grad an epitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires tritt bei geringer Übersättigung (geringer Partialdruck von German) auf [57]. Neben den Bereich des optimalen heteroepitaktischen Wachstums existieren je nach Temperatur und Druck weitere Bereiche mit gewachsenen Nanostrukturen. In den folgenden Ausführungen erfolgt die Variation einer Größe (Temperatur oder Druck), während die Andere ihren optimalen Wert beibehält.

Einfluss der Prozessparameter auf das heteroepitaktische Germanium-Nanowire - Wachstum:

Bei Temperaturen um die 400°C wird das eindimensionale Wachstum durch ein näherungsweise dreidimensionales Wachstum abgelöst [58]. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Zersetzung von German an der Goldoberfläche um einiges schneller als die Diffusion innerhalb des Legierungstropfens. Der gerichtete Abbau der Übersättigung (in Richtung des Germaniumgradienten) wird durch einen ungerichteten Kristallisationsprozess ersetzt, blockartige Strukturen entstehen. Das nichtkatalytische Wachstum ist vergleichsweise langsam. Bei sinkenden Temperaturen wird die Zersetzungsrate von German reduziert, der Anstieg der Sättigung wird verlangsamt. Der Diffusionsprozess ist nicht mehr die limitierende Größe, eindimensionales Wachstum beginnt. Beim Übergang zwischen blockartigen Nanostrukturen bei 400°C zu stäbchenförmigen Nanowires bei unter 340°C gibt es einen Temperaturbereich in dem konische Nanowire wachsen. Dieser Effekt wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

Bei Temperaturen unterhalb der optimalen Bedingungen nimmt die Dichte der gewachsenen Nanowires ab. Die Nukleation sinkt abhängig von der Größe des Katalysators. Insbesondere größere Goldpartikel benötigen eine höhere Temperatur für eine effiziente Übersättigung [59].

Eine weitere Möglichkeit das Wachstum zu beeinflussen ist die Variation des Gasdrucks, in dieser Diplomarbeit German. Bei einem Druck weit oberhalb des optimalen Drucks beobachtet man das Wachstum von Nanowires mit unterschiedlicher Orientierung und Länge, es findet kein gerichtetes Wachstum statt. Bei sinkendem Gasdruck steigt die Anzahl epitaktisch gewachsener Nanowires.

Ein weiterer wichtiger Aspekt sind die unterschiedlichen Wachstumsraten der gewachsenen Nanowires (siehe Abbildung 8). Als Grund wird die unterschiedlich lange Nukleationsphase der einzelnen Nanowires gesehen. Diese dauert je nach Größe der Legierungstropfen unterschiedlich lange. Je größer das Tropfenvolumen desto mehr Germanium wird benötigt um den Zustand der Übersättigung zu erreichen und desto größer ist die Diffusionsstrecke zur Kristallisationsgrenze. Die Diffusion wird als der limitierende Prozess beim Wachstum von Nanowires mit größeren Legierungstropfen gesehen [60]. Bei einer Wachstumsdauer kleiner als 15 Minuten kann diese Zeitdifferenz beim Nukleationsvorgang den entscheidenden Beitrag für die unterschiedliche Wachstumslänge leisten.

2.6.4 Ausbildung konischer Nanowires

Die gewachsenen Nanowires können in zwei Gruppen, abhängig vom Verlauf des Durchmessers über die axiale Länge, eingeteilt werden. Stäbchenförmige Nanowires besitzen einen gleichmäßigen Durchmesser, während der Durchmesser der konischen Nanowires zur Spitze hin abnimmt.

Beim VLS-Wachstumsprozess wird der Durchmesser der Nanowires durch den Legierungstropfen festgelegt. Tatsächlich stimmt dies nur für den Durchmesser nahe an der Spitze des Nanowire. Bei konischen Nanowires trifft dies nicht zu. Zwar ist der Durchmesser nahe an der Spitze gleich wie jener des Legierungstropfens, weiter entfernt wird der Durchmesser kontinuierlich größer.

In der Literatur wird auf drei mögliche Ursachen verwiesen. Angenommen wird, dass das Gold aus dem Legierungstropfen aufgrund von (a) Diffusionsvorgängen entlang der Nanowireoberfläche verloren geht, (b) verdampft oder (c) an der

Grenzfläche fest/flüssig hängen bleibt. Besonders der Verlust aufgrund des Diffusionsvorganges müsste mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) ersichtlich sein. Die wahrscheinlichere Variante ist das Auftreten eines lateralen Wachstums mit einer Wachstumsrate welche gegenüber den axialen Wachstum vernachlässigbar ist. Der Grund für die kleinen Wachstumsraten liegt am höheren Haftungskoeffizienten des flüssigen Legierungstropfens gegenüber der kristallinen Nanowireoberfläche. Zusätzlich wird angenommen, dass durch die starke Oberflächenkrümmung der Nanowires die Oberflächenterminierung mittels Wasserstoff stabiler als an ebenen Flächen ist, was zur weiteren Reduktion des Haftungskoeffizienten führt [61].

Wie stark die Ausprägung der konischen Form ist, kann mit Hilfe der Wachstumsparameter und dem Gasdruck eingestellt werden, wobei höhere Temperatur und/oder höherer Gasdruck eine Vergrößerung des Effekts zur Folge haben.

2.7 Heterostrukturen

Mit dem VLS-Mechanismus können axiale wie auch radiale Heterostrukturen gewachsen werden. Die Zerlegung des gasförmigen Precursors erfolgt entweder an der Grenzfläche zum flüssigen Legierungstropfen an der Spitze des Nanowire, oder an der gesamten Oberfläche des bereits gewachsenen Nanowire.

Zum Wachstum von axialen Heterostrukturen wird im Fall von Germanium-Nanowires mit German und bei Silizium-Nanowires mit Silan gewachsen. Die Adsorption am flüssigen Legierungstropfen ist energetisch viel günstiger als an der wasserstoffterminierten Nanowire-Oberfläche, wodurch abhängig von der Temperatur und vom Gasdruck nahezu kein radiales Wachstum auftritt. Die schematische Darstellung von axialen Heterostruktur-Nanowires ist in Abbildung 9 ersichtlich.

Die unterschiedliche axiale Zusammensetzung des gewachsenen Nanowire entsteht durch den Wechsel des Precursors während dem VLS-Wachstumsprozess [63]. Der flüssige Legierungstropfen an der Spitze des Nanowire ist für den Durchmesser verantwortlich, wodurch beim Wechsel von zum Beispiel German auf Silan keine Durchmesseränderung auftreten sollte. Obwohl das Wachstum von axialen Heterostrukturen bestehend aus Si-SiGe, GaP-GaAs und InP-InAs bereits erfolgreich durchgeführt wurde [62, 64], sind noch einige wichtige Fragen bezüglich

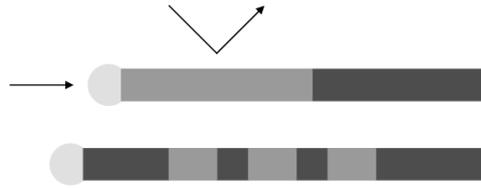


Abbildung 9: Schematische Darstellung von axialen Heterostruktur-Nanowires. Die unterschiedlichen Graustufen repräsentieren unterschiedliche Halbleitermaterialien z. B. Silizium und Germanium. Quelle: [62]

des Verhaltens innerhalb des Legierungstropfens beim Precursorwechsel vollkommen offen. Darüber hinaus ist das Wachstum von axialen Heterostrukturen mit einem abrupten epitaktischen Übergang von Germanium auf Silizium oder Silizium auf Germanium bis heute nur mittels Molekularstrahlepitaxie gelungen [65].

Die schematische Darstellung von radialen Heterostrukturen ist in Abbildung 10 ersichtlich.

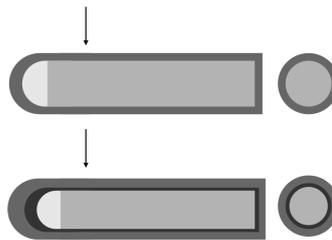


Abbildung 10: Schematische Darstellung von radialen Heterostruktur-Nanowires. Die unterschiedlichen Graustufen repräsentieren unterschiedliche Halbleitermaterialien z. B. Silizium und Germanium. Quelle: [62]

Durch die Änderung der Wachstumstemperatur, des Gasdrucks sowie des Precursors können Wachstumsbedingungen geschaffen werden, bei welchen die Adsorption an der Nanowire-Oberfläche energetisch günstiger als an der Grenzfläche zum flüssigen Legierungstropfen ist. So konnte auf einem Silizium-Nanowire eine Germanium Hülle unter Silizium Wachstumsbedingungen gewachsen werden [66].

3 Experimentelle Arbeiten

Dieses Kapitel bildet den Hauptteil der Diplomarbeit und beinhaltet sämtliche durchgeführten Untersuchungen zum Germanium- Nanowire- Wachstum. Die Einstellung optimaler Wachstumsparameter bildet den Hauptteil der anschließenden Unterkapitel. Nachdem die optimalen Parameter ermittelt wurden, konnte die Auswirkung von unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken sowie der Einfluss der Substratorientierung (Kapitel 3.4.4) untersucht werden. Da die Reinigung des Substratmaterials auf den anschließenden Wachstumsprozess großen Einfluss hat, wurde von Anfang an ein gründliches Verfahren angewandt. Die Auswirkungen von zum Teil weniger aufwendigen Reinigungsprozeduren wurden im Nachhinein festgestellt. Das Kapitel 3.5 beschäftigt sich mit der gezielten Positionierung des Katalysators, wodurch das Wachstum von Germanium- Nanowires an vorbestimmten Stellen ermöglicht werden sollte. Zum Einen soll die Positionierung mittels Elektronenstrahlolithographie, zum Anderen mittels Dielektrophorese erfolgen. Das hierarchische Wachstum von axialen Nanowires wird im Kapitel 3.6 behandelt. Der letzte Abschnitt des experimentellen Teils beschäftigt sich mit der Durchmesserreduzierung durch die partielle Oxidation und Auflösung des gebildeten Germaniumdioxids.

3.1 Versuchsaufbau

Zur Synthese von Germanium- Nanowires wurde wie in Abbildung 11 dargestellt ein Heißwand- Low- Pressure Chemical Vapor Deposition (LP- CVD) System eingesetzt. Als Precursorgas wurde German verwendet, wobei Helium und Wasserstoff als Trägergas eingesetzt werden.

Die Massendurchflussregler (MFC) ermöglichen die Regelung des Gasflusses zwischen $0,1 \text{ sccm}^2$ und 200 sccm . Über Zuleitungen strömt das Gasgemisch durch das mit einem Rohrfen beheizte Quarzglasrohr.

²sccm : Standard Cubic Centimeter per Minute

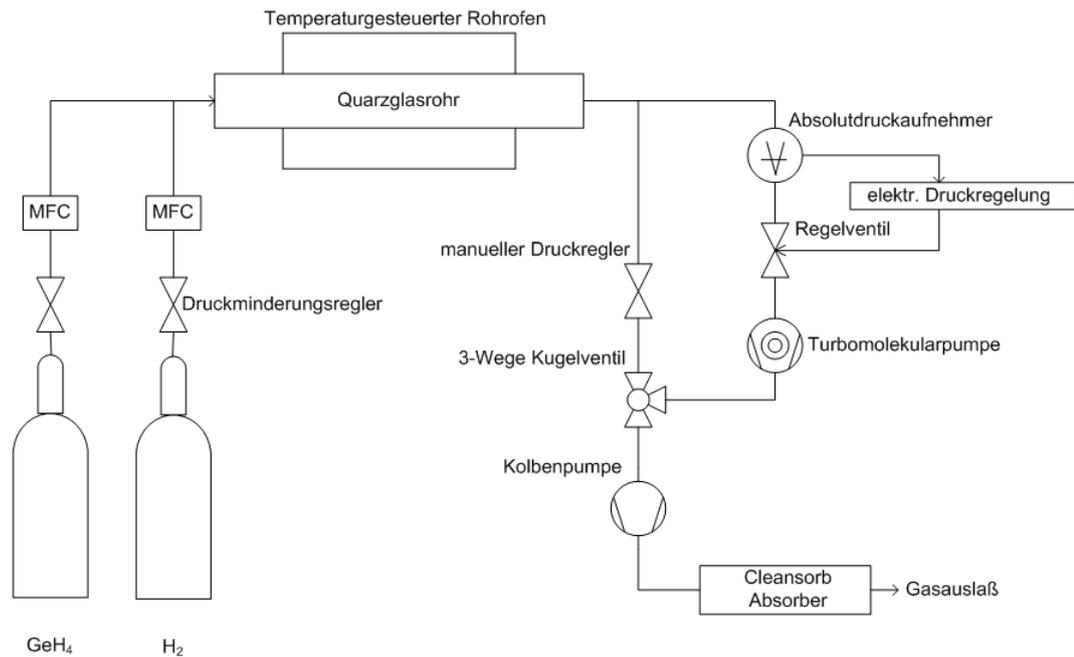


Abbildung 11: Schematische Darstellung der LP-CVD Anlage zum Wachstum von Germanium-Nanowires.

Das Thermoelement zur Temperaturmessung ist im Rohrfen integriert. Die Druckregelung kann abhängig vom Druckbereich entweder über das elektronisch gesteuerte Regelventil, oder über den manuellen Druckregler erfolgen. Der Zustand der manuellen Druckregelung wird innerhalb dieser Diplomarbeit als Gasführung über den Bypass bezeichnet.

Wegen des relativ hohen Gasdrucks während des Nanowire-Wachstums von 20 mbar bis 75 mbar wird nur die Bypassstellung des 3-Wege-Kugelventils vor der Kolbenpumpe benützt.

In Abbildung 12 ist der tatsächliche Laboraufbau dargestellt. Der verschiebbare Rohrfen sowie der manuelle Druckregler sind in der Abbildung beschriftet.

Das rechte Ende des Quarzglasrohres wird mit einer Quetschverschraubung, an deren Vorderseite sich der Gaseinlass befindet, abgedichtet. Beim Wachstum werden die auf einem Siliziumträger befindlichen Proben mit einem Quarzglasstab innerhalb des Rohres positioniert.



Abbildung 12: Aufbau der LP - CVD Anlage

3.2 Versuchsablauf

Im Folgenden soll der Ablauf eines typischen Experiments zur Herstellung von Germanium-Nanowires beschrieben und die dabei verwendeten Parameter angegeben werden. Falls nicht explizit anders erwähnt, ist dieser hier beschriebene Ablauf für das Wachstum der Nanowires verwendet worden.

- Zu Beginn werden alle Proben wie im Kapitel 3.3 beschrieben gereinigt. Anschließend wird der Katalysator ganzflächig mittels Sputtern oder in Form von Goldkolloiden aufgebracht.
- Danach werden die Proben für die Dauer von zehn Sekunden in gepufferte Flußsäure (BHF) ($\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 7$) gelegt, daraufhin mit verdünnter Salzsäure ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1:100$) gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Das Ergebnis ist eine wasserstoffterminierte Oberfläche ohne natives Oxid.

- Möglichst ohne Zeitverzögerung werden die so behandelten Proben in den Wachstumsöfen eingeschleust und die Vorpumpe eingeschaltet. Nach zehnmütigen Abpumpen auf circa 0,09 mbar wird das eigentliche Ofenprogramm gestartet.
- Während der ersten fünf Minuten erfolgen zwei Spülzyklen mit 100 sccm reinem Wasserstoff. Restgase und Feuchtigkeit können dadurch ausgespült werden.
- Innerhalb der nächsten fünf Minuten wird der Wachstumsdruck durch einen manuell gesteuerten Druckregler eingestellt. Dieser Regelvorgang verläuft unter Wachstumsbedingungen, das heißt unter einem Gasfluss von 100 sccm Wasserstoff plus 100 sccm von zweiprozentigem German. Der einzustellende Druck liegt zwischen 25 mbar und 75 mbar, was einem German Partialdruck von 0,5 mbar bis 1,5 mbar entspricht.
- Danach wird der Aufheizvorgang gestartet. Die Aufheizrate während der Untersuchungen zu dieser Diplomarbeit beträgt 60 °C pro Minute.
- Nach Erreichen der Wachstumstemperatur (von 280 °C bis 400 °C) startet der eigentliche Wachstumsvorgang. Die Wachstumsdauer beträgt je nach Versuch zehn, fünfzehn oder zwanzig Minuten.
- Beim Wachstumsende wird der Rohrofen beiseite geschoben, das 3-Wege-Kugelventil auf automatische Druckregelung umgeschaltet und die Probe unter einem Gasfluss von 100 sccm Wasserstoff zehn Minuten abgekühlt.

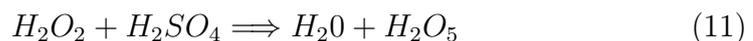
3.3 Probenpräparation

Die Probenpräparation ist neben dem eigentlichen Wachstum der wichtigste Punkt zur Beeinflussung des Wachstumsergebnisses. In der industriellen Herstellung von mikroelektronischen Schaltungen wird eine Standardreinigungsprozedur mit dem Namen RCA³ verwendet [67]. Das Ziel liegt in der Herstellung einer perfekt reinen und wasserstoffpassivierten Silizium Waferoberfläche. Im Wesentlichen müssen die native Oxidschicht, organische Verunreinigungen (z. B. Kohlenstoff) sowie eventuell vorhandene metallische Verunreinigungen (z. B. Natrium) entfernt werden.

3.3.1 Reinigung der Proben

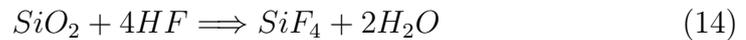
Die Reinigung des Siliziumwafers erfolgt in mehreren Schritten:

- Zu Beginn werden die Proben zur Entfernung von Partikeln sowie organischen Verunreinigungen mittels Aceton gereinigt. Wahlweise erfolgt dieser zehneckündige Schritt im Ultraschallbad bei ungefähr 300 K, oder durch direktes Besprühen aus der Aufbewahrungsflasche. Anschließend müssen die Proben mittels Isopropanol ab gespült werden. Das Aceton darf bei diesem Schritt wegen der unvermeidbaren Schlierenbildung noch nicht eingetrocknet sein. Die mit Isopropanol ab gespülte Probe wird mit Stickstoff trocken geblasen.
- Im Anschluss werden die getrockneten Proben für die Dauer von drei Minuten in die so genannte Piranha - Lösung gelegt, welche aus einem Anteil Wasserstoffperoxid und vier Anteilen Schwefelsäure besteht. Die Reaktion (11) ist stark exotherm. Da der aktive Sauerstoff schnell abreagiert, muss die Lösung jedes Mal neu gemischt werden. Nach der Einwirkdauer von circa drei Minuten werden die Proben 5 Minuten mit deionisierten Wasser ab gespült.



³RCA : Radio - Corporation of America

- Anschließend erfolgt die Entfernung der nativen Oxidschicht mittels Flusssäure. Wie im vorher behandelten Versuchsablauf beschrieben wird eine mit Ammoniumfluorid gepufferte Flusssäure (BHF) ($\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 7$) verwendet. Die Einwirkdauer beträgt fünf Minuten. Folgende chemische Gleichung verdeutlicht die Entfernung der nativen SiO_2 -Schicht:



- Nach Ablauf der fünf Minuten wird die Probe fünf Sekunden in verdünnter Salzsäure ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 100$) geschwenkt und mit Stickstoff getrocknet.

3.3.2 Aufbringung des Katalysators

Nach der Reinigungsprozedur erfolgt die Aufbringung des Katalysators, in dieser Diplomarbeit ausschließlich Gold. Zwei Verfahren sind im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendet worden.

Sputtern einer Goldschicht:

Die Deposition von Gold durch Ionensputtern ist eine Möglichkeit eine Katalysatorschicht ganzflächig aufzubringen. Die Leistung sowie die Dauer des Sputterprozesses bestimmen die Dicke der Goldschicht.

Vor dem eigentlichen Sputterprozess erfolgt die zwanzigsekündige Reinigung des Goldtargets mit einer Leistung von 100 Watt. Anschließend wird die Goldschicht mit einer Leistung von 50 Watt und einer Dauer von eins, zwei oder vier Sekunden gewachsen. Die Dicke der daraus resultierenden Schicht beträgt 1,6 nm beziehungsweise 3,2 nm oder 6,4 nm. Die dünnste in dieser Diplomarbeit verwendete Goldschicht weist eine Dicke von ungefähr 0,8 nm auf. Diese wurde bei einer Sputterleistung von 25 Watt und einer Sputterdauer von einer Sekunde erreicht.

Im Folgenden wird immer von einer Goldschicht gesprochen, tatsächlich handelt es sich bei diesen dünnen Lagen vermutlich nicht um eine geschlossene Schicht sondern vielmehr um einzelne zusammenhängende Bereiche. Durch die ganzflächige Aufbringung und den anschließenden Ofenprozess, bei dem die Goldschicht zu unregelmäßigen Tropfen zusammenläuft (siehe Abbildung 13), kann weder die Position noch der Durchmesser der Nanowires exakt kontrolliert werden.

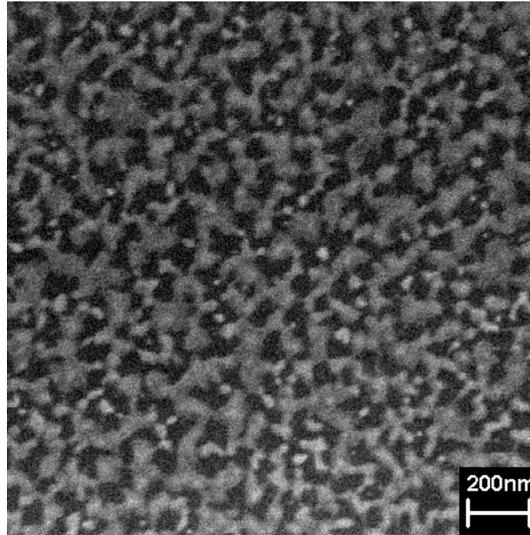


Abbildung 13: REM-Aufnahmen von einer mit Gold beschichteten Silizium-Oberfläche.

Goldkolloide:

Eine Alternative zur ganzflächigen Aufbringung des Katalysators ist die Verwendung von Goldkolloiden in einer wässrigen Lösung. Goldkolloide sind kugelförmige Nanopartikel mit definierten Durchmessern. Innerhalb dieser Diplomarbeit wurden Goldkolloide mit einem Durchmesser von 30 nm bzw. 80 nm eingesetzt. Die Aufbringung erfolgt mittels Pipette auf dem gereinigten Wafer. Anschließend wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur von 380 K auf der Heizplatte verdampft. Aufgrund der kleinen Durchmesserabweichungen entstehen hervorragende Wachstumskeime für das heteroepitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires.

3.4 Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus

Wie im theoretischen Teil dieser Diplomarbeit beschrieben wurde, kann durch die Wahl der Wachstumsparameter die Wachstumsrichtung, die Länge und die Dichte der gewachsenen Nanowires sowie deren Form (konisch oder stäbchenförmig) beeinflusst werden. Diese Abhängigkeiten sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Katalysatorschichtdicken werden in den nächsten Unterkapiteln behandelt. Ein weiteres Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss der Substratorientierung. Die Untersuchung weniger aufwendiger Reinigungsprozeduren sowie die Verwendung von Goldkolloiden als Wachstumskeime bilden den Abschluss der

Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus.

3.4.1 Einfluss der Wachstumstemperatur

Der Einfluss der Wachstumstemperatur war der erste wichtige Schritt innerhalb dieser Diplomarbeit um die idealen Wachstumsparameter aufzufinden. Auffallend sind die niedrigen Wachstumstemperaturen, welche bereits publiziert wurden und auch in unseren Experimenten bestätigt werden konnten. Diese befinden sich unterhalb der eutektischen Temperatur des binären Gold-Germanium-Systems. Durch diese niedrigen Wachstumstemperaturen eröffnen sich vollkommen neue Möglichkeiten die bestehende planare CMOS-Technik durch die dreidimensionale Schaltungstechnik, etwa auf flexiblen Substratmaterialien, zu ergänzen. Neben der niedrigen eutektischen Temperatur ist die niedrige Zersetzungstemperatur des German-Precursors (GeH_4) hauptverantwortlich für den großen Wachstumstemperaturunterschied zwischen Germanium- und Silizium-Nanowires, wobei letztere typisch bei Temperaturen um die 500°C gewachsen werden.

Um den Einfluss der Wachstumstemperatur zu untersuchen wurde das fünfzehnminütige Wachstum mit einem konstanten Gasdruck von 30 mbar und einer Wachstumstemperatur von 280°C , 320°C , 340°C und 400°C durchgeführt. Nach der Standardreinigung wurde der Goldkatalysator ganzflächig mit einer Dicke von ungefähr 0,8 nm aufgebracht.

Die Ergebnisse sind in der linken Spalte der Abbildung 14 als Aufsicht beziehungsweise in der rechten Spalte als Seitenansicht, durchgeführt mittels REM, ersichtlich. Durch die unterschiedliche Darstellung soll zu Beginn der experimentellen Untersuchungen ein Gefühl für die Zusammenhänge zwischen Aufsicht und Seitenansicht vermittelt werden. Die jeweiligen Proben der Teilbilder (a) und (b) sowie (c) und (d) sind identisch.

Die Ergebnisse der minimalen Wachstumstemperatur, welche zugleich die untere Grenze für die durchgeführten Untersuchungen darstellt, werden durch die beiden REM-Bilder (a) und (b) repräsentiert. Vereinzelt kann das Wachstum von Germanium-Nanowires festgestellt werden. Die Teilbilder dokumentieren den Übergang zwischen der Nukleationsphase und den einsetzenden Wachstum der einzelnen Legierungstropfen. Auffallend ist die glatte Oberfläche im Teilbild (b).

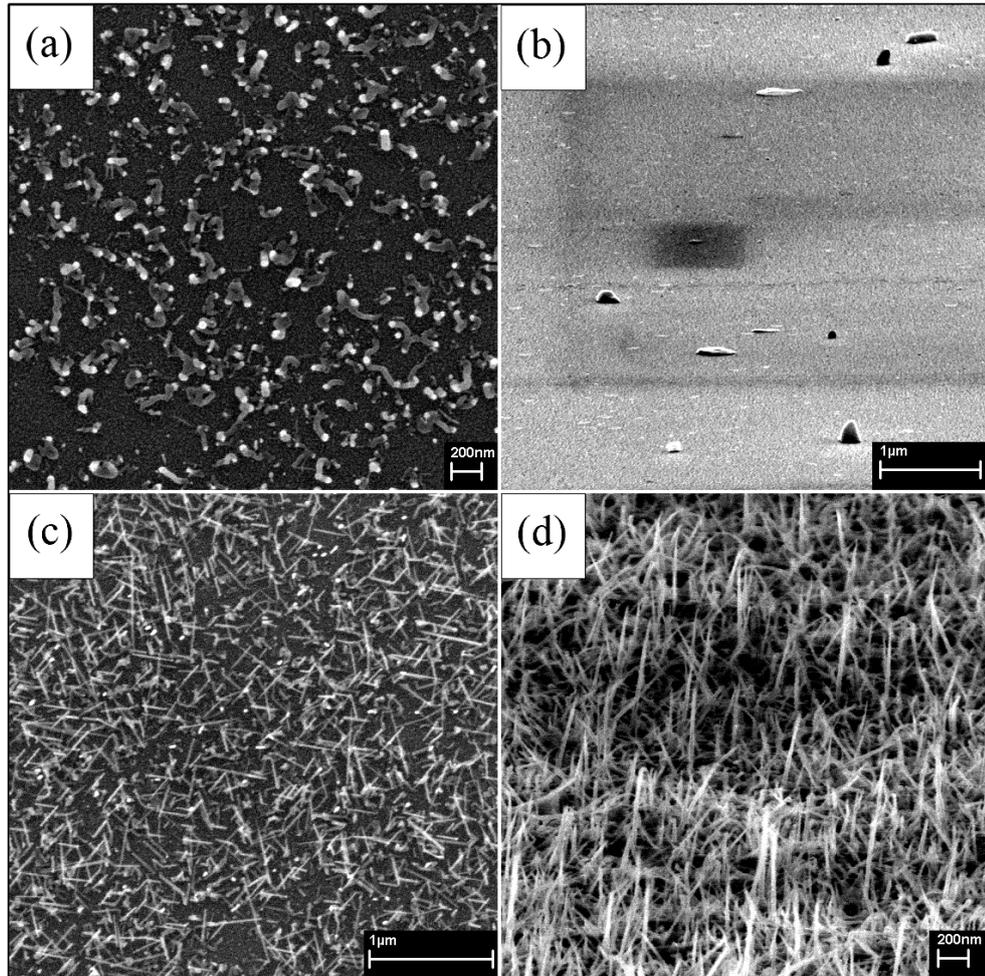


Abbildung 14: REM-Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires auf Silizium (111) Substraten. Die im Teilbild (a) und (b) dargestellte Probe wurde bei einer Temperatur von 280 °C, jene im Teilbild (c) und (d) mit 320 °C gewachsen. Die linke Spalte repräsentiert die Aufsicht, während die Teilbilder (b) und (d) die Seitenansicht zeigen.

Die Teilbilder (c) und (d) zeigen, dass die Nukleationsphase nach diesem fünfzehnminütigen Wachstumsprozess bei mehreren Legierungstropfen abgeschlossen ist und bereits effektives Nanowire-Wachstum eingesetzt hat. Der Wachstumstemperaturunterschied zwischen diesen Teilbildern beträgt 40 °C. Die gewachsenen Nanowires sind unterschiedlich lang, stäbchenförmig und wachsen zum überwiegenden Teil epitaktisch in die vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen.

Wie in den Teilbildern (a) und (b) der Abbildung 15 gezeigt wird, ist die höchste Ausbeute an epitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires bei einer Temperatur von 340 °C erreicht worden. Bei genauerer Betrachtung kann schon bei dieser Temperatur eine konische Form der gewachsenen Nanowires beobachtet werden.

Als Hauptwachstumsrichtung können, wie in einem späteren Kapitel genauer ausgeführt, die vier energetisch günstigen $\langle 111 \rangle$ Richtungen identifiziert werden.

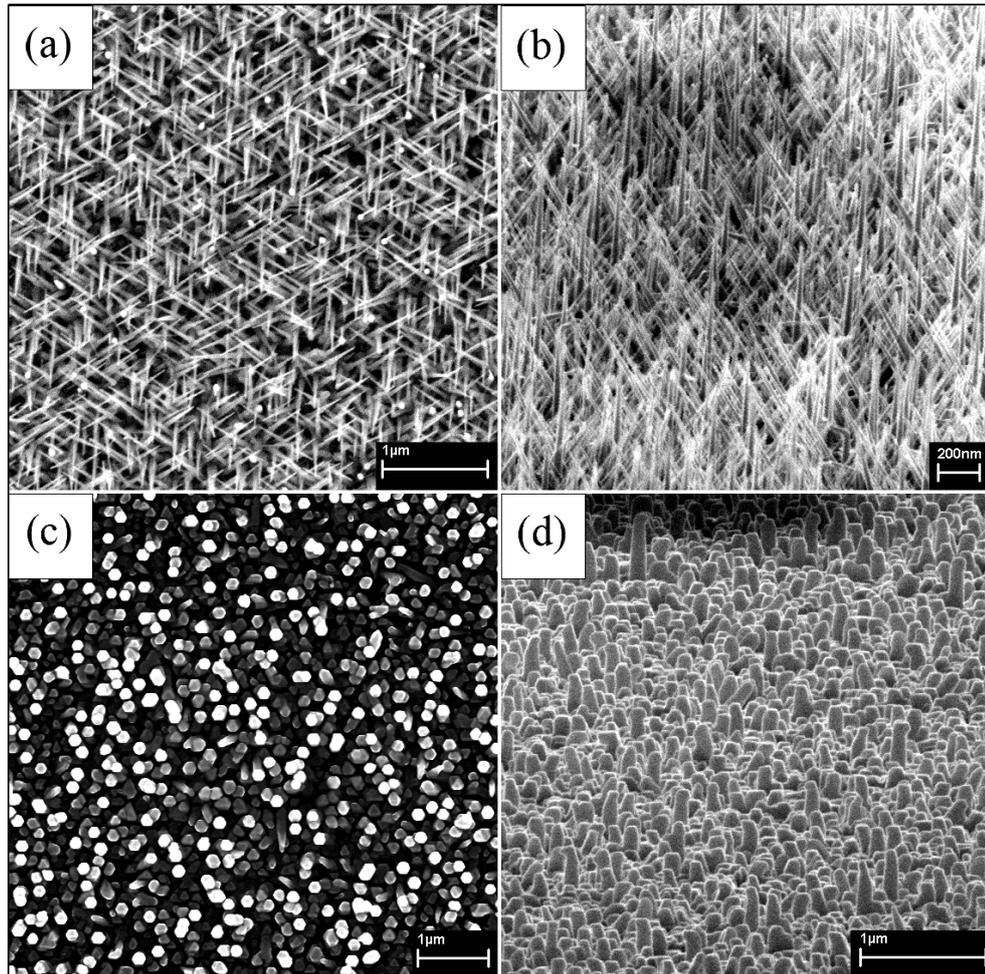


Abbildung 15: REM-Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires auf Silizium (111) Substraten. Die im Teilbild (a) und (b) dargestellte Probe wurde bei einer Temperatur von 340 °C, jene im Teilbild (c) und (d) mit 400 °C gewachsen. Die linke Spalte repräsentiert die Aufsicht, während die Teilbilder (c) und (d) die Seitenansicht zeigen.

Die Teilbilder (c) und (d) zeigen die REM-Aufnahmen von Nanowires, die bei der höchsten innerhalb dieser Diplomarbeit verwendete Temperatur von 400 °C gewachsen wurden. Kennzeichnend ist eine im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen raue Substratoberfläche und ein größerer Durchmesser der Nanowires. Der Grund für die raue Oberfläche ist eine zusätzliche nichtkatalytische Germanium Abscheidung an der gesamten Waferoberfläche [61].

Wie aus den beiden Abbildungen 14 und 15 hervorgeht kann mit Hilfe der Temperatur sowohl die Form, die Dicke als auch die Dichte der gewachsenen Nanowires beeinflusst werden. Insbesondere beim Wachstum von weniger dichten Strukturen nimmt der Anteil an nicht epitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires überproportional stark zu. Die höchste Anzahl heteroepitaktisch gewachsener Germanium - Nanowires kann bei einer Wachstumstemperatur von 340°C beobachtet werden.

3.4.2 Einfluss des Partialdrucks von German

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Partialdrucks von German auf das heteroepitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (111) Substraten untersucht.

Das Wachstum wird bei einer Temperatur von 340°C und einem German Partialdruck von 0,5 mbar, 0,6 mbar, 1 mbar und 1,5 mbar durchgeführt. Die Probenreinigung erfolgt nach der im Kapitel 3.3.1 beschriebenen Standardprozedur. Die Abbildung 16 zeigt die unterschiedlichen Wachstumsergebnisse.

Der Partialdruck steigt vom kleinsten Druck von 0,5 mbar im Teilbild (a) über 0,6 mbar in (b) auf 1 mbar in (c) bis zum höchsten Druck von 1,5 mbar im Teilbild (d). Innerhalb der Serie kann die Abnahme der epitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires mit ansteigendem Druck gleich erkannt werden. Die höchste Anzahl stehender Nanowires, welche in den Aufnahmen als helle Punkte erscheinen, ist im Teilbild (a) ersichtlich. Die Richtung entspricht der $\langle 111 \rangle$ Kristallrichtung, welche beim Silizium (111) Substrat normal auf die Waferoberfläche steht.

Wird der Partialdruck auf 0,6 mbar (Teilbild (b)) gesteigert, nimmt die Anzahl der Nanowires normal zur Waferoberfläche deutlich ab. Das Wachstum erfolgt über die vier energetisch günstigen $\langle 111 \rangle$ Kristallrichtungen nahezu gleichverteilt.

Das Nanowire - Wachstum bei einem Partialdruck von 1 mbar ist im Teilbild (c) dargestellt. Die Anzahl epitaktisch gewachsener Nanowires ist etwas niedriger als in den vorherigen Teilbildern, welche mit niedrigeren Partialdrücken gewachsen wurden.

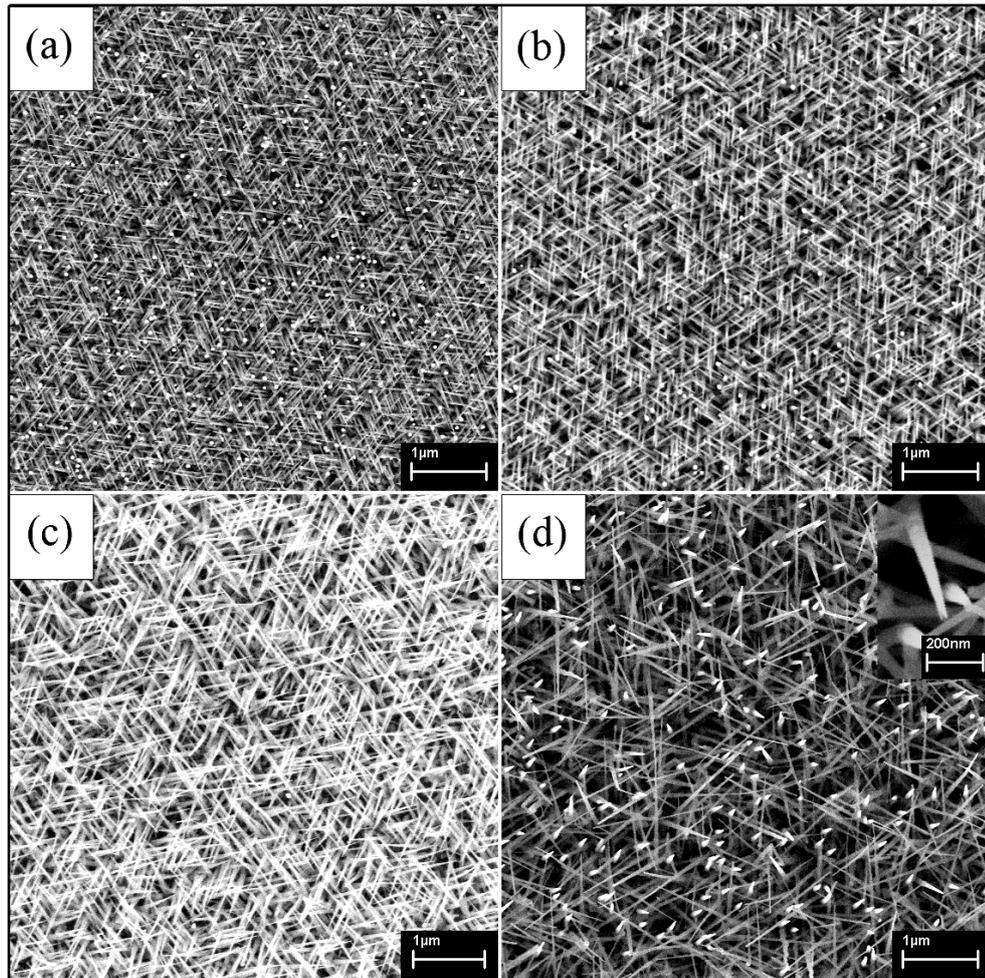


Abbildung 16: Einfluss des Partialdrucks von Germanium auf das heteroepitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (111) Substraten. Die Proben wurden fünfzehn Minuten bei einer Temperatur von 340 °C gewachsen. Im Teilbild (a) betrug der Partialdruck 0,5 mbar, in (b) 0,6 mbar, im Teilbild (c) 1 mbar und im Teilbild (d) betrug der Partialdruck 1,5 mbar.

Bei einer weiteren Drucksteigerung auf 1,5 mbar sind keine epitaktisch gewachsenen Nanowires ersichtlich (siehe Teilbild (d)). Die Dichte ist weiterhin hoch, jedoch können keine bevorzugten Wachstumsrichtungen beobachtet werden.

Aufgrund der gleichen Maßstäbe kann ein Größenvergleich zwischen den einzelnen Teilbildern ohne Umrechnung vorgenommen werden. Auf den ersten Blick sind die relativ kurzen Nanowires aus Teilbild (a) ersichtlich, während jene aus Teilbild (d) vergleichbar lang gewachsen sind. Angenommen wird, dass durch den höheren Partialdruck mehr Germanium in den flüssigen Legierungstropfen eingebaut wird. Dadurch könnten die höheren Wachstumsraten erklärt werden.

Neben den höheren Wachstumsraten bei höheren Partialdrücken kann zusätzlich eine Durchmesservergrößerung mit steigendem Druck festgestellt werden. Die Durchmesservergrößerung verläuft wie im Inset aus Teilbild (d) ersichtlich nicht gleichmäßig über die Länge, sondern ist am Anfang des Nanowire ausgeprägter als an seiner Spitze. Diese Ausbildung konischer Nanowires könnte wie im theoretischen Teil erwähnt, durch die nichtkatalytische Germanium Deposition während dem Wachstumsprozess entstanden sein. Dies würde die Durchmesservergrößerung besonders am Anfang der gewachsenen Nanowires erklären, da hier die Zeit für das nichtkatalytische Wachstum höher ist als an der Spitze.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Variation des Partialdrucks von German sowohl die Epitaxie als auch die Länge und der Durchmesser beeinflusst werden kann. Das nichtkatalytische Wachstum ist durch den Partialdruck jedoch nicht so stark beeinflussbar wie durch die Wachstumstemperatur. Die höchste Anzahl heteroepitaktisch gewachsener Germanium - Nanowires kann bei einem Partialdruck von 0,5 mbar beobachtet werden. Bei höheren Partialdrücken nimmt die Anzahl heteroepitaktisch gewachsener Germanium - Nanowires stark ab.

3.4.3 Auswirkungen unterschiedlicher Katalysatorschichtdicken

Besonders bei tiefen Temperaturen und niedrigen German - Drücken zeigt sich, dass die Katalysatorschichtdicken einen starken Einfluss auf das Nanowire - Wachstum haben. Die Aufbringung des Goldkatalysators erfolgte mit einer, wie in einem der vorigen Kapitel beschriebenen Sputter Deposition. Die Schichtdicke betrug 0,8 nm, 1,6 nm und 3,2 nm.

Die untere Wachstumsgrenze für diese Katalysatorschichtdicken konnte bei einer Wachstumstemperatur von 280 °C und einem Gasdruck von 50 mbar ermittelt werden. Die Wachstumsdauer beträgt fünfzehn Minuten. Da für die untere Wachstumsgrenze das Zusammenspiel von Temperatur und Druck sowie der thermischen Vorgeschichte entscheidend ist (siehe Kapitel 2.6.1), könnte sich bei weiteren Wachstumsparameterkombinationen eine andere untere Grenze ergeben.

Die Abhängigkeit des Nanowire - Wachstums von der Katalysatorschichtdicke soll anhand der in Abbildung 17 dargestellten REM - Aufnahmen diskutiert werden. Die Schichtdicke im Teilbild (a) beträgt 3,2 nm, das mittlere Teilbild repräsentiert eine Dicke von 1,6 nm und die im Teilbild (c) abgebildete Probe weist die dünnste

Schichtdicke von nur 0,8 nm auf.

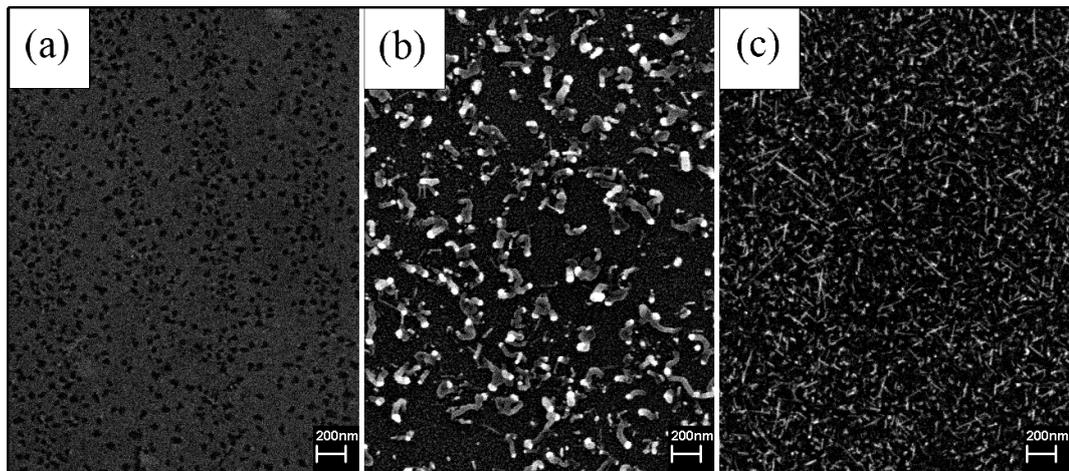


Abbildung 17: Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen den Einfluss der unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken bei tiefen Wachstumstemperaturen. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von 280 °C und einem Gasdruck von 50 mbar auf einem Silizium (111) Substrat durchgeführt. Die Katalysatorschichtdicke beträgt im Teilbild (a) 3,2 nm, im Teilbild (b) 1,6 nm und im Teilbild (c) 0,8 nm.

Wie viel Germanium in den flüssigen Legierungstropfen eingebracht werden muss, damit eine Übersättigung eintritt, hängt nach heutigen Annahmen von der Größe des Katalysators beziehungsweise von seinem Volumen ab [47]. Je kleiner das Volumen des Legierungstropfens, desto kürzer ist die Nukleationsphase. Der Zustand der Übersättigung wird demnach nach einer kürzeren Zeit erreicht, das Wachstum startet früher.

Diese Annahmen konnten durch die durchgeführten Experimente bestätigt werden. Wie Teilbild (a) zeigt, ist die Nukleationsphase nach dem fünfzehnminütigen Wachstumsprozess noch nicht beendet. Teilbild (b) zeigt die Ausbildung von blockartigen Nanostrukturen, die den Beginn des eindimensionalen Wachstums anzeigen. Das Teilbild (c) repräsentiert die dünnste Katalysatorschichtdicke und zeigt bereits sehr dünne, unregelmäßig lange Nanowires die zum Teil epitaktisch aufgewachsen sind.

Des Weiteren ist der Einfluss der Katalysatorschichtdicke auf die Dichte der heteropitaktisch gewachsenen Nanowires untersucht worden. Die beliebige Variation der Dichte wäre eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von Nanowires als elektronische Bauteile in mikroelektronischen Schaltungen. Tatsächlich hat die Katalysatorschichtdicke bei optimalen Wachstumsparametern zwar Einfluss auf

das Wachstum, nicht aber auf die Dichte der gewachsenen Nanowires, vielmehr konnte der höchste Grad an epitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires bei Goldschichtdicken von 1,6 nm beziehungsweise 0,8 nm beobachtet werden.

3.4.4 Einfluss der Substratorientierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Substratorientierung auf das epitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires beschrieben. Zwei unterschiedlich orientierte Substratmaterialien, ein (111) und ein (100) Silizium - Wafer, werden in dieser Diplomarbeit untersucht.

Zur Reinigung der Proben wird die vorher beschriebene Standardprozedur angewandt. Das Nanowire - Wachstum wurde mit den für das jeweilige Substratmaterial optimalen Parametern durchgeführt. Die verwendete Wachstumstemperatur beträgt bei beiden Substratmaterialien 340 °C. Als Wachstumsdruck werden 30 mbar beim (111) Wafer und 50 mbar beim (100) Wafer verwendet. Dadurch konnte für jedes Substratmaterial ein Maximum an epitaktisch gewachsenen Nanowires nachgewiesen werden.

In Abbildung 18 ist das Wachstum von Germanium - Nanowires auf einem Silizium (111) Substrat dargestellt. Aufgrund der (111) Oberfläche erscheint ein Teil der in die vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen gewachsenen Nanowires in der Aufsicht als helle Punkte im Teilbild (a). Es sind dies jene Nanowires, die senkrecht zur 111 Ebene gewachsen sind. Ein kleiner Teil wächst in die drei anderen $\langle 111 \rangle$ Richtungen. Die schematische Darstellung im Teilbild (c) zeigt zwischen den drei $\langle 111 \rangle$, als auch zwischen den drei $\langle 110 \rangle$ Richtungen einen Winkel von 120 °, welcher auch in der orthographischen Projektion im Teilbild (a) erkannt werden kann. Aufgrund der Winkelübereinstimmung kann allein aus der Aufsicht nicht zwischen Nanowires, welche in die drei $\langle 111 \rangle$ Richtungen oder in die $\langle 110 \rangle$ Richtungen gewachsen sind, unterschieden werden.

Im Teilbild (b) ist der große Anteil der stehenden Germanium - Nanowires, welche in der Aufsicht als helle Punkte ersichtlich sind, klar erkennbar. Der Winkel zwischen Substratoberfläche und den restlichen $\langle 111 \rangle$ Richtungen beträgt 19,47 °. Dieser Winkel ist sowohl aus Abbildung (b), noch besser jedoch aus der schematischen Darstellung in Abbildung (d) zu entnehmen. Ein kleiner Teil der Nanowires wächst in die anderen $\langle 110 \rangle$ Kristallrichtungen, welche in dieser Ansicht einwandfrei von den drei $\langle 111 \rangle$ Richtungen auseinander gehalten werden können.

Die schematische Darstellung aus Teilbild (d) verdeutlicht diesen Zusammenhang.

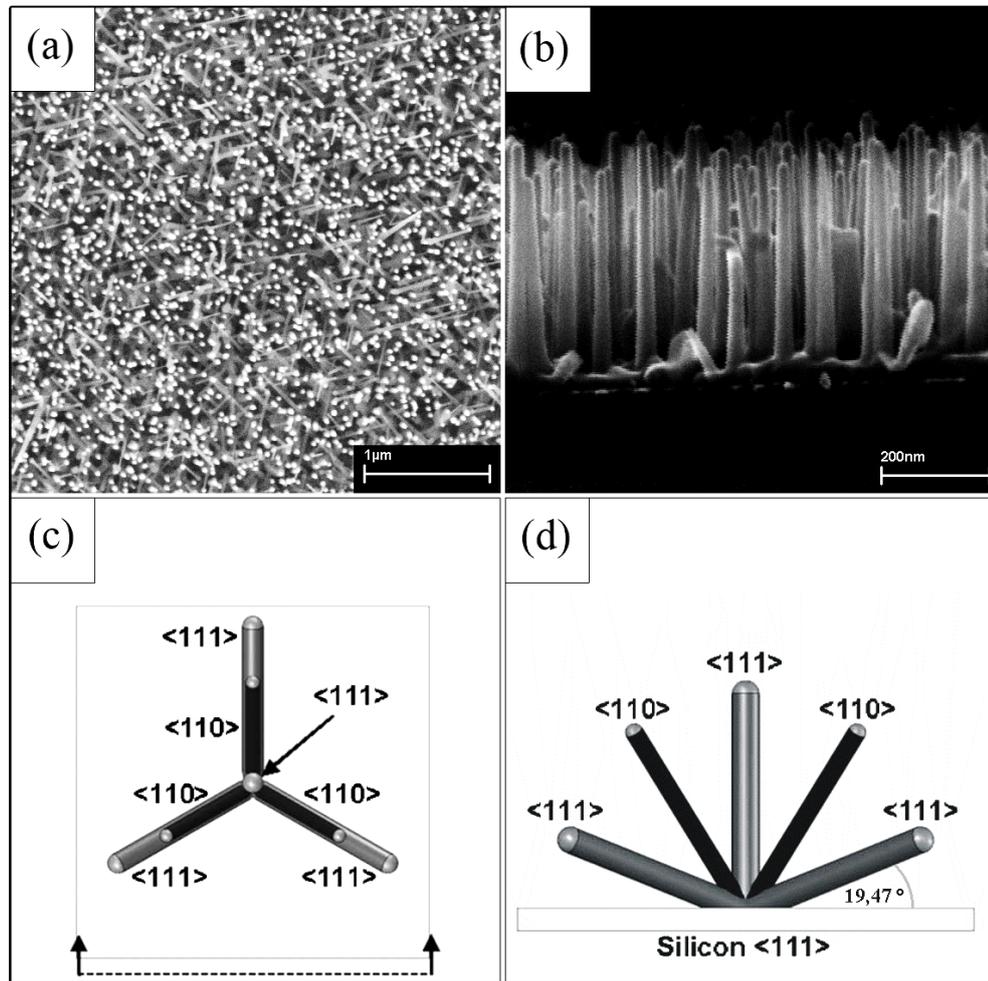


Abbildung 18: REM- Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium- Nanowires auf einem Silizium (111) Substrat. Die Probe wurde bei einer Wachstumstemperatur von 340°C und einem Druck von 30 mbar für die Dauer von fünfzehn Minuten gewachsen. Abbildung (a) zeigt die Aufsicht, (b) die Seitenansicht der gewachsenen Probe. Die schematischen Wachstumsrichtungen auf dem Silizium (111) Substratmaterial sind in (c) als Aufsicht, und in (d) als Seitenansicht dargestellt. Schwarz repräsentiert die $\langle 110 \rangle$ Richtungen, grau die $\langle 111 \rangle$ Richtungen. Die Seitenansicht ist in Abbildung (c) durch die strichlierte Linie eingezeichnet.

Nachdem das Wachstum von Germanium- Nanowires auf Silizium (111) Substraten vorwiegend in die $\langle 111 \rangle$ Richtung normal zur Substratoberfläche erfolgt (siehe Abbildung 18) wird im Folgenden ein möglicher Einfluss der Substratorientierung auf diese Vorzugsrichtung diskutiert.

In Abbildung 19 ist im Teilbild (a) die Aufsicht und in (b) die Seitenansicht der auf Silizium (100) gewachsenen Germanium-Nanowires dargestellt. Teilbild (c) und (d) zeigen die schematischen Darstellungen der jeweiligen Kristallrichtungen.

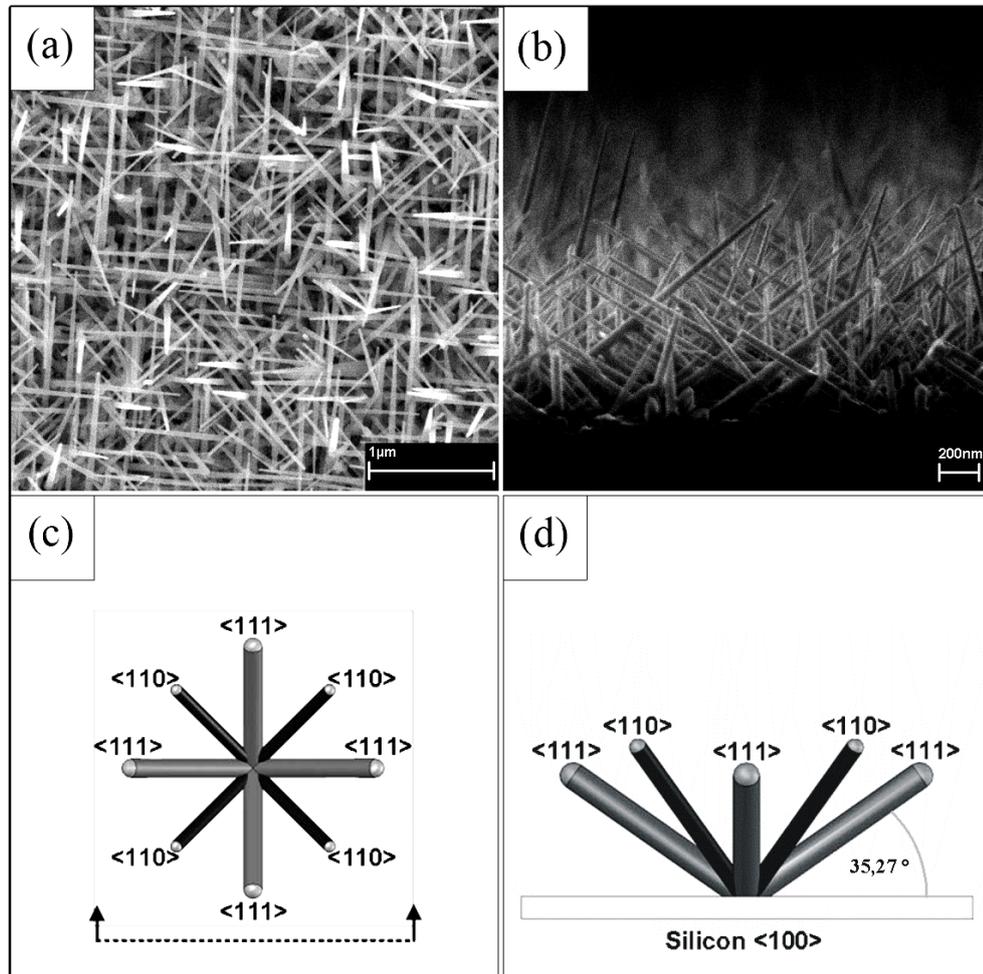


Abbildung 19: REM-Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires auf einem Silizium (100) Substrat. Die Probe wurde bei einer Wachstumstemperatur von 340 °C und einem Druck von 50 mbar für die Dauer von fünfzehn Minuten gewachsen. Abbildung (a) zeigt die Aufsicht, (b) die Seitenansicht der gewachsenen Probe. Die schematischen Wachstumsrichtungen auf dem Silizium (100) Substratmaterial sind in (c) als Aufsicht, und in (d) als Seitenansicht dargestellt. Schwarz repräsentiert die $\langle 110 \rangle$ Richtungen, grau die $\langle 111 \rangle$ Richtungen. Die Seitenansicht ist in Abbildung (c) durch die strichlierte Linie eingezeichnet.

Das Wachstum erfolgt wie im Teilbild (a) ersichtlich hauptsächlich entlang von vier Vorzugsrichtungen, wobei allein aufgrund dieser Aufnahme festgestellt werden kann, dass die Anzahl der Germanium-Nanowires in die vier Hauptwachs-

tumsrichtungen etwa gleich ist. Im Gegensatz dazu war das Wachstum am Silizium (111) Substrat durch eine bestimmte $\langle 111 \rangle$ Richtung dominiert worden. Der Winkel zwischen den vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen, als auch zwischen den vier $\langle 110 \rangle$ Richtungen beträgt 90° . Dadurch kann durch die Teilbilder (a) und (c) keine eindeutige Aussage über die Hauptwachstumsrichtungen gemacht werden.

Im Teilbild (b) können, zusammen mit der schematischen Darstellung aus Teilbild (d), die Wachstumsrichtungen als die vier $\langle 111 \rangle$ Kristallrichtungen identifiziert werden. Der Winkel zwischen der Substratoberfläche und den $\langle 111 \rangle$ Richtungen beträgt $35,27^\circ$. Ein Bruchteil der gewachsenen Germanium-Nanowires wächst entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtungen. Der Winkel zwischen der Substratnormale und diesen Richtungen beträgt 45° . Die Unterscheidung zwischen den $\langle 111 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Richtungen kann durch den zusätzlichen Offsetwinkel von 45° vorgenommen werden.

Zusammenfassend konnten die $\langle 111 \rangle$ Richtungen sowohl für (111) als auch für (110) Substratorientierungen als die Hauptwachstumsrichtungen identifiziert werden. Während beim (111) Substrat eine der vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen dominiert, sind beim (100) Substrat alle vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen als gleichwertig anzusehen.

Germanium-Nanowires wachsen auf Silizium (111) Substraten bei niedrigem Druck vorzugsweise normal zur Substratoberfläche, was für die Realisierung von Bauteilen mit höchsten Packungsdichten Vorteile bringen könnte. Das Wachstum auf Silizium (100) Substraten erfolgt vorzugsweise unter einem Winkel von $35,27^\circ$ zur Substratoberfläche, was wiederum für die Realisierung von Solarzellen oder Sensoren [10] wegen der extrem großen Oberfläche senkrecht zum Silizium Wafer Vorteile bringen könnte.

3.4.5 Auswirkungen unterschiedlicher Probenvorbehandlungen

Die Auswirkungen der Probenvorbehandlung und vor allem der Entfernung der nativen Oxidschicht auf das Wachstum von Germanium-Nanowires werden in diesem Abschnitt untersucht. Als Substratmaterial wurde ein Silizium (100) Wafer verwendet. Diese Probe wurde mit Hilfe des Diamantritzers in vier gleichgroße Bereiche geteilt und von (a) bis (d) gekennzeichnet. Alle Bereiche wurden zur Entfernung von organischen Partikeln mittels Aceton und Isopropanol behandelt. Der in der Standardreinigung im Kapitel 3.3.1 beschriebene Piranhaschritt wurde nicht durchgeführt. Vor der Aufbringung des Katalysators sind nur die

Teilbereiche (a) und (b) für die Dauer von zehn Minuten in gepufferte Flußsäure gelegt, mit verdünnter Salzsäure gespült und mit Stickstoff trocken geblasen worden. Als Katalysator wurde ganzflächig eine circa 1,6 nm dicke Goldschicht aufgesputtert. Nach einer Wartezeit von zwei Stunden wurden die Teilbereiche (b) und (c) mit gepuffelter Flußsäure behandelt. Damit ergeben sich auf ein und derselben Probe vier Teilbereiche die sich nur durch die Behandlung mit gepuffelter Flußsäure unterscheiden.

Der weitere Prozessablauf erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei 340 °C und einem Partialdruck von 1 mbar durchgeführt. Abbildung 20 zeigt die REM-Aufnahmen mit den leicht konischen Germanium-Nanowires in den einzelnen Teilbereichen.

Im Teilbild (a) wurde die native Oxidschicht nur vor dem Sputtern entfernt. Gleich nach der Deposition beginnt die Diffusion des Siliziums durch die dünne Goldschicht [68] bis hin zur Probenoberfläche wodurch sich eine neue native Oxidschicht über der Goldschicht ausbilden kann. Während der Germanium-Nanowire-Synthese bildet diese Oxidschicht eine Barriere für das Wachstum, da kein Germanium zum eigentlichen Katalysator vordringen kann. Das Ergebnis sind wenige sehr vereinzelte Germanium-Nanowires, welche zum Teil epitaktisch aufgewachsen sind. Das Auftreten von vereinzelten Nanowires kann durch eine womöglich nicht vollständig geschlossene Oxidschicht erklärt werden.

Die Ergebnisse im Teilbild (b) und (c) können als gleichwertig angesehen werden, obwohl die Voraussetzungen für das Wachstum nicht exakt übereinstimmen. Im Bereich (b) wurde die native Oxidschicht vor und nach dem Aufbringen des Katalysators entfernt. Dadurch ist in diesem Bereich sicher kein Oxid, weder zwischen der Silizium-Oberfläche und der Goldschicht noch zwischen der Goldschicht und der Umgebung, vorhanden. Die Probe kann als oxidfrei betrachtet werden was zu optimalen epitaktischen Nanowire-Wachstum führt.

Im Bereich (c) wurde das Oxid nur nach der Sputter-Deposition entfernt. Durch die lange Einwirkdauer von zehn Minuten wird auch das unter der Goldschicht befindliche Oxid durch die seitliche Unterätzung entfernt. Die einzelnen Teilbereiche der Goldschicht senken sich bis zur Siliziumoberfläche ab und bilden einen Kontakt. Durch diesen Vorgang wäre das perfekt epitaktische Wachstum im Teilbereich (c) erklärbar.

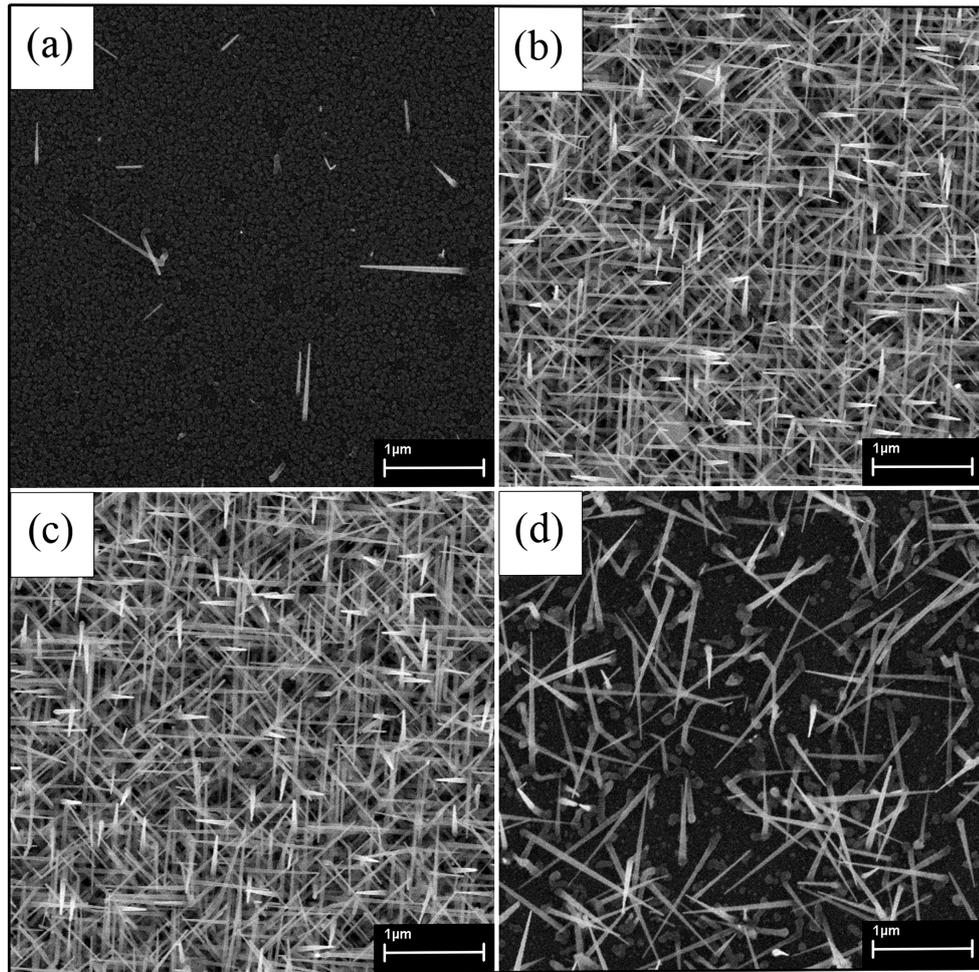


Abbildung 20: Einfluss der Reinigungsprozedur auf das heteroepitaktische Wachstum von Germanium - Nanowires auf Silizium (100) Substraten. Der BHF Reinigungsschritt (10 Minuten) erfolgte bei (a) vor der Aufbringung des Katalysators, bei (b) vor und nach der Aufbringung, bei (c) nur nach der Aufbringung und bei (d) weder vor noch nach der Aufbringung des Goldkatalysators.

Nanowires mit den unterschiedlichsten Orientierungen sind das Merkmal des letzten Bereichs (d). Weder vor noch nach dem Aufbringen des Katalysators wurde das Oxid entfernt. Der Unterschied zum Teilbild (a) ist auf den ersten Blick erkennbar. Die gewachsenen Nanowires sind konisch, besitzen aber keine Vorzugsrichtungen und wachsen dichter als in Teilbild (a). Das dichtere ungeordnete Wachstum kann durch die bereits vor dem Sputtern vorhandene Oxidschicht erklärt werden. Diese Schicht verhindert die Diffusion des Siliziums durch die Goldschicht an die Probenoberfläche, wodurch sich kein Oxid oberhalb der Goldschicht bilden kann. Beim Wachstumsprozess trifft das vorbeiströmende Germanium direkt auf den Katalysator. Die zwischen der Goldschicht und dem Siliziumsub-

strat liegende Oxidschicht verhindert das epitaktische Nanowire-Wachstum.

3.4.6 Verwendung von Goldkolloiden als Katalysator

Die Verwendung von Goldkolloiden ermöglicht die bessere Wachstumskontrolle aufgrund der geringen Durchmesserabweichungen der Wachstumskeime. Die Durchmesser der verwendeten Goldkolloide betragen 30 nm.

Der höchste Grad an epitaktisch gewachsenen Nanowires konnte bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar beobachtet werden. Auffallend in der Abbildung 21 ist der hohe Anteil stehender Nanowires auf dem Silizium (111) Substrat, die anderen wachsen in die bereits vorher identifizierten drei anderen $\langle 111 \rangle$ Kristallrichtungen. Im Teilbild (a) ist die Aufsicht, in (b) die Ansicht unter einem Winkel von 80 ° und in (c) eine Seitenansicht eines einzelnen stehenden Germanium-Nanowire dargestellt. Die geometrischen Abmessungen sind im Teilbild (c) eingezeichnet, wobei die Länge ungefähr 2 μm , der Goldkolloiddurchmesser 30 nm und der Durchmesser am Nanowireanfang 134,5 nm beträgt.

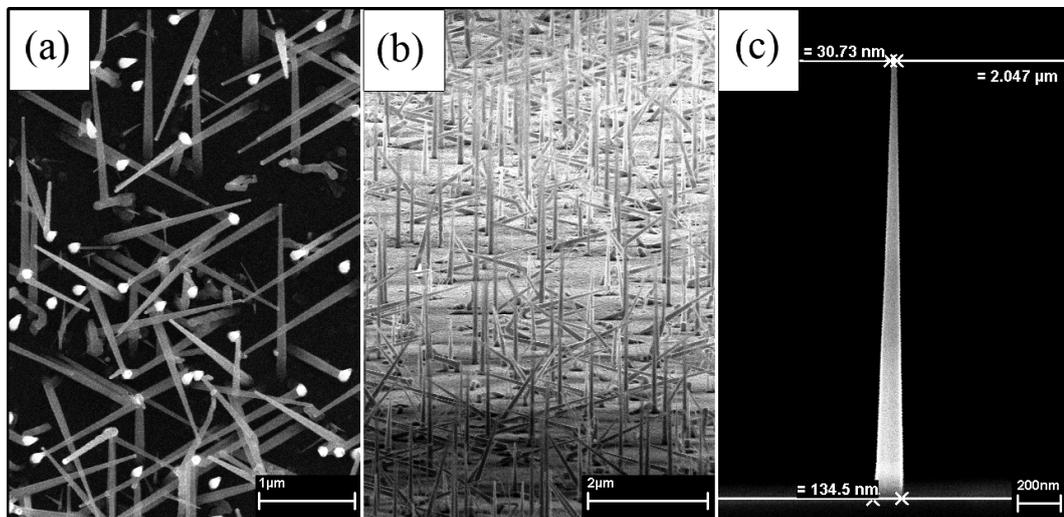


Abbildung 21: Die REM-Aufnahmen zeigen die Ergebnisse des fünfzehnminütigen Wachstums bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar. Im Teilbild (a) ist die Aufsicht, in (b) die Ansicht unter einem Winkel von 80 ° und im Teilbild (c) die Seitenansicht eines einzelnen senkrecht gewachsenen Germanium-Nanowire auf einem Silizium (111) Substrat dargestellt.

Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) konnte die kristallographische Wachstumsrichtung eindeutig identifiziert werden. Die nachfolgende Abbildung 22 zeigt im mittlerem Teilbild (b) den gewachsenen Germanium-Nanowire, welcher eine konische Form aufweist.

Das Teilbild (a) zeigt Details der Kristallstruktur. Durch die Abstände der horizontal liegenden Gitterebenen ($d(1,1,1) = 0,326 \text{ nm}$) kann die $\langle 111 \rangle$ Kristallrichtung als die Wachstumsrichtung identifiziert werden. Die vertikal periodische Struktur mit einer Gitterkonstante von $0,2 \text{ nm}$ entspricht der $(2,-2,2)$ Richtung. Der Nanowire ist frei von Defekten. An den Randbereichen ist eine ungefähr $1,5 \text{ nm}$ dicke amorphe Schicht zu sehen. Vermutlich handelt es sich dabei um ein natives Germaniumoxid. Im Inset ist die Fourier Transformation des Teilbildes dargestellt.

Der Goldtropfen an der Spitze ist im Teilbild (c) ersichtlich. Vereinzelt sind Goldpunkte an der Oberfläche des Nanowire zu sehen. Die konische Form kann demnach auch durch den kleiner werdenden Goldtropfen erklärt werden.

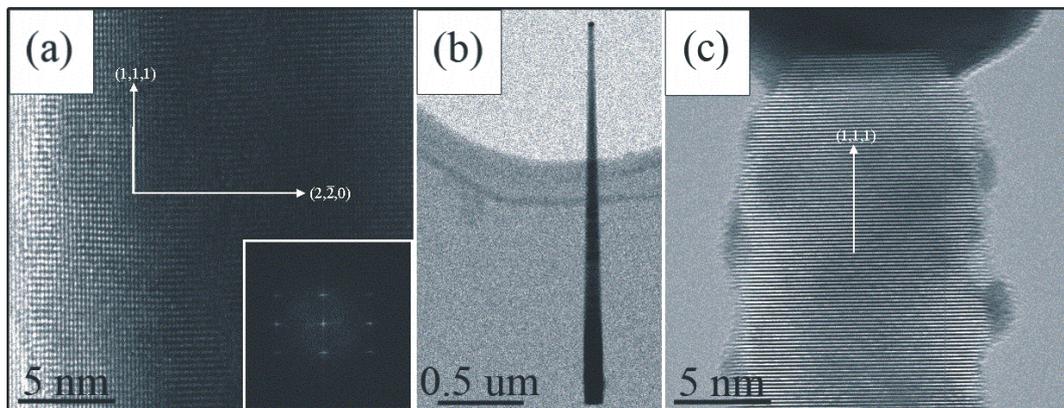


Abbildung 22: TEM-Aufnahmen des fünfzehnminütigen Wachstums bei einer Temperatur von 340°C und einem Gasdruck von 50 mbar . Teilbild (a) zeigt die horizontalen $(1,1,1)$ Gitterebenen sowie die vertikalen $(2,-2,2)$ Gitterebenen. Im Inset ist die Fourier Transformation des Teilbildes dargestellt. Das Teilbild (b) zeigt den untersuchten Germanium-Nanowire. Die Spitze des Nanowire, mit den horizontalen $(1,1,1)$ Ebenen und den darauf befindlichen Goldtropfen ist im Teilbild (c) dargestellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unter optimalen Wachstumsbedingungen eine hohe Anzahl senkrechter Germanium-Nanowires mit einer nicht zu vernachlässigenden Konizität synthetisiert werden konnten.

3.5 Gezielte Positionierung des Katalysators

Zwei Verfahren zur Aufbringung des Katalysators auf bestimmten Positionen wurden während dieser Diplomarbeit verwendet. Zum Einen wird die Goldschicht mittels Elektronenstrahlolithographie vorstrukturiert, zum Anderen werden Goldkolloide mittels Dielektrophorese positioniert.

3.5.1 Positionierung mittels Elektronenstrahlolithographie

Das Ziel ist die punktgenaue Platzierung des Goldkatalysators und damit das Wachstum von Germanium-Nanowires auf vorgegebenen Positionen. Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen Aufschluss darüber geben, welche Art der Positionierung für bestimmte Problemstellungen am besten geeignet ist. Als Substratmaterialien wurden zu Beginn der Untersuchungen Silizium (111) Wafer verwendet. Nach der Durchführung der Reinigungsprozedur wird eine etwa 200 nm dicke Polymethylmethacrylat (PMMA) Schicht durch dreißigsekündiges Aufspinnen bei 4000 Umdrehungen pro Minute auf das Substrat aufgebracht. Auf der Heizplatte erfolgt die dreißigminütige Aushärtung bei einer Temperatur von 170 °C. Erst danach kann mit der eigentlichen Strukturierung durch die Elektronenstrahlolithographie begonnen werden.

Bei den durchgeführten Experimenten wurden zwei unterschiedliche Strukturen für das Wachstum von Germanium-Nanowires erstellt. Bei der ersten Struktur wurden Quader mit einer Seitenlänge von 1 μm , 500 nm, 300 nm, 200 nm, 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm und 40 nm erzeugt. Die zweite Struktur beinhaltet ein Punktraster, wobei der Durchmesser der einzelnen Punkte durch die Fokuseinstellung des Elektronenmikroskops bestimmt wird. Beide Strukturen sind mit verschiedenen Strahldosen realisiert worden.

Nach der Elektronenstrahlolithographie sind die Proben für die Dauer von 30 Sekunden entwickelt worden. An den bestrahlten Stellen wird die PMMA Schicht gelöst, während an den nicht bestrahlten Stellen die Lackmaske vollständig erhalten bleibt. Um eine optimale Substratoberfläche zu erhalten wurde die native Oxidschicht durch die Behandlung mit gepufferter Flusssäure entfernt. Die Aufbringung des Goldkatalysators erfolgte ganzflächig mit einer Dicke von 1,6 nm.

Ein anschließend durchgeführter Lift-off⁴ entfernt die noch vorhandene Lackmaske mit der darüber liegenden Goldschicht. Das Ergebnis ist eine strukturierte Goldschicht auf einer sonst reinen Siliziumoberfläche.

Ab diesem Zeitpunkt startet der Wachstumsvorgang wie im Kapitel 3.2 beschrieben. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Als Ergebnis erhoffte man sich epitaktisch gewachsene Germanium-Nanowires, wie sie in Abbildung 16 (c) abgebildet und auf vordefinierten Stellen der Probe zu sehen sind.

Die tatsächlichen Ergebnisse für das Nanowire-Wachstum mit den Quadern sind in Abbildung 23, jene für das Punktraaster sind in Abbildung 24 und 25 dargestellt.

Im Teilbild (a) ist die gesamte mittels Elektronenstrahlolithographie erstellte Struktur ersichtlich. Durch die zu hohe Strahldosis in der oberen Struktur können sich keine voneinander abgegrenzten Quader ausbilden. Dieser Nachteil macht sich vor allem bei den relativ großen Strukturen bemerkbar. Vorteile ergeben sich bei den kleinen Strukturen von unter 100 nm, welche in der unteren Struktur, wahrscheinlich durch den Lift-off, zerstört wurden.

Jene Quader mit einer Seitenlänge von 1 μm sind im Teilbild (b) dargestellt. Die scharfe Abgrenzung zwischen den einzelnen Quadern ist durch die geringere Strahldosis perfekt ausgebildet. Die gewachsenen Nanowires sind zum Teil epitaktisch gewachsen.

Die ursprünglichen Seitenlängen der Quader im Teilbild (c) betragen 200 nm beziehungsweise 100 nm. Durch den Wachstumsprozess sind die regelmäßigen Goldquader zu unregelmäßigen Goldpunkten zusammengelaufen. Anhand des eingezeichneten Maßstabs kann eine merkbare Verkleinerung der vor dem Wachstum strukturierten Goldquader nachgewiesen werden. Auffallend sind die unterschiedlichen Längen, die ausgeprägte konische Form und die zum Teil bevorzugten Wachstumsrichtungen der Germanium-Nanowires.

Teilbild (d) zeigt eine REM-Aufnahme eines 1 μm^2 großen Quaders. In diesem Teilbild ist das Zusammenlaufen der Goldschicht zu einzelnen Legierungstropfen zu sehen. Ein nicht vernachlässigbarer Teil der gewachsenen Nanowires weist eine Vorzugsrichtung auf. Die Dichte der gewachsenen Nanowires ist in den Randge-

⁴Beim Lift-off wird die, unter der Goldschicht, bestehende Lackmaske mit einer chemischen Lösung (Remover) im Ultraschallbad vom Substrat gelöst.

bieten größer als in der Mitte.

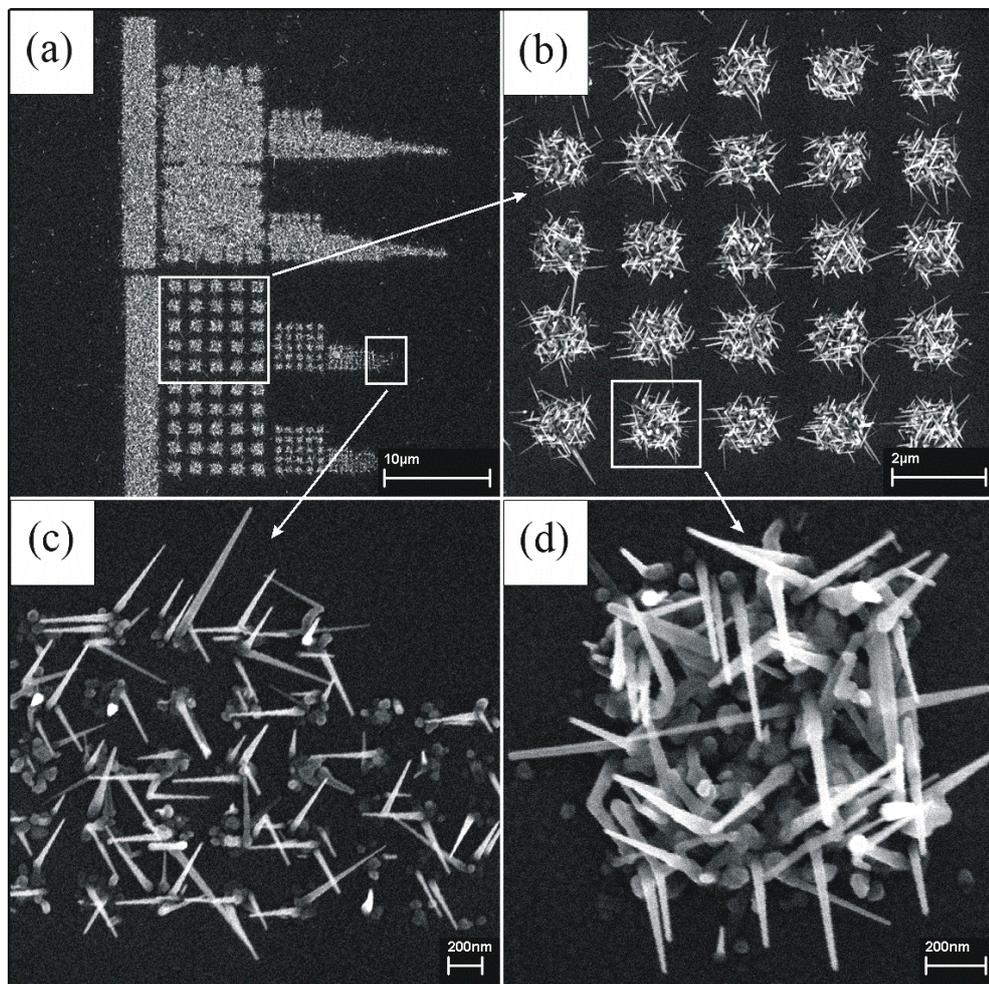


Abbildung 23: REM-Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires auf mittels Elektronenstrahlolithographie strukturierten Goldquadraten. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Im Teilbild (a) ist die gesamte Struktur im oberen Teil mit der fünffachen Strahldosis der darunter liegenden Struktur abgebildet. Quader mit einer Seitenlänge von 1 µm sind im Teilbild (b), jene mit 200 nm beziehungsweise 100 nm sind im Teilbild (c) ersichtlich. Das Teilbild (d) zeigt eine Großaufnahme eines 1 µm² Quaders.

Die zweite Struktur besteht aus einem Punktraster, welches bei den ersten Versuchen direkt auf einem Silizium (111) Wafer plaziert wurde (siehe Abbildung 24). Auch hier wurde das fünfzehnminütige Wachstum bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt.

Das Ergebnis nach dem Lift-off sind einzelne Goldpunkte auf einem gereinigten Substrat, welche im Teilbild (a) dargestellt sind. Der Nachteil dieser Methode zeigt sich nach dem Wachstumsprozess, bei dem die einzelnen Goldpunkte auf der gereinigten Siliziumoberfläche zu wandern beginnen. Aus dem ursprünglich regelmäßigen Punktraster wird so eine unregelmäßige Anordnung von gewachsenen Nanowires (Teilbild (b)).

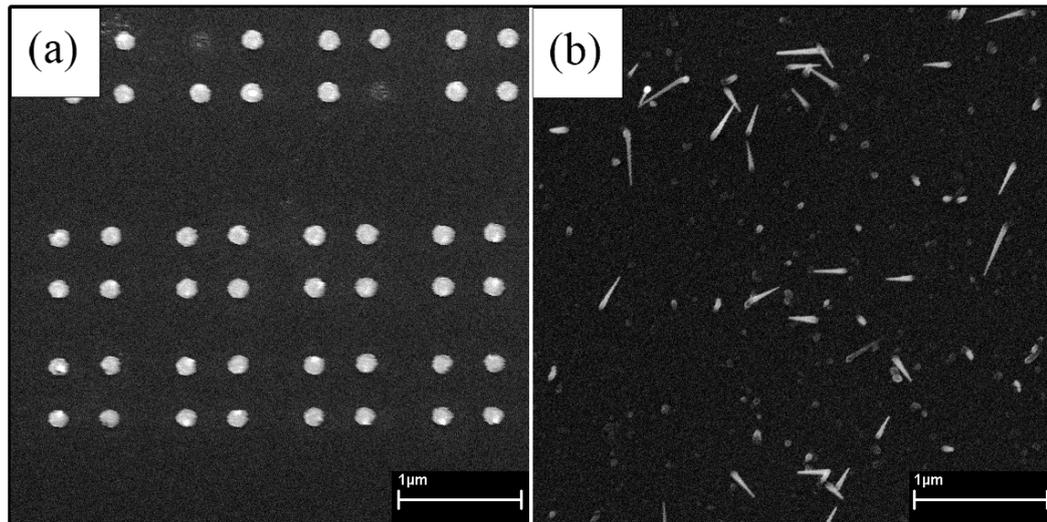


Abbildung 24: REM-Aufnahmen des Punktrasters von Gold auf dem Silizium Substrat in (a) unmittelbar vor dem Wachstumsprozess und in (b) nach dem Germanium-Nanowire-Wachstum. Die Punktdurchmesser in Teilbild (a) liegen zwischen 100 nm und 150 nm. Die gesputterte Goldschicht hat eine Dicke von 40 nm. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt.

Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu beseitigen ist die Verwendung eines oxidierten Wafers. Dabei wird die PMMA-Schicht auf die bestehende Oxidschicht aufgespinnt und anschließend mittels Elektronenstrahlolithographie strukturiert. Mit einem nachfolgendem BHF-Schritt wird das 48 nm dicke Oxid an den belichteten Punkten weggeätzt. Anschließend wird die 40 nm dicke Goldschicht aufgesputtert und die restliche Lackschicht mit der darüber liegenden Goldschicht mittels Lift-off entfernt. Das Ergebnis sind regelmäßige Goldpunkte, welche einen direkten Kontakt mit der Siliziumoberfläche bilden. Die Goldpunkte sind von dem ursprünglich thermischen Oxid umrandet.

In Abbildung 25 sind zwei REM-Aufnahmen, im Teilbild (a) vor dem Wachstumsprozess und im Teilbild (b) nach dem Wachstum dargestellt. Der Durchmesser der Goldpunkte, welcher einerseits von der Fokuseinstellung des Elektro-

nenmikroskops und andererseits vom Ätzprozess abhängt, liegt zwischen 100 nm und 150 nm. Die beim Ätzvorgang mittels gepufferter Flusssäure entstandene Unterätzung wird im Teilbild (a) durch die kreisförmigen Übergänge zwischen der reinen Siliziumoberfläche und dem thermisch oxidierten Wafer ersichtlich. Einige der Goldpunkte sind anscheinend durch den Lift-off vom Substrat gelöst worden.

Der gewünschte hohe Grad an epitaktisch gewachsenen Nanowires konnte bei keiner der Proben beobachtet werden. Außerdem ist der Durchmesser der gewachsenen Wires teilweise um Größenordnungen verschieden.

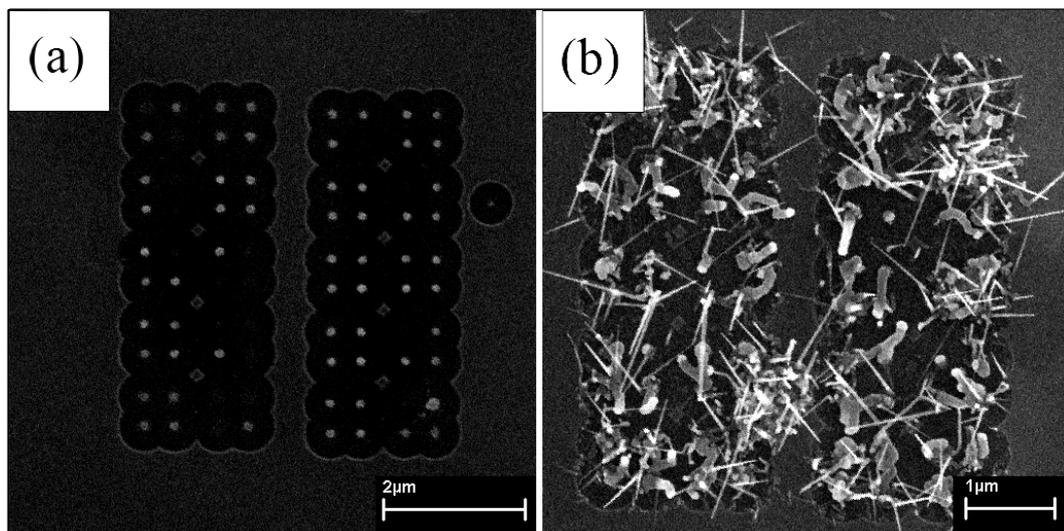


Abbildung 25: REM- Aufnahmen des Punktrasters von Gold auf dem oxidierten Silizium Substrat in (a) unmittelbar vor dem Wachstumsprozess und in (b) nach dem Germanium- Nanowire Wachstum. Die Punktdurchmesser in Teilbild (a) liegen zwischen 100 nm und 150 nm. Die gesputterte Goldschicht hat eine Dicke von 40 nm. Das fünfzehnminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von 340 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt.

3.5.2 Positionierung mittels Dielektrophorese

Die Positionierung von Goldkolloiden mittels Dielektrophorese [69, 70] kann als interessante Alternative zur im Vergleich dazu aufwendigeren Elektronenstrahl-litographie gesehen werden. Dabei wird zwischen zwei leitfähigen Kontakten eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 10 Volt für die Dauer von 2- 5 Sekunden angelegt. Durch das inhomogene elektrische Feld wird in den einzelnen Goldkolloiden ein Dipolmoment induziert. Dieses Ladungsungleichgewicht ist, in Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, für die

Ausbildung einer Kraft verantwortlich, welche je nach Volumen des Nanopartikels unterschiedlich groß ist. In Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke und der auftretenden Kraft bewegen sich die einzelnen Goldkolloide in Richtung ansteigender oder fallender Feldstärken bis hin zu den Elektroden wo sie letztendlich haften bleiben. Die Versuche zeigen, dass die Dauer der Feldeinwirkung für die Anzahl der Kolloide an den Elektroden verantwortlich ist.

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Silicon-On-Insulator (SOI) Wafer verwendet. Zwischen zwei hochdotierten Siliziumschichten, die als Elektroden fungieren, befindet sich eine $2\ \mu\text{m}$ dicke Oxidschicht. Zur Freilegung der unteren Siliziumschicht wurde ein zweistufiger Ätzprozess benötigt. Im ersten Prozessschritt wurde mittels reaktiven Ionenätzen die obere Siliziumschicht entfernt. Anschließend wurde die Probe eine Stunde in gepufferte Flusssäure gelegt, wodurch das untere Silizium am Spitzenmessplatz kontaktiert werden konnte. Die schematische Darstellung dieser Struktur ist im Teilbild (a) der Abbildung 26 als Aufsicht und im Teilbild (b) der gleichen Abbildung als Seitenansicht zu sehen. Die schematische Darstellung der aufgesetzten Elektroden sowie die flüssige Goldkolloidlösung sind im Teilbild (b) zu sehen.

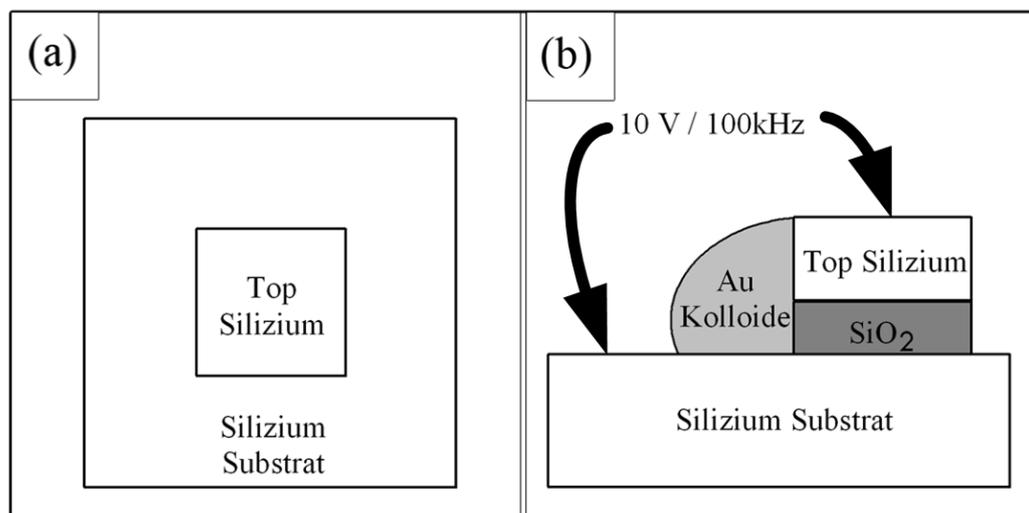


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Ätzkante am SOI-Wafer im Teilbild (a) als Aufsicht und im Teilbild (b) als Seitenansicht dargestellt. Die flüssige Goldkolloidlösung und die aufgesetzten Elektroden sind im Teilbild (b) dargestellt.

An der Ätzkante wurde die Goldkolloidlösung mittels Pipette aufgebracht und die Wechselspannung für die Dauer von vier Sekunden eingeschaltet. Zu guter letzt wurde der Tropfen mit Stickstoff trocken geblasen. Die Ausrichtung am SOI

Wafer ist in Abbildung 27 zu sehen. Im Teilbild (a) ist eine REM-Aufnahme der gewachsenen Probe als Übersichtsbild, im Teilbild (b) die Großaufnahme eines einzelnen kontaktierten Germanium-Nanowire dargestellt, welcher von der oberen Elektrode zur unteren Elektrode gewachsen ist. Die dazwischen liegende $2\ \mu\text{m}$ dicke Oxidschicht wurde überbrückt. Die beiden Teilbilder der Abbildung 27 zeigen die Ätzkante der Abbildung 26 (b).

Teilbild (b) zeigt einen von der oberen Siliziumkante nach unten gewachsenen Germanium-Nanowire. Durch die dreißigminütige Wachstumsdauer wurde sichergestellt, dass der Abstand von $2\ \mu\text{m}$ zwischen den zwei Siliziumschichten überwunden werden könnte. Schön zu sehen ist der Auftreffpunkt auf der unteren Silizium-Oberfläche. Beim Kontakt mit der unteren Siliziumschicht, wird der Goldtropfen weggedrückt und dient im weiteren Verlauf als Ausgangspunkt für sekundären Nanowire-Wachstum.

Das dreißigminütige Wachstum wurde bei einer Temperatur von $340\ ^\circ\text{C}$ und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt.

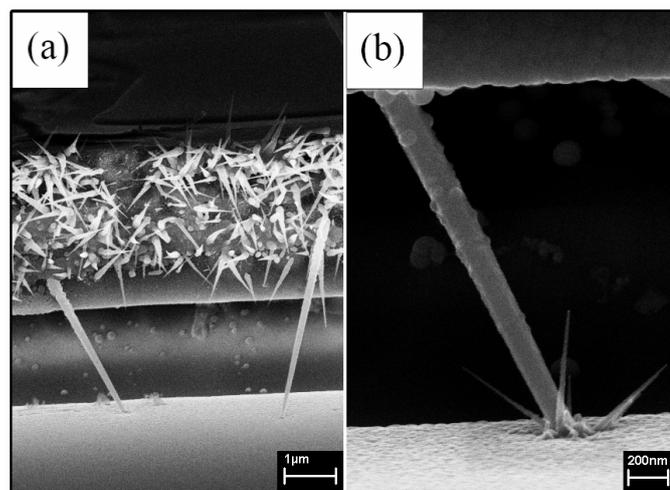


Abbildung 27: REM-Aufnahmen der Germanium-Nanowires welche auf Goldkolloiden, die mittels Dielektrophorese angeordneten wurden, gewachsen sind. Das Wachstum wurde für die Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von $340\ ^\circ\text{C}$ und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Im Teilbild (a) ist eine Übersichtsaufnahme der Germanium-Nanowires dargestellt. Teilbild (b) zeigt einen einzelnen gewachsenen Nanowire, der bis zur unteren Siliziumschicht durchgewachsen ist und sogar einen elektrischen Kontakt zwischen den beiden Siliziumschichten eines SOI Wafers bildet.

Die Ansammlung von Goldkolloiden an Stellen hoher elektrischer Feldstärken kennzeichnet die Dielektrophorese. Das Teilbild (a) zeigt genau diesen Sachverhalt. Der Großteil der gewachsenen Kolloide befindet sich an der oberen Siliziumschicht, welche eine Dicke von ungefähr $2\ \mu\text{m}$ aufweist. Im Gegensatz zur großen Fläche der unteren Siliziumschicht herrscht an der oberen Kante eine weitaus höhere elektrische Feldstärke, wodurch die Nanopartikel vorzugsweise zur oberen Elektrode wandern.

3.6 Hierarchisches Wachstum von Nanowires

Die Herstellung von axialen, hierarchischen Strukturen sollte den Abschluss der Wachstumsuntersuchungen innerhalb dieser Diplomarbeit bilden. Das Wachstum kann innerhalb eines Prozesses oder durch weiter wachsen von bestehenden Proben in einem zweiten Prozessschritt durchgeführt werden. Während beim einstufigen Prozess das Precursorgas während des Wachstums umgeschaltet wird, besteht beim zweistufigen Prozess die Möglichkeit eine neue Katalysatorschicht aufzubringen, und so das weitere Wachstum zu beeinflussen.

Zwei axiale Schichtzusammensetzungen, welche in den anschließenden Unterkapiteln behandelt werden, sind gewachsen worden:

- Silizium auf Germanium
- Germanium auf Germanium

3.6.1 Silizium auf Germanium

Das Wachstum von Germanium-Silizium Heterostrukturen wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Bei den ersten Versuchen wurde der Ofen nach dem Wachstum der Germanium-Nanowires ohne einen dazwischen liegenden Abkühlvorgang auf die Wachstumstemperatur der Silizium-Nanowire-Synthese aufgeheizt. Bereits vor dem Aufheizen wurde das Wachstumsgas von German auf Silan umgeschaltet. Innerhalb dieser Diplomarbeit wird in diesem Fall von einem einstufigen Wachstumsprozess gesprochen. Bei den weiteren Wachstumsversuchen

wurden die Proben vor der Synthese der Silizium-Nanowires aus dem Wachstumsofen entfernt und erst zu einem späteren Zeitpunkt weiter gewachsen, was einem zweistufigen Prozess entspricht.

Die Reinigung der Silizium (111) Wafer erfolgte wie im Kapitel 3.3.1 beschrieben. Der Katalysator wurde ganzflächig mit einer Dicke von 1,6 nm aufgesputtert. Das zehninütige Wachstum der Germanium-Nanowires wurde bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Anschließend wurde das Precursorgas von German auf Silan umgeschaltet und der Ofen auf die entsprechende Wachstumstemperatur aufgeheizt. Das Wachstum von Silizium-Nanowires wurde bei einem Druck von 3 mbar und einer Temperatur von 600 °C beziehungsweise 550 °C durchgeführt.

In Abbildung 28 sind die REM-Aufnahmen der beiden Versuche dargestellt. Die Strukturen unterscheiden sich nur durch die Wachstumstemperatur des Siliziumteils. Die REM-Aufnahmen zeigen in beiden Fällen die identisch gewachsenen Germanium-Nanowires, welche konisch und nicht epitaktisch gewachsen sind.

Bei einer Wachstumstemperatur von 550 °C sind nur vereinzelt kleine Silizium-Nanowires weiter gewachsen. Eine mögliche Erklärung für das schlechte Wachstum liegt im flüssigen Legierungstropfen, welcher nach dem Umschalten des Precursors mit Germanium gesättigt ist. Diese Übersättigung muss zuerst abgebaut, beziehungsweise der Legierungstropfen erst mit Silizium gesättigt werden.

Die Wachstumstemperatur im Teilbild (b) wurde anscheinend zu hoch gewählt. Kein Silizium-Nanowire-Wachstum hat stattgefunden. Stattdessen kam es zur Ausbildung von wolkenartigen Strukturen an den Spitzen der bereits gewachsenen Germanium-Nanowires.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse wurde an bereits bestehenden Germanium-Nanowire Proben versucht, Silizium-Wires in einem neuen längeren Prozessschritt zu wachsen. Die Germanium-Nanowires wurden unter gleichen Bedingungen synthetisiert wie in den vorigen einstufigen Versuchen. Da die Germanium-Nanowires vor dem Wachstum der Silizium-Nanowires vollständig abgekühlt wurden, ist das überschüssige Germanium aus dem flüssigen Legierungstropfen an der Unterseite auskristallisiert, wodurch die Konzentration sinkt.

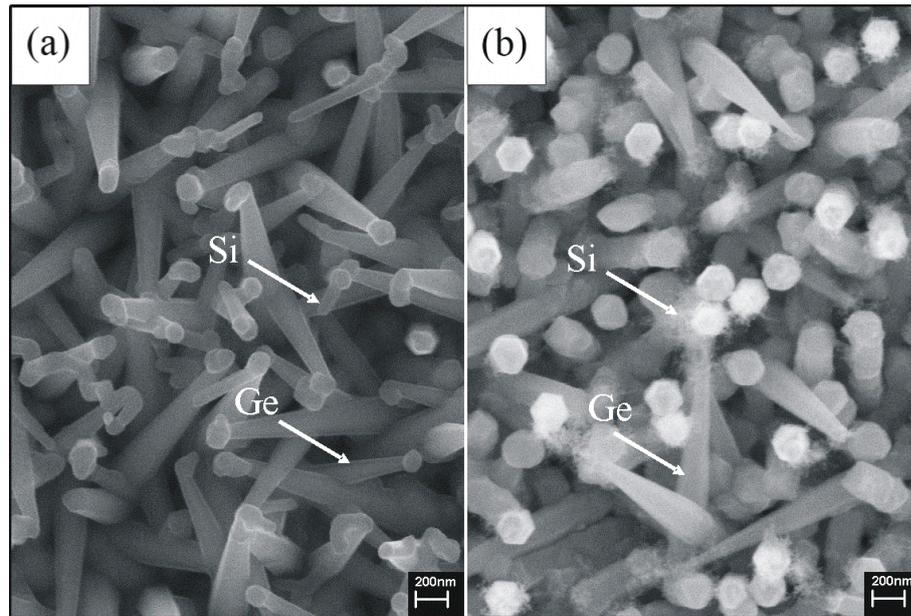


Abbildung 28: REM- Abbildungen der Wachstumsergebnisse eines einstufigen Nanowire- Wachstumsprozesses, bei dem das Precursorgas nach dem zehnmütigen Germanium- Nanowire- Wachstum bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gasdruck von 50 mbar, während des Wachstumsprozesses umgeschaltet wurde. Das anschließende vierzigminütige Wachstum mit Silan erfolgte im Teilbild (a) bei einer Temperatur von 550 °C und im Teilbild (b) bei 600 °C. Die Pfeile in den Teilbildern markieren den gewachsenen Siliziumteil.

Die Germaniumkonzentration beim zweiten Wachstumsprozess ist daher sicher kleiner als beim einstufigen Prozess, wo der gesamte Legierungstropfen mit Germanium übersättigt ist. In Kombination mit der längeren Wachstumsdauer zeigte sich bei einer Temperatur von 500 °C und einem Druck von 3 mbar ein deutlich verbessertes Wachstum der Silizium- Nanowires (siehe Abbildung 29). Im Teilbild (a) ist die Übersichtsaufnahme und im Teilbild (b) die Detaildarstellung zu sehen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des einstufigen Wachstumsprozesses sind eine größere Anzahl Germanium- Nanowires weitergewachsen. Der Durchmesser der Silizium- Nanowires stimmt mit dem Durchmesser der flüssigen Legierungstropfen überein. Die Wires sind leicht konisch und weisen zum Teil Knicke auf.

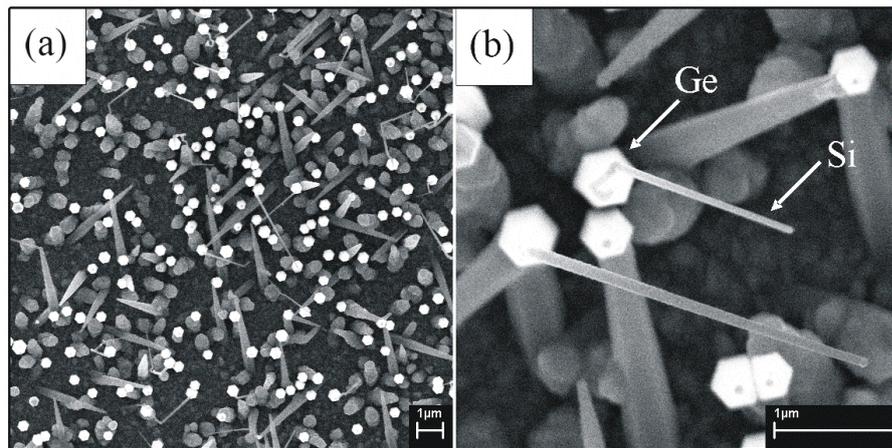


Abbildung 29: REM - Abbildungen der Wachstumsergebnisse eines zweistufigen Nanowire-Wachstumsprozesses, bei dem die bereits bestehende Germanium-Nanowire Probe 100 Minuten bei einer Temperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 3 mbar mit Silan weiter gewachsen wurde. Das zehnmütigen Germanium-Nanowire-Wachstum wurde bei einer Temperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt.

3.6.2 Germanium auf Germanium

Beim Wachstum von hierarchischen Germanium-Nanowire-Strukturen wurde ein zweistufiger Wachstumsprozess verwendet. Die Untersuchungen wurden sowohl mit Goldkolloiden als auch mit einem ganzflächig aufgebracht Katalysator durchgeführt. Eventuell vorhandene Wachstumsunterschiede durch die Aufbringung einer zweiten Katalysatorschicht zwischen den beiden Wachstumsprozessen sollten untersucht werden.

Die Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigt den Einfluss der Wachstumstemperatur des zweiten Prozessschrittes. Als Katalysator sind in beiden Abbildungen Goldkolloide mit einem Durchmesser von 80 nm verwendet worden. Der zwanzigminütige erste Wachstumsschritt wurde bei einer Temperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Vor dem zweiten Wachstumsbeginn wurde die native Oxidschicht durch gepufferte Flusssäure entfernt.

Die Ergebnisse nach dem fünfzehnminütigen Wachstum bei einer Temperatur von $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 30 mbar sind in Abbildung 30 im Teilbild (a) als Übersichtsbild und im Teilbild (b) als Großaufnahme dargestellt. Die sechseckige Struktur der im ersten Prozessschritt heteroepitaktisch gewachsenen Germanium-Nanowires mit den (1,1,2) Facetten sind erkennbar und durch den zweiten Schritt nicht verändert worden. Als Wachstumskeime für den zweiten

Prozessschritt konnten die Legierungstropfen an der Spitze der Nanowires identifiziert werden. Die gewachsenen Wires sind leicht konisch und nicht epitaktisch gewachsen. Außerdem ist der Durchmesser und dementsprechend die Länge um einiges kleiner als jene Nanowires aus dem ersten Wachstumsschritt.

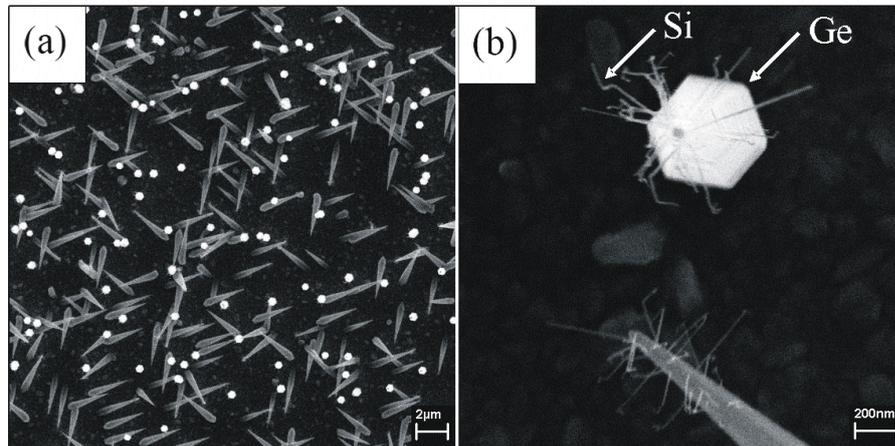


Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Ergebnisse eines zweistufigen Nanowire-Wachstumsprozesses. Das erste zwanzigminütige Wachstum erfolgte einheitlich bei einer Temperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 50 mbar. Als Wachstumskeime wurden Goldkolloide mit einem Durchmesser von 80 nm verwendet. Nach einer Verweildauer von mehreren Tagen wurde der zweite fünfzehnminütige Germanium-Nanowire-Wachstumsprozess der Probe durchgeführt. Teilbild (a) als Übersicht und (b) als Detaildarstellung repräsentieren die Ergebnisse des zweiten Wachstumsschritts, welcher bei einer Temperatur von $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 30 mbar durchgeführt wurde.

Die Ursache der kleinen Durchmesser könnte der nicht vollständig flüssige Legierungstropfen sein, aber auch ein Wachstum basierend auf dem VSS - Prinzip ist nicht vollständig auszuschließen. Wie aus der Theorie bekannt, existiert unter der eutektischen Temperatur kein stabiler Germanium - Gold Mischkristall (siehe Kapitel 2.3). Der flüssige Tropfen teilt sich beim Abkühlen in einzelne Kristallite, welche entweder aus Germanium oder Gold bestehen. Beim zweiten Wachstumsschritt reicht die Temperatur von $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerade aus, um an den Korngrenzen zwischen den einzelnen Germanium und Gold - Kristalliten eine flüssige Legierung zu bilden. Diese Vermutung kann durch das Teilbild (b) bestätigt werden. Vereinzelt dienen auch kleine Goldpartikel auf der Oberfläche des im ersten Prozessschritt gewachsenen Germanium - Nanowire als Wachstumskeime für den zweiten Schritt.

Um sicherzustellen, dass die Legierungstropfen an der Spitze der Nanowires verflüssigt werden, wird jetzt das zweite Wachstum bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gasdruck von 50 mbar durchgeführt. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 31 in dem Teilbild (a) als Übersicht, in (b) als Großaufnahme und im Teilbild (c) als Seitenansicht ersichtlich.

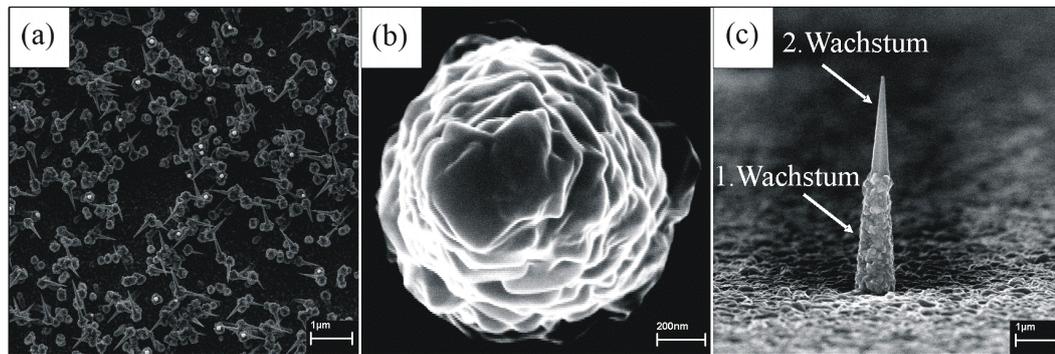


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Ergebnisse eines zweistufigen Nanowire-Wachstumsprozesses. Das erste zwanzigminütige Wachstum erfolgte einheitlich bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gasdruck von 50 mbar. Als Wachstumskeime wurden Goldkolloide mit einem Durchmesser von 80 nm verwendet. Nach einer Verweildauer von mehreren Tagen wurde der zweite fünfzehnminütige Germanium-Nanowire-Wachstumsprozess der Probe bei einer Temperatur von 340 °C und einem Druck von 30 mbar durchgeführt. Teilbild (a) als Übersicht und (b) als Detaildarstellung repräsentieren die Ergebnisse des zweiten Wachstumsschritts, welcher bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 50 mbar durchgeführt wurde. Das Teilbild (c) zeigt die Seitenansicht eines einzelnen Nanowires.

Fast alle Nanowires konnten im zweiten Prozessschritt ihr Wachstum fortsetzen, sie sind konisch, sechseckig und epitaktisch gewachsen. Die vorher beschriebene Hypothese des flüssigen Legierungstropfens scheint damit bestätigt. Einziges Problem bei dieser hohen Wachstumstemperatur ist die Germanium-Abscheidung an der Oberfläche der bereits bestehenden Nanowires, wodurch die Rauigkeit erklärt werden kann.

Im nächsten Schritt wurde auf einer bestehenden Germanium-Nanowire Kolloidprobe eine ungefähr 1,6 nm dicke Katalysatorschicht vor dem zweiten Wachstumsprozess aufgesputtert. Der Aufbau von hierarchischen Nanowire-Strukturen auf die bereits bestehenden Nanowires wäre interessant für vielfältige Anwendungen. Insbesondere die dadurch entstehende große Oberfläche könnte für Sensoren genutzt werden.

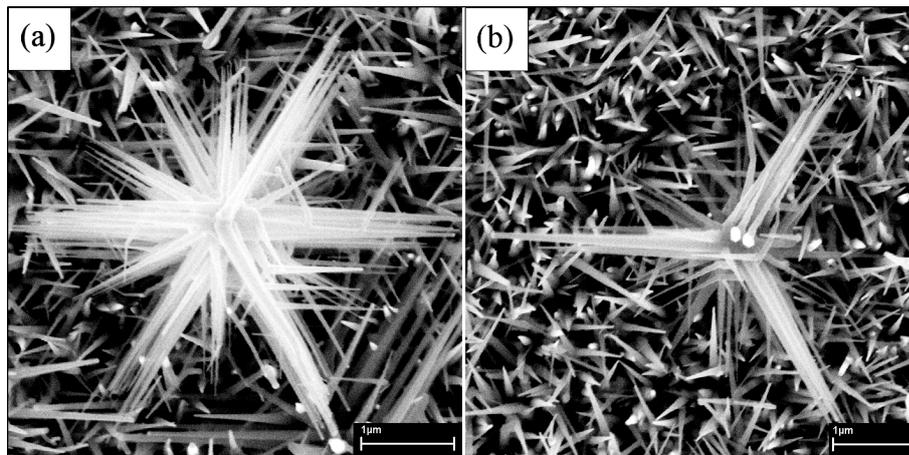


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Ergebnisse eines zweistufigen Nanowire-Wachstumsprozesses, wobei zwischen den zwei Abläufen eine ungefähr 1,6 nm dicke Goldschicht aufgesputtert wurde. Das erste zwanzigminütige Wachstum mit Goldkolloiden als Wachstumskeime erfolgte bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gasdruck von 50 mbar. Nach einer Verweildauer von drei Tagen wurde der zweite fünfzehnminütige Germanium-Nanowire-Wachstumsprozess der Probe bei einer Temperatur von 340 °C und einem Druck von 50 mbar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den beiden Teilbildern (a) und (b) dargestellt.

Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse des fünfzehnminütigen Wachstumsprozesses. Alle bestehenden Germanium-Nanowires sind im zweiten Prozessschritt konisch weiter gewachsen. Zwei unterschiedliche Strukturen konnten beobachtet werden. Im Teilbild (a) ist eine sternförmige Struktur, mit den unterschiedlichsten Wachstumsrichtungen dargestellt, während im Teilbild (b) das epitaktische Wachstum entlang der vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen erkannt werden kann. Aufgrund der ganzflächigen Katalysatoraufbringung ist das gesamte Substrat mit Nanowires bedeckt.

Durch den Sputterprozess sind demnach nicht nur die Spitzen, sondern auch die Seitenflächen mit Gold überzogen worden. Ein weiterer Grund für das seitliche Wachstum könnte die Diffusion des gesputterten Golds von der Spitze an die Seiten des Nanowire sein. Auch wäre das seitliche Wachstum an der Oberfläche der Nanowires erklärbar.

3.7 Oxidation von Germanium - Nanowires

In diesem Abschnitt wird die Oxidation von Germanium - Nanowires insbesondere im Hinblick auf die Herstellung ultradünner Nanowires durch Oxidation und Abspülen untersucht werden, wobei die thermische Oxidation unter einer Sauerstoffatmosphäre im RTA Ofen erfolgt. Das Ziel war die Wasserlöslichkeit des auf den Nanowires befindlichen Germaniumdioxids GeO_2 nachzuweisen und Durchmesservariationen durchzuführen.

Um die Veränderungen hinsichtlich der Abmessungen der Nanowires beobachten zu können mussten einzelne Nanowires ausgesucht und nach jedem Prozessschritt neu vermessen werden. Die gewachsenen Kolloidproben eigneten sich aufgrund der geringeren Dichte der Nanowires besser als jene Proben mit dem ganzflächig aufgesputterten Katalysatormaterial.

3.7.1 Der Oxidationsprozess

Nach der Auswahl geeigneter Proben wurden einzelne Nanowires im REM identifiziert und vermessen. Anschließend wurde der Oxidationsprozess unter einer Sauerstoffatmosphäre im Rapid Thermal Annealing (RTA) Ofen durchgeführt. Nach einem dreiminütigen Spülvorgang, bei dem abwechselnd Sauerstoff eingelassen und anschließend wieder ausgepumpt wurde, konnte mit der eigentlichen Oxidation begonnen werden. Die Proben wurden auf die Oxidationstemperatur von 550°C bzw. 600°C aufgeheizt und für die Dauer von zwei Minuten unter 100 sccm Sauerstoff oxidiert. Durch die schrittweise Reduktion der Aufheizrate konnte ein Temperaturüberschwingen verhindert werden. Nach der Durchmesserkontrolle im REM erfolgte die Entfernung der Oxidschicht durch Spülen mit Wasser. Der Spülvorgang wurde zwei Minuten in einem geschwenkten Glasbehälter durchgeführt. Anschließend erfolgte die dritte und letzte Vermessung im REM. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 33 abgebildet.

Der erste Oxidationsversuch wurde mit einer ganzflächig mit Gold gesputterten Silizium (111) Probe durchgeführt. Die Abbildung 33 zeigt, diese für die Dauer von fünfzehn Minuten mit 400°C und einem Druck von 30 mbar gewachsene Germanium - Nanowire Probe, im Teilbild (a) vor der Oxidation, in (b) nach der Oxidation mit einer Temperatur von 600°C und einer Oxidationsdauer von 2 Minuten und im Teilbild (c) nach der zweiminütigen Entfernung des Oxids in

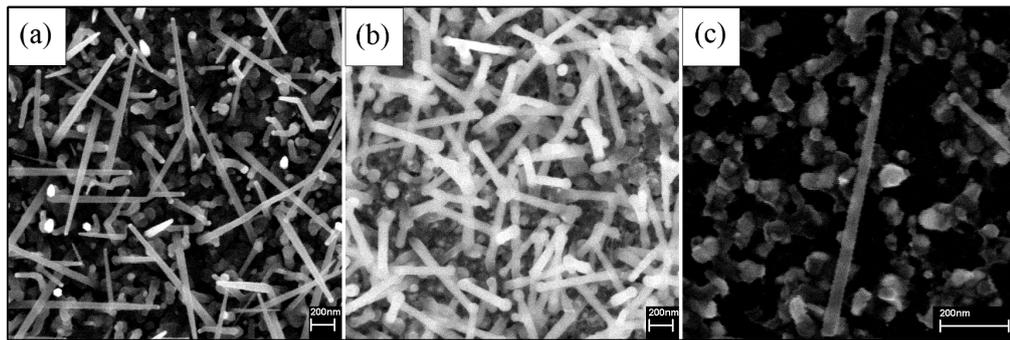


Abbildung 33: Erster Oxidationsversuch mit Germanium-Nanowires auf einer Silizium (111) Probe. Im Teilbild (a) ist ein Übersichtsbild von der mit 340°C und einem Druck von 30 mbar für die Dauer von fünfzehn Minuten gewachsene Probe dargestellt. Das mittlere Bild dokumentiert die Durchmesserergrößerung nach der Oxidation bei einer Oxidationstemperatur von 600°C und einer Oxidationsdauer von 2 Minuten. Rechts ist ein einzelner Germanium-Nanowire nach Entfernung des Oxids dargestellt. Klar erkennbar sind die Goldtropfen an den Spitzen der Nanowires.

einem geschwenkten Glasbehälter. Die im linken Teilbild dargestellten Nanowires haben eine Länge von ungefähr $1\mu\text{m}$ bis $1,5\mu\text{m}$, sind konisch und nicht epitaktisch gewachsen. Durch die Umwandlung des Germaniums in Germaniumdioxid findet eine Durchmesserergrößerung statt. Das Teilbild (c) zeigt einen einzelnen Nanowire nach der Oxidentfernung. Besonders auffallend ist die kontinuierliche Durchmesserreduktion bis kurz vor die Nanowirespitze, welche wenige Nanometer vor dem Goldtropfen endet. Anschließend erfolgt der Übergang zum Goldtropfen, der während des gesamten Oxidationsprozesses seinen Durchmesser beibehält. Aufgrund dieses Überganges konnte die Wasserlöslichkeit des Germaniumdioxids innerhalb dieser Diplomarbeit bestätigt werden. Die Goldspitzen als Kennzeichen des VLS-Wachstumsprozesses sind in allen drei Teilbildern erkennbar.

Da aufgrund des oben beschriebenen Versuchs die Wasserlöslichkeit prinzipiell nachgewiesen werden konnte, war der nächste Schritt die Vermessung einzelner Nanowires an bestimmten Positionen auf dem Siliziumsubstrat. Ausgewählt wurden Kolloidproben mit konischen, epitaktisch gewachsenen Nanowires.

Die Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse der drei Prozessschritte, im Teilbild (a) gleich nach dem Wachstum, in (b) nach der zweiminütigen Oxidation bei einer Temperatur von 600°C und in Teilbild (c) nach Entfernung des wasserlöslichen Oxids.

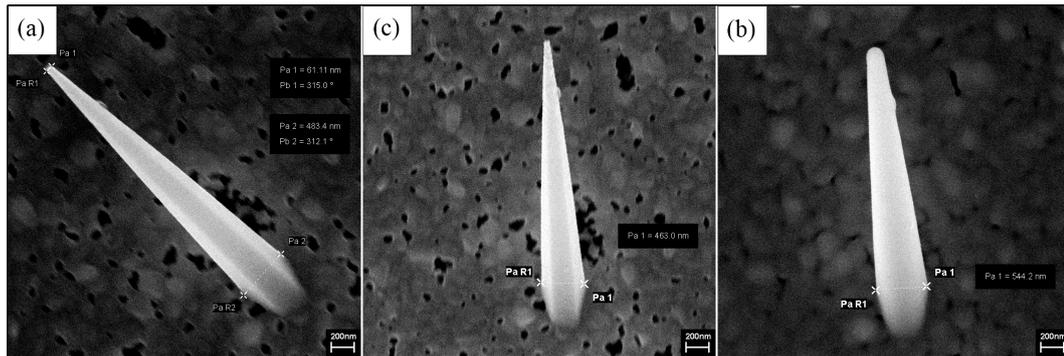


Abbildung 34: REM- Aufnahmen des Durchmesserungsverlaufs eines Germanium- Nanowires während des Oxidationsprozesses. Das Wachstum wurde bei der Temperatur von 400 °C und einem Druck von 75 mbar für die Dauer von fünfzehn Minuten durchgeführt. Das Teilbild (a) zeigt den Nanowire nach dem Wachstumsvorgang mit einem Durchmesser von 483 nm an der Basis und 61 nm an der Spitze des Nanowire. Das rechte Bild dokumentiert die Durchmesservergrößerung nach der zweiminütigen Oxidation mit einer Oxidationstemperatur von 600 °C. Der Durchmesser an der Basis beträgt 544 nm, jener an der Spitze des Nanowire 176 nm. Unten dargestellt ist der gleiche Nanowire nach der Entfernung des Oxids. Der Durchmesser verringert sich kontinuierlich von 463 nm an der Basis bis 63 nm an der Spitze.

An der Spitze des Nanowire kann keine Durchmesserverringering festgestellt werden. Die Ursache liegt auch hier am Goldtropfen, welcher durch den Oxidationsprozess in seiner Größe nicht verändert wird. Im linken als auch im rechten Teilbild ist die sechseckige Form der gewachsenen Germanium- Nanowires ersichtlich. In der Länge konnte kein Unterschied festgestellt werden. Der Durchmesser an der Basis des Nanowire erhöht sich von 483 nm im Teilbild (a) bis auf 544 nm nach der Oxidation im Teilbild (b) und verringert sich durch die Oxidentfernung auf 463 nm im Teilbild (c), was einer effektiven Verringerung um 20 nm entspricht.

Weitere Versuche mit den gleichen Oxidationsparametern lieferten ähnliche Ergebnisse. Probleme traten insbesondere bei Nanowires mit geringeren Durchmessern auf, da diese im letzten Drittel vor der Spitze zum Teil deformiert, zum Teil komplett abgebrochen wurden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde am Institut für Festkörperelektronik das Wachstum von Germanium Nanowires mit einem Heißwand-LP-CVD Ofensystem mit German (GeH_4) als Precursor durchgeführt.

Im *Kapitel 1* wurde die Problematik der Miniaturisierung von integrierten Schaltungen kurz betrachtet. Neben einer kurzen historischen Entwicklung wird vor allem auf einen möglichen Ausweg, mit Hilfe der Nanowire-Technologie dieser Problematik zu entgehen, hingewiesen. Die damit realisierbaren Bauelemente und die möglichen neuen Anwendungen werden im Anschluss zusammengefasst.

Das *Kapitel 2* dient zur Einführung in die Theorie des Nanowire-Wachstums. Zu Beginn wird der Halbleiter Germanium mit seinen wesentlichen Eigenschaften betrachtet. Die Erklärung des VLS- sowie des VSS-Wachstumsmechanismus wird durchgeführt. Ein wichtiger Effekt der kleinen Abmessungen ist der im nächsten Unterkapitel besprochene Gibbs-Thomson Effekt. Das Wachstum unterhalb der eutektischen Temperatur, das heteroepitaktische Wachstum sowie die Ausbildung konischer Nanowires werden im Teil der Wachstumseffekte genauer betrachtet. Der Abschluss der theoretischen Grundlagen bildet das Wachstum von Heterostrukturen. Die Oxidation von Germanium wird innerhalb des Oxidationsmodells von Deal und Grove beschrieben. Im Anschluss wird das binäre System Gold-Germanium mit seiner niedrigen eutektischen Temperatur dargestellt.

Der Hauptteil der Diplomarbeit umfasst alle durchgeführten experimentellen Untersuchungen zum Germanium Nanowire Wachstum. Zum Beginn wird der Versuchsaufbau sowie der Versuchsablauf beschrieben. Ein für das spätere Wachstum sehr wichtiger Schritt ist die Probenpräparation, welche die Probenreinigung und die Aufbringung des Katalysators beinhaltet. Anschließend erfolgen die Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus, wobei der Einfluss der Wachstumsparameter diskutiert wird. Die Auswirkung von unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken und der Einfluss der Substratorientierung werden betrachtet. Ein wesentlicher Punkt ist die Abhängigkeit des Wachstums von der Reinigungsprozedur. Die Verwendung von Goldkolloiden als Katalysator wird im Detail betrachtet. Ein weiteres Unterkapitel beschäftigt sich mit der gezielten Positionierung des Katalysators, einerseits mittels Elektronenstrahlolithographie und andererseits mittels Dielektrophorese. Das hierarchische Wachstum von Silizium-Nanowires auf Germanium-Nanowires sowie von Germanium-Nanowires

auf Germanium - Nanowires wird ebenfalls untersucht. Den Abschluss bilden die durchgeführten Oxidationsversuche mit der Durchmesserreduktion einzelner Germanium - Nanowires.

In den hier zusammengefassten Ergebnissen konnte durch die gezielte Wahl der Wachstumsparameter eine hohe Anzahl an epitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires erreicht werden. Neben dem eigentlichen Wachstumsprozess konnte die Probenreinigung als hauptverantwortlich für ein zufrieden stellendes Ergebnis ausgemacht werden. Als Hauptwachstumsrichtungen treten unabhängig von der Substratwahl die vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen auf. Die Positionierung des Katalysators mittels Elektronenstrahlolithographie konnte prinzipiell erfolgreich gezeigt werden, wenngleich die gewachsenen Ergebnisse hinsichtlich Epitaxie nicht zufrieden stellend ausfielen. Ein höherer Grad an epitaktisch gewachsenen Germanium - Nanowires konnte durch die Positionierung von Goldkolloiden mittels Dielektrophorese gezeigt werden. Die Experimente zur Durchmesservariation belegten eindeutig die Wasserlöslichkeit des Germaniumdioxids.

Das Hauptaugenmerk muss aus meiner Sicht in der gezielten Positionierung von einzelnen Nanowires liegen. Dabei erscheint die Positionierung mittels Dielektrophorese als ernstzunehmende Alternative zur Elektronenstrahlolithographie. Versuche mit unterschiedlichen Elektrodendesigns um die Goldkolloide möglichst präzise zu positionieren, sind notwendig.

Neben der Positionierung sind die Kontrolle der geometrischen Abmessungen sowie die zuverlässige Vorhersage der Wachstumsrichtung weitere Punkte die es zu untersuchen gilt. Dabei ist das Wachstum mit Kolloiden die einfachste Möglichkeit den Durchmesser exakt vorzugeben. Die Kontrolle der Wachstumsrichtung wird aus meiner Sicht durch das Vorhandensein einer nativen Oxidschicht maßgeblich beeinflusst. Weitere Untersuchungen mittels TEM könnten dies bestätigen.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Nanowires ist ein weiterer interessanter Punkt der für die Erzeugung von Sensoren sowie Bauelementen von entscheidender Bedeutung ist.

5 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, (65):8, 1965.
- [2] R.S. Wagner and W.C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey*, 4(5), 1964.
- [3] R. C. Cammarata H. D. Park, S. M. Prokes. Growth of epitaxial inas nanowires in a simple closed system. *Applied Physics Letters*, 2005.
- [4] Jianfang Wang Xiangfeng Duan and Charles M. Lieber. Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires. *Applied Physics Letters*, 76(9), 2000.
- [5] M. Mattila. Self assembled indium phosphide nanowires, 2007. Helsinki University of Technology.
- [6] C. M. Lieber and Z. L. Wang. Functional nanowires. *MRS Bulletin*, 32, 2007.
- [7] Y. Cui Y. Huang, X. Duan and C. M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294(5545):1313–1317, 2001.
- [8] B. Cooper B. Krishnamachari, J. McLean and J. Sethna. Nanowire applications and production methods. *Nano news from semi*, 2007.
- [9] J. B. Baxter and E. S. Aydila. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, (86), 2005.
- [10] J. C. Johnson R. Saykally M. Law, L. E. Greene and P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4, 2005.
- [11] Y. Li C. Wen F. Qian, S. Gradecak and C. M. Lieber. Core multishell nanowire heterostructures as multicolor, high efficiency light emitting diodes. *Nano Letters*, 5(11):2287–2291, 2005.
- [12] Y. Li H. Park S. Gradecak, F. Qian and C. M. Lieber. Gan nanowire lasers with low lasing thresholds. *Applied Physics Letters*, 89, 2005.
- [13] C. J. Barrelet R. Agarwal and C. M. Lieber. Lasing in single cadmium sulfide nanowire optical cavities. *Nano Letters*, 5(5):917–920, 2005.

- [14] A. I. Persson H. Pettersson, J. Trägårdh and L. Samuelson. Infrared photo-detectors in heterostructure nanowires. *Nano Letters*, 6(2):229–232, 2006.
- [15] J. A. Ott E. Tutuc, J. O. Chu and S. Guha. Doping of germanium nanowires grown in presence of ph_3 . *Applied Physics Letters*, 89, 2006.
- [16] S. Guha E. Tutoc and J.O. Chu. Morphology of germanium nanowires grown in presence of b_2h_6 . *Applied Physics Letters*, 88, 2006.
- [17] M. C. Reuter E.Tutuc, J. Appenzeller and S. Guha. Realization of a linear germanium nanowire p-n junction. *Nano Letters*, 6(9):2070–2074, 2006.
- [18] D. Wang W. U. Wang Y. Cui, Z. Zhong and C. M. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 3(2):149–152, 1953.
- [19] M. S. Gudiksen A. B. Greytak, L. J. Lauhon and C. M. Lieber. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 84(21), 2004.
- [20] R. Tu L. Zhang and H. Dai. Parallel core-shell-metal-dielectric-semiconductor germanium nanowires for high-current surround-gate field-effect transistors. *Nano Letters*, 69(12):2785–2789, 2006.
- [21] E.E. Haller. Germanium: From its discovery to sige devices. *Materials science in semiconductor processing*, (9):408–422, 2006.
- [22] M. Shur M. Levinshtein, S. Rumyantsev. *Semiconductor Parameters*. World Scientific, Stuttgart, 1 edition, 1996.
- [23] R. Gonzalez and R. Woods. *Digital image processing*. Addison - Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1992.
- [24] H. Ilbach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag GmbH, 2002.
- [25] M.B. Prince. Drift mobilities in semiconductors. i. germanium. *Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey*, 92(3), 1953.
- [26] A. Strohm. Diffusion von gold in germanium, 1999. Max-Planck-Institut für Metallforschung.
- [27] J. Bardeen and W. H. Brattain. The transistor, a semi-conductor triode. *Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey*, 1948.
- [28] F. Cardarelli. *Material Handbook A Concise Desktop Reference*. Springer Verlag London Limited, 2000.

- [29] E.A. Lewis and E.A. Irene. Models for the oxidation of silicon. *Journal of Vacuum Science Technologie A*, 3(4), 1986.
- [30] B.E. Deal and A.S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12), 1965.
- [31] Lti Uni Karlsruhe. Technologie der halbleiterfertigung. http://www.lti.uni-karlsruhe.de/rd_download/FE_Skript_Kapitel4_8.pdf, zuletzt besucht am 12.09.2007.
- [32] W.D. Nix und K.C. Saraswat D.B. Kao, J.P. McVittie. Two dimensional thermal oxidation of silicon-ii. modeling stress in wet oxides. *IEEE Transistor Electron Devices*, (1):25–37, 1988.
- [33] Y. Limoge J. Dalla Torre, J.L. Bocquet, E. Adam J.P. Crocombette, and G. Martin. Study of self limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 2002.
- [34] Y.Z. Hu Y. Wang and E.A. Irene. Electron cyclotron resonance plasma and thermal oxidation mechanism of germanium. *Journal of Vacuum Science Technologie A*, 4(12):408–422, 1994.
- [35] S. Rivillon, F. Amy Y. J. Chabal, and A. Kahn. Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation. *Applied Physics Letetrs*, 87, 2005.
- [36] T. Hanrath and B. A. Korgel. Chemical surface passivation of ge nanowires. *Journal of American Chemical Society*, 126(47), 2004.
- [37] J.C. Phillips. Metastable phase of geox. *Physical Review B*, 9(6), 1974.
- [38] K. Röver. Herstellung und charakterisierung dünner gatedielektrika auf germanium, 2003. Universität Hannover.
- [39] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*, volume 1. American Society for Metals, 1986.
- [40] M. Zacharias und P. Werner. Nanodrähte. *Physik Journal*, 4(5), 2005.
- [41] C. Ronning und D. Schwen. Nanodrähte, nanosägen, nanospiralen. *Physik Journal*, (37), 2006.
- [42] F. M. Kolb. Wachstum und charaktersisierung von siliziumnanodrähten, 2005. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

- [43] S. Senz Y. Wang, V. Schmidt and U. Gösele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Technologie*, pages 186–189, 2006.
- [44] M. W. Larsson A. I. Persson, B. J. Ohlsson S. Stenström, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for gaas nanowire growth. *Nature Technologie*, 3(10):677–681, 2004.
- [45] W.C. Dunlap. Electrical properties of gold germanium alloys. *Letters to the editor*, page 1282, 1953.
- [46] A.M. Morales and C.M.Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279(5348):208–211, 1998.
- [47] M. C. Reuter S. Kodambaka, J. Tersoff and F. M. Ross. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science*, 316, 2007.
- [48] B. Cooper B. Krishnamachari, J. McLean and J. Sethna. Gibbs-thomson formula for small island sizes: Corrections for high vapor densities. *Physical Review B*, 54(12), 1996.
- [49] P. Bunzel. Phasengleichgewicht in nanoskaligen binären legierungspartikeln, 2004. Universität des Saarlandes.
- [50] J. Nordiek. Schmelzen von clustern: Ein beispiel für die statistische thermodynamik kleiner systeme, 1999. Albert-Ludwigs-Universität.
- [51] Fachinfomationszentrum Chemie Berlin. Phasen und grenzflächen. http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_10/pc_10_01/pc_10_01_01.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc_10/pc_10_01/pc_10_01_03.vscml.html, zuletzt besucht am 12.09.2007.
- [52] V. Schmidt und U. Gösele. How nanowires growth. *Material Science*, 361, 2007.
- [53] M. C. Reuter S. Kodambaka, J. Tersoff and F. M. Ross. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of si nanowires. *Physical Review Letters*, 96, 2006.
- [54] H. Beneking. *Halbleiter Technologie*. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [55] H. Jagannathan, Y. Nishi M. Deal, C. Chidsey J. Woodruff, and P. C. McIntyre. Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates. *Journal of Applied Physics*, (100), 2006.

- [56] D. Wang and H. Dai. Low-temperature synthesis of single-crystal germanium nanowires by chemical vapor deposition. *Wiley-VCH Verlag*, 41(24):4783–2002.
- [57] S. Senz V. Schmidt and U. Gösele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Letter*, 5(5):931–935, 2005.
- [58] X. Lie T.I. Kamins and R. Stanley Williams. Growth and structure of chemically vapor deposited ge nanowires on si substrates. *Nano Letters*, 4(3):503–506, 2003.
- [59] K.S. Coleman K. Das, A.K. Chakraborty and S.k. Ray. Temperature dependent shape transformation of ge nanostructures by the vapor liquid solid method. *Journal of Applied Physics*, (101), 2007.
- [60] D. Wang and H. Dai. Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices. *Applied Physics A*, 2006.
- [61] J. Taraci J. W. Dailey and T. Clement. Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(12):7556–7567, 2004.
- [62] M. S. Gudiksen L. J. Lauhon and C. M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures. *The Royal Society*, (362):1247–1260, 2004.
- [63] M. C. Reuter K. Deppert L. Samuelson W. Seifert L. R. Wallenberg K. A. Dick, S. Kodambaka and F. M. Ross. The morphology of axial and branched nanowire heterostructures. *Nano Letters*, 7(6):1817–1822, 2007.
- [64] R. Solanki C. Qi, G. Goncher and J. Jordan. Sige nanowire growth and chracterization. *Nanotechnology*, 18, 2007.
- [65] G. Gerth L. Schubert L. Sokolov N.D. Zakharov, P. Werner and U. Gösele. Growth phenomena of si and si/ge nanowires on si (1 1 1) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal growth*, page 1282, 2006.
- [66] D. P. Yang L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen and M. C. Lieber. Epitaxial core-shell and core.multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420(6911):57–61, 2002.
- [67] Microchemicals. Substratreinigung und haftvermittlung. http://www.microchemicals.com/technische_infos/substrat_reinigung_haftung_fotolack.pdf.

- [68] M-A Nicolet A. Hiraki and J.W. Mayer. Low temperature migration of silicon in thin layers of gold and platinum. *Applied Physics Letters*, 18(5), 1971.
- [69] P. R. C. Gascoyne and J. Vykoukal. Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, (23):1973–1983, 2002.
- [70] C. L. Chen X. Xioung, M. Wei and J. Mead. Directed assembly of gold nanoparticle nanowires and networks for nanodevices. *Applied Physics Letters*, 91, 2007.