



DIPLOMARBEIT

Synthese und Charakterisierung von In_2O_3 Nanowires

Ausgeführt am Institut für
Festkörperelektronik (E362)
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
O. Univ. Prof. Dr. Emmerich Bertagnoli
und
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein
als verantwortlich mitwirkendem Universitätsassistenten

durch

Florian Smecka
Mat. Nr. 0225585
Klenaugasse 5
1220 Wien

Wien, 7.9.2010

.....
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, 7.9.2010

.

Unterschrift des Studenten

Kurzfassung

Als Nanowires (NWs) bezeichnet man quasi eindimensionale, kristalline Strukturen mit einem Durchmesser von unter 100nm und einer Länge von typischerweise mehreren Mikrometern. NWs eignen sich sehr gut, um den Einfluss der Strukturgröße auf Materialeigenschaften zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von In_2O_3 -NWs und deren anschließender Charakterisierung. Der Einfluss von Temperatur, Substrat und Precursor auf das NW-Wachstum wird untersucht. Anschließend werden Morphologie und elektrische Transporteigenschaften der NWs charakterisiert.

Die Synthese erfolgt mittels des sogenannten Vapor-Liquid-Solid-(VLS)-Verfahrens. Bei diesem wird der Precursor als Gas bereitgestellt und diffundiert in den unter Synthesebedingungen flüssigen Metall-Katalysatortropfen. Durch Übersättigung des Tropfens kristallisiert Precursormaterial aus und der NW beginnt zu wachsen, wobei typischerweise für den VLS-Prozess der Katalysator an der Spitze des NWs verbleibt. Die Wachstumsversuche werden in einem 3-Zonen-Röhrenofen mit einer evakuierten Quarzglaseprouvette durchgeführt. Indium und Indiumantimonid dienen als Precursor. Als Substrate dienen Silizium- und Saphirwaferstücke und Gold wird als Katalysator verwendet.

Es kann gezeigt werden, dass das NW-Wachstum vom verwendeten Substrat und besonders von der Temperatur abhängt. Die einkristalline kubische Kristallstruktur, die Gitterkonstante mit 0,504nm und die Wachstumsrichtung in [100] werden mit Hilfe des TEMs bestimmt. Die folgenden Raman- und XRD-Messungen bestätigen eindeutig das kubische Kristallgitter der In_2O_3 -NWs.

Auf Saphir gelingt es bei einer Proben temperatur von 540°C epitaktische In_2O_3 -NWs zu synthetisieren. Kathodolumineszenzmessungen zeigen, dass die NWs durch Anregung mit dem Elektronenstrahl leuchten. Die größte Intensität der Photolumineszenz wird bei 322nm gemessen. Ein Wert, der gut mit der Energielücke von makroskopischem In_2O_3 übereinstimmt.

Um einzelne In_2O_3 -NWs elektrisch charakterisieren zu können, werden die NWs mit Elektronenstrahlolithographie, Besputtern mit Metall und abschließendem „Lift Off“ Prozess kontaktiert. Einzelne In_2O_3 -NWs werden in einen „back gated“-MOSFET integriert und vermessen. Die Sensoreigenschaften der In_2O_3 -NWs unter dem Einfluss verschiedener Atmosphären werden abschließend untersucht.

Abstract

Nanowires (NWs) are quasi one-dimensional structures with a diameter less than 100nm and a length of typically several micrometers. The structural size of NWs often has a great influence on their material properties.

This thesis describes the synthesis of In_2O_3 -NWs and the subsequent characterization thereof. In particular, the growth conditions of In_2O_3 -NWs are analyzed on different substrates and at different temperatures. Subsequently the resulting NWs are characterized using various methods.

The growth of the NWs is accomplished by the vapor-liquid-solid process. In this growth mechanism the precursor is gaseous and diffuses into a metal catalyst. Due to oversaturation the precursor crystallizes on the bottom side of the catalyst, which sets the nucleation of NW growth. The growth experiments are performed in a hot wall furnace with an evacuated quartz glass tube. In this tube the source material, In and InSb, is vaporized. The NWs grow on pieces of silicon and sapphire wafers coated with Au as catalyst.

It is found, that NW growth is dependent on the type of substrate, the temperature and the catalyst. TEM analysis of the wires shows a mostly single crystalline structure of the NW. Moreover, a lattice constant of 0.504nm and [100] as growth direction is determined. TEM, XRD and Raman measurements shows the cubic structure of the In_2O_3 -NWs.

Furthermore, epitaxially growing In_2O_3 -NWs can be synthesized on a sapphire substrate. Cathodo luminescence measurements show that the NWs emit light after excitation with an electron beam. In addition, the determined photoluminescence signal of the In_2O_3 -NWs with a maximal peak at 322nm correlates well with the band gap of macroscopic In_2O_3 .

With electron beam lithography, sputtered metal and the lift off process allow to contact single NWs. Single In_2O_3 -NWs are integrated into a back gated MOSFET and characterized. Finally, the sensor properties of In_2O_3 -NWs are measured under the influence of different atmospheres.

Danksagung

Großer Dank gilt meinem Betreuer Ass.Prof. Dr. Alois Lugstein für die vielen persönlichen Besprechungen, die umfangreiche Einführung in die Verwendung der Messgeräte und die immer prompten Antworten bei auftauchenden Fragen. Weiters bedanke ich mich bei O.Univ.Prof. Dr. Emmerich Bertagnolli für die Möglichkeit als Physiker die Diplomarbeit am Institut für Festkörperelektronik durchzuführen zu können.

Für die Durchführung der TEM-Untersuchungen danke ich Dr. Sabine Schwarz und Prof. Dr. Peter Pongratz. Weiter bedanke ich mich bei Dr. Karin Föttinger für die Unterstützung bei den Photolumineszenz Messungen.

Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe, die mir den Einstieg in die Diplomarbeit sehr erleichtert hat, mir während der Arbeit immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, und die vielen netten Gespräche über Gott und die Welt. Insbesondere Mario Mijic für die große Hilfestellung bei den Raman-Messungen, Wolfgang Molnar, Johannes Greil und Martin Hetzel für das Kontaktieren der Nanowires und die Einführung in die Verwendung des Spitzenmessplatzes.

Von ganzem Herzen möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren Unterstützung ich niemals sorgenfrei studieren hätte können. Danke für den finanziellen Rückhalt und die aufbauenden Worte - ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meiner Freundin Conny danke ich fürs geduldige Zuhören und die emotionale und seelische Unterstützung während der Diplomarbeit und Teilen des Studiums und zum Schluss noch vielen Dank an meine Freunde, die immer wieder für aufmunternde Worte und die nötige Ablenkung vom Studium und der Arbeit sorgten.

Inhalt

Kurzfassung	3
Abstract.....	4
Danksagung	5
Abkürzungsverzeichnis	8
1 Einleitung	9
2 Grundlagen	11
2.1 Halbleiter	11
2.2 Eigenschaften des Halbleiters In_2O_3	13
2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften des In_2O_3	13
2.2.2 Kristallstruktur von In_2O_3	14
2.3 Nanowires	15
2.4 Epitaxie	15
2.4.1 Homoepitaxie.....	15
2.4.2 Heteroepitaxie	16
2.5 Synthese von Nanowires	17
2.5.1 Das VLS-Verfahren	17
2.5.2 Synthese von In_2O_3 -NWs nach dem VLS-Mechanismus.....	19
2.5.3 NW-Synthese durch thermische Verdampfung.....	20
2.5.4 Methoden zur Synthese von In_2O_3 -NWs.....	20
2.6 Gitterschwingungen	22
2.7 Raman-Spektroskopie.....	23
2.7.1 Raman-Spektrum des In_2O_3	24
2.8 Lumineszenz	25
2.8.1 Photolumineszenz (PL)	25
2.8.2 Kathodolumineszenz (KL)	26
2.9 Röntgenbeugung (engl. X-Ray diffraction – XRD)	27
2.10 Der Feldeffekttransistor.....	28
2.10.1 Typen des MOSFETs.....	29
2.10.2 Charakteristische Parameter des n-Kanal-MOSFETs.....	30
2.10.3 Charakteristische Parameter eines auf NW basierten MOSFET ..	32
3 Experimentelle Durchführung.....	33
3.1 Versuchsaufbau	33
3.2 Substratvorbereitung.....	35
3.3 Durchführung der NW-Synthese	36
3.4 Vorbereiten der Probe für TEM- und Raman-Untersuchungen	36

3.4.1	Vereinzeln der Nanowires.....	36
3.4.2	Vorbereiten der Probe für Raman-Untersuchungen	36
3.4.3	Vorbereiten der Probe für TEM-Untersuchung	37
3.5	Das konfokale Raman-Mikroskop	38
3.5.1	Messablauf	39
3.6	Photolumineszenz.....	40
3.7	Kathodolumineszenz.....	41
3.8	Elektrisches Kontaktieren einzelner NWs	42
3.8.1	Ti-Au-Pad-Herstellung mittels optischer Lithographie, Aufspattern von Metall und „Lift Off“ Technik	43
3.8.2	Herstellen von Zuleitungen zu den NWs mit Hilfe der Elektronenstrahlithographie, Aufspattern von Metall und „Lift Off“ Technik	44
3.8.3	Elektrische Charakterisierung der NWs am Spitzenmessplatz	46
3.8.4	Elektrische Charakterisierung der In_2O_3 -NWs im Vakuum und bei tiefen Temperaturen.....	47
4	Ergebnisse	48
4.1	Einfluss der Syntheseparameter auf das Wachstum von In_2O_3 -NWs ...	48
4.1.1	Einfluss der Probertemperatur	48
4.1.2	Einfluss des Substrates	50
4.1.3	Einfluss des Katalysators.....	51
4.1.4	Syntheseparameter für epitaktisches Wachstum.....	53
4.2	TEM- und EDX-Analyse	56
4.3	XRD einer flächig mit In_2O_3 -NWs bewachsenen Probe.....	58
4.4	Raman-Spektrum von In_2O_3 -NW.....	59
4.5	Kathodolumineszenzuntersuchung an In_2O_3 -NWs.....	61
4.6	PL-Messungen an In_2O_3 -NWs.....	62
4.7	Elektrische Vermessung der In_2O_3 -NWs	64
4.7.1	Strom-Spannungskennlinien der einzelnen In_2O_3 -NWs.....	64
4.7.2	Elektrische Messung von In_2O_3 -NW im Vakuum	67
4.7.3	Elektrische Charakterisierung der In_2O_3 -NWs bei verschiedenen Gasatmosphären.....	68
4.7.4	Elektrische Messung bei tiefen Temperaturen.....	70
4.7.5	Integration eines In_2O_3 -NW in einen FET	72
5	Zusammenfassung.....	75
6	Anhang.....	77
6.1	Verwendete Materialien	77
6.2	Literaturverzeichnis	78

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units (deutsch: willkürliche Einheit)
BG	Back Gate
CCD	Charge-coupled Device
FET	Feldeffekttransistor
ITO	Indium tin oxide (deutsch: Indium-Zinn-Oxid)
NW	Nanowire (deutsch: Nanodraht)
KL	Kathodolumineszenz
MOSFET	metal–oxide–semiconductor field-effect transistor (deutsch: Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor)
PL	Photolumineszenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV	Ultraviolett
VLS	Vapor Liquid Solid (deutsch: gasförmig flüssig fest)
XRD	X-Ray Diffraction (deutsch: Röntgendiffraktometrie)

1 Einleitung

Im Jahr 1965 publizierte Gordon Moore einen wissenschaftlichen Artikel [1], in dem er eine Verdopplung der Bauelemente alle 2 Jahre bei integrierten elektronischen Schaltungen vorhersagte. Das nach ihm benannte Mooresche Gesetz hat bis heute Gültigkeit. Die immer weitere Verkleinerung der Strukturen, die mit Top-Down-Verfahren hergestellt werden, stößt aber immer mehr an ihre Grenze. Ein möglicher Ausweg scheint der Wechsel zu Bottom-Up-Verfahren zu sein. Halbleitende Nanowires (NWs) können in einem solchen Bottom-Up-Verfahren hergestellt werden.

Kristalline, quasi eindimensionale Strukturen mit einem Durchmesser im Nanometerbereich (10^{-9} m) werden in der Literatur als NWs bezeichnet. Diese eignen sich sehr gut, um den Einfluss der Strukturgröße auf verschiedene Materialeigenschaften (zum Beispiel: elektrische, optische oder mechanische Eigenschaften) zu untersuchen [2].

In den 1960er Jahren wurde die erste Arbeit über NW-Wachstum von Wagner und Ellis [3] veröffentlicht, welche die Grundlage für das kontrollierte Wachstum von NWs mit dem sogenannten VLS-Verfahren beschreibt. Dieses VLS-Verfahren ermöglicht eine deutlich bessere Kontrolle über die Geometrie und die Morphologie der NWs als andere Methoden.

Erst in den 1990er Jahren, nachdem es Morales und Lieber [4] gelungen war NWs mit einem Durchmesser von einigen Nanometern mit Hilfe von Laserablation herzustellen, wurden NWs für die Mikroelektronik interessant. Die Anzahl der Publikationen pro Jahr über das Thema NWs nahm seit dieser Zeit stetig zu (Abbildung 1-1).

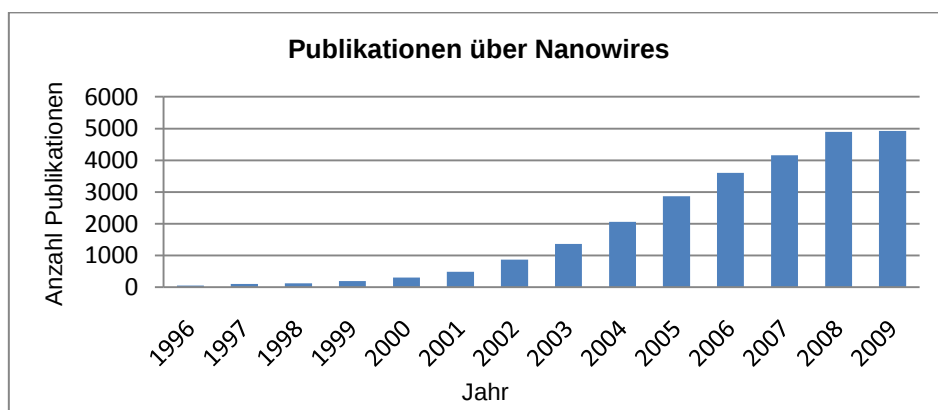


Abbildung 1-1 Anzahl der Publikationen zum Thema Nanowires veröffentlicht im Zeitraum von 1996 bis 2009, aus <http://pcs.isiknowledge.com>

Mittlerweile wurden viele Materialsysteme [5] untersucht und daraus folgend verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für NWs postuliert, welche von nanoskopischen optoelektronischen Bauteilen [6] über extrem kleine Sensoren [7] bis zu Transistoren [8] reichen. Große Hoffnungen werden auch in die Verwendung von NWs zur Wirkungsgraderhöhung von Solarzellen gesetzt [9].

Den Verbindungshalbleitern wurde im letzten Jahrzehnt eine besondere Aufmerksamkeit zu teil, weil sie sich besonders gut für nanoelektronische und nanooptische Anwendungen eignen. Zudem ist es möglich, Bauteile zu erzeugen die so klein sind, dass Quanteneffekte zum Tragen kommen [10].

Die indiumhaltigen Materialien weisen sehr unterschiedliche Bandlücken auf. Diese reichen von 0,17 eV bei InSb bis zu 3,6 eV bei In_2O_3 . Gemeinsam ist den In-Verbindungen aber ihre sehr hohe Ladungsträgermobilität.

Bei InSb ermöglicht der kleine Abstand zwischen den Energiebändern den Bau von langwelligen Infrarot Lasern und Detektoren, die zum Beispiel Verwendung in der Datenübertragungstechnik finden könnten [11].

Für In_2O_3 -NWs wurden bereits erste Anwendungsmöglichkeiten als Transistoren [12], UV-Detektoren [13], sowie O_3 - [7], CO - [14] und NO_2 -Gassensoren [15] gezeigt.

2 Grundlagen

2.1 Halbleiter

Halbleiter sind Festkörper die bezüglich ihres spezifischen Widerstands von 10^{-6} bis $10^{10} \Omega\text{m}$ zwischen Leiter und Nichtleiter liegen [16]. Sie werden auch als Heißeiter bezeichnet, da sie bei höheren Temperaturen besser leiten. Nahe dem absoluten Temperaturnullpunkt leiten sie praktisch gar nicht. Ihre große technische Relevanz verdanken sie auch der Tatsache, dass bei Raumtemperatur die Leitfähigkeit durch Dotieren (einbringen von Fremdatomen) in einem großen Bereich verändert werden kann.

Man unterscheidet zwischen Elementhalbleitern (z.B.: Si und Ge) und Verbindungshalbleitern (z.B.: GaAs, InSb). Si und Ge kristallisieren in der Diamantstruktur aus, III-V und II-VI Halbleiter meist in der Zinkblende-Struktur.

Das Bändermodell schafft es, grundlegende Eigenschaften von Halbleitern zu beschreiben. Elektronen eines Festkörpers wechselwirken miteinander über mehrere Gitterkonstanten hinweg. Diese Wechselwirkung bewirkt, dass die diskreten Energieniveaus der Einzelatome sich aufweiten und sich so Energiebänder ausbilden. Der Abstand zwischen dem sogenannten Valenz- und Leitungsband bestimmt, ob ein Festkörper Metall, Isolator oder eben Halbleiter ist. Bei Halbleitern ist der Abstand zwischen den Bändern so, dass die Energie der thermischen Bewegung bei Raumtemperatur ausreicht um Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband zu heben und so freie Ladungsträger zu erzeugen, die für die Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Als „Wide Bandgap“ Halbleiter bezeichnet man Materialien, die eine Bandlücke größer als 2eV aufweisen. Die obere Grenze der Bandlücke ist fließend und es kann kein genauer Wert angegeben werden. Solche Halbleiter finden oft bei optoelektronischen Geräten im UV-Bereich Anwendung.

Weiters unterscheidet man zwischen indirekten Halbleitern (Abbildung 2-1 (a)) und direkten Halbleitern (Abbildung 2-1 (b)), dabei werden die Elektronen als Materiewellen betrachtet und das Bändermodell in den Impulsraum transformiert. Den Materiewellen wird außer ihrer Energiebesetzungszahl noch ein Quasiimpuls zugeordnet. Die Leitungs- und Valenzbandkante ist nicht für jeden Impuls gleich, sondern beide Bandkanten weisen mindestens ein Extremum auf. Energetisch am günstigsten ist ein Übergang vom Maximum des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsbandes. Findet dieser Übergang beim praktisch

selben Quasiimpuls statt und ist keine Impulsänderung notwendig, man spricht man von einem direkten Halbleiter. Bei indirekten Halbleitern ist zusätzlich noch eine Impulsänderung notwendig, diese kann aber nicht von einem Photon sondern nur von einem Phonon mit ausreichend großem Impuls kommen (Abbildung 2-1 (a)). In beiden Fällen kommt es zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren.

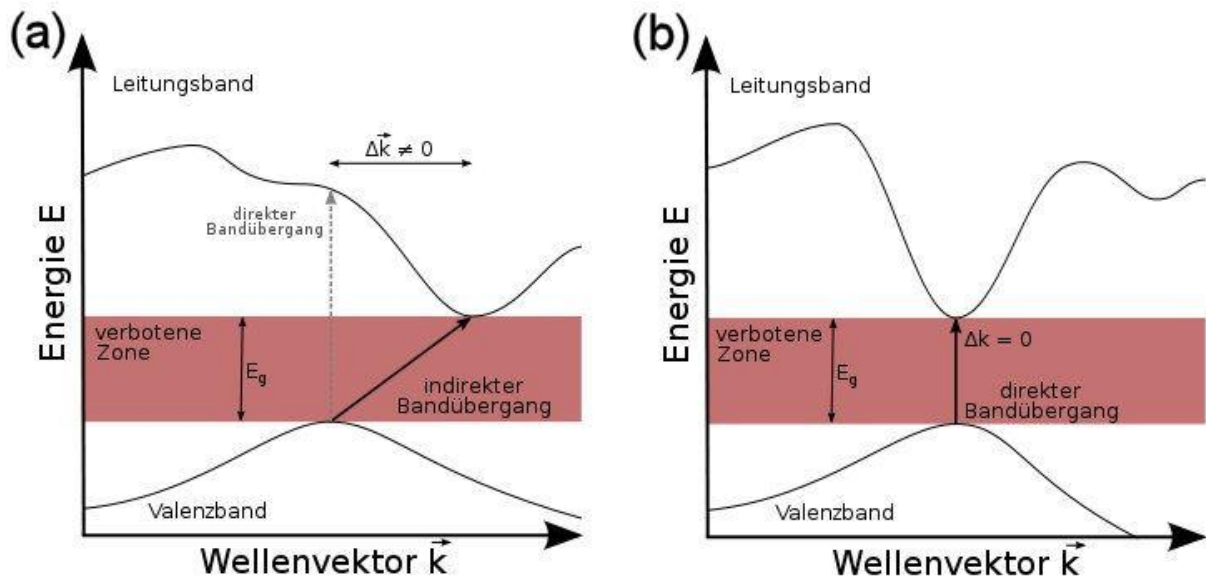


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Bandstruktur eines (a) indirekten und (b) direkten Halbleiters mit Bandübergang

aus http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Bandstruktur_-_direkter_Bandübergang.svg

Im umgekehrten Prozess rekombinieren Elektron und Loch. Ein direkter Halbleiter gibt die Energie über ein Photon und ein indirekter zusätzlich noch über ein Phonon ab.

Der Ausdruck Exziton bezeichnet ein Elektron-Lochpaar-Quasiteilchen, welches entsteht, wenn ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband wechselt und noch eine Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch besteht. Der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch wird als Exziton-Bohrradius bezeichnet. Dieser Radius gibt an, ab welcher Größe des Kristalls die Energiebänder als kontinuierlich angesehen werden können. Zum Beispiel ist InSb ein direkter Halbleiter, der eine kleine Energielücke von 0,17eV und einen sehr großen Exziton-Bohrradius von 65 nm hat. Erzeugt man Strukturen kleiner als 65nm, kommen Quanteneffekte zum Tragen und die optoelektronischen Eigenschaften verändern sich [17].

2.2 Eigenschaften des Halbleiters In_2O_3

2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften des In_2O_3

In_2O_3 ist ein luftstabiles, hellgelbes Oxid, es hat eine molare Masse von 277,64g/mol, die Dichte beträgt 7,179g/cm³ und der Schmelzpunkt liegt bei 1920°C [18].

In_2O_3 ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,6eV [19] und zählt somit zu den „Wide Bandgap“ Halbleitern. Der Exziton-Bohrradius für In_2O_3 liegt bei 2,14nm [20].

Es ist bekannt, dass makroskopisches In_2O_3 bei Raumtemperatur keine Photolumineszenz zeigt [21]. Dennoch emittieren bei Raumtemperatur In_2O_3 -NWs Licht, was auf Sauerstofffehlstellen im Gitter des NWs zurückzuführen ist [20]. Es konnte bei In_2O_3 -NWs gezeigt werden, dass sich durch Oxidation die PL-Peaks verändern und beim Reduzieren sich wieder die ursprünglichen Peaks einstellen [22].

Die gemessenen PL-Peaks von In_2O_3 -NWs in der Literatur unterscheiden sich teilweise deutlich. Das ist aber auf die unterschiedlichen Syntheseverfahren zurückzuführen und die dadurch unterschiedlich starken Sauerstofffehlstellen im Gitter. Die maximale Intensität der PL liegt meist im Ultravioletten-Bereich und zwar zwischen 378nm [23] über 428nm [24] bis 570nm [25].

Für In_2O_3 -NWs wurden Anwendungsmöglichkeiten als Gasdetektoren [15] und Feld-Effekt-Transistoren [12] und [26] gezeigt. Als Bulk-Material findet Indiumoxid häufig Anwendung in Verbindung mit Zinkoxid als transparenter elektrischer Leiter (ITO) in Solarzellen [27].

2.2.2 Kristallstruktur von In_2O_3

Es gibt zwei Kristallmodifikationen von In_2O_3 . Bei Normalbedingungen bildet In_2O_3 (Abbildung 2-2; α -Modifikation) ein kubisch raumzentriertes Gitter aus, in dem Indium in der Mitte liegt und zwei O-Eckatome fehlen und zwar genau jene, die in der Diagonale durch die Mitte des Würfels liegen.

In Abbildung 2-2 sind die In-Atome grau und die Sauerstoffatome rot dargestellt, in der grau markierten Einheitszelle fehlen genau wie oben beschrieben die Sauerstoffatome von der rechten oberen Ecke und der linken hinteren Ecke des Würfels.

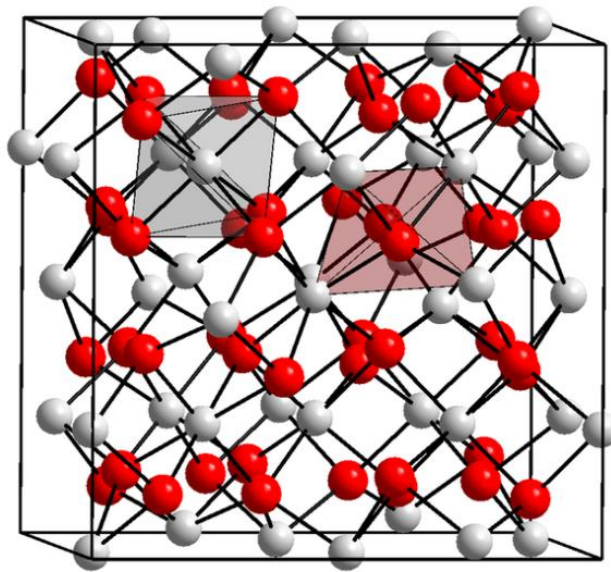


Abbildung 2-2 α -Modifikation In_2O_3 (kubisch flächenzentriertes Gitter mit Leerstellen; In grau; O rot) aus http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur_Indiumoxid.png

Unter Druck bei 1000°C wandelt sich die α -Modifikation von In_2O_3 in eine β -Modifikation um, welche der Korund-Struktur (Al_2O_3) entspricht, also einem rhombischen Gitter. Die Einheitszelle entspricht dabei einem Oktaeder mit Sauerstoffatomen an jeder Ecke und einem In-Atom in der Mitte des Oktaeders.

Die (111) Ebenen in der kubischen Zelle sind den Ebenen (0001) der rhombischen Zelle sehr ähnlich, da beide tetragonale Bindungen zwischen den Atomen aufweisen. Der Abstand zwischen den einzelnen Ebenen ist bei der rhombischen etwas größer als bei der kubischen Zelle. Die Bindungsenergie ist dadurch leicht verändert, da die Abstände zu den dritt-nächsten Nachbarn unterschiedlich sind.

2.3 Nanowires

In den letzten Jahren wurde den Nanostrukturen, insbesondere NWs, eine besondere Aufmerksamkeit auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften zu teil. Die ersten halbleitenden und kristalline NWs wurden von Wagner und Ellis 1964 [3] synthetisiert, die NW wurden damals jedoch noch als Whiskers bezeichnet.

Eine gern verwendete Definition von Nanostrukturen ist, dass mindestens eine funktionelle Dimension kleiner als 100nm sein muss [28]. Bei NWs spricht man von quasi eindimensionalen und kristallinen Strukturen, diese haben meist einen Durchmesser von einigen Nanometern, aber durchaus eine Länge von einigen Mikrometern bis zu Millimetern haben können. Bei NWs, deren Durchmesser kleiner als der Exziton-Bohrradius ist, treten Quanteneffekte auf und man spricht dann von Quantum-Wires [29].

Einen guten Überblick über die Herstellungsmethoden der unterschiedlichen Materialien gibt ein Übersichtsartikel von Wang et al. [5].

2.4 Epitaxie

Epitaxie kommt von den griechischen Wörtern „epi“ und „taxis“ welche übersetzt „auf“ beziehungsweise „ausrichten“ bedeuteten. Bei Epitaxie von Schichtwachstum spricht man, wenn die kristallographische Orientierung des wachsenden Kristalls genau dem des Substratkristalls entspricht. Man unterscheidet zwischen Homoepitaxie, bei der die chemische Zusammensetzung des gewachsenen Kristalls dem des Substratkristalls entspricht und Heteroepitaxie, wenn sich die chemische Zusammensetzung unterscheidet.

2.4.1 Homoepitaxie

Homoepitaxie kann zum Beispiel bei Si-NWs beim Wachsen auf Si-Substrat beobachtet werden.

Wachsen Si-NWs in $\langle 111 \rangle$ Richtung auf einem (111) orientierten Si-Substrat, gibt es 4 verschiedene Wachstumsrichtungen, einerseits können die NW in einem Winkel von 90° zu der Oberfläche stehen, andererseits gibt es für die NW noch die Möglichkeit in drei unterschiedlichen Richtungen unter einem Winkel von $19,5^\circ$ zum Substrat und einem Winkel von 120° zueinander zu wachsen [30].

2.4.2 Heteroepitaxie

Bei der Heteroepitaxie unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung zwischen Substrat und aufwachsendem Kristall.

In dieser Arbeit wurden epitaktische In_2O_3 -NWs auf einem Saphir-Substrat synthetisiert.

Saphir (Al_2O_3) hat eine rhombische Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 0,475nm. Die Einheitszelle entspricht dabei einem Oktaeder mit Sauerstoffatomen an jeder Ecke und einem Al-Atom in der Mitte des Oktaeders. In_2O_3 hat bei Normalbedingungen eine kubische raumzentrierte Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 0,504nm. Indium liegt dabei in der Mitte des Würfels. An den Ecken sind die O-Atome, es zwei fehlen aber O-Eckatome und zwar genau jene, die in einer Diagonale durch die Mitte des Würfels liegen. Die Einheitszellen von In_2O_3 und Saphir unterscheiden sich also nur minimal im Hinblick auf die Gitterkonstante und den Winkel zwischen den einzelnen Atomen. Zudem sind die (111) Ebenen in der kubischen Zelle den (0001) Ebenen der rhombischen Zelle sehr ähnlich, da beide tetragonale Bindungen zwischen den Atomen aufweisen.

Bei Saphir R-Cut ist die Oberfläche im hexagonalen Gitter die (0112) Ebene, diese entspricht in der Miller-Notation der (110) Ebene [31]. Es konnte gezeigt werden, dass ein epitaktisches Aufwachsen von In_2O_3 -NWs auf Saphir möglich ist [32].

Geht man nun von der [100] Wachstumsrichtung der NWs aus, so wachsen die NWs in einem Winkeln von 90° zueinander und unter einem Winkel von 45° zur Saphiroberfläche. Die Abbildung 2-3 zeigt die geometrischen Zusammenhänge anschaulich in einer Grafik.

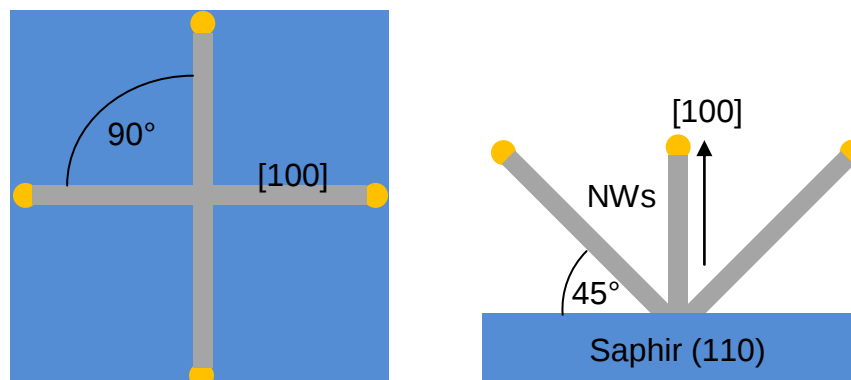


Abbildung 2-3 Saphir (110) mit NWs in [100] Wachstumsrichtung links: Grundriss
rechts: Seitenansicht

2.5 Synthese von Nanowires

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Verfahren zur NW Herstellung, nämlich das sogenannte “top-down” und das “bottom-up” Verfahren.

Mit modernen “top-down”-Verfahren (CMOS) ist es möglich, eine minimale Strukturbreite von 45nm zu erzeugen und so laterale Nanostrukturen zu produzieren.

Beim “bottom-up” Verfahren wächst der NW selbstorganisiert quasi Atom für Atom nach oben [5], im Idealfall mit konstanter Dicke und regelmäßiger Kristallstruktur über die ganze Länge. In Folge wird nun näher auf ein spezielles “bottom-up” Verfahren eingegangen, da genau dieses Verfahren bei der Herstellung der In_2O_3 -NWs in dieser Arbeit zur Anwendung kam.

2.5.1 Das VLS-Verfahren

Das VLS-Verfahren wurde erstmals 1964 von Wager und Ellis vorgestellt [3]. Zur Synthese von Si-NWs verwendeten sie Au-Partikel als Katalysator und SiCl_4 oder SiH_4 als Precursor-Gase.

Der Name VLS bezieht sich dabei auf die zu durchlaufenden Phasen im Wachstumsprozess. Er läuft wie folgt ab:

- Der Precursor wird als Gas (engl. vapor) eingeleitet.
- Die Diffusion des Precursors in den Metall-Katalysator führt zu einer flüssigen (engl. liquid) eutektischen Legierung zwischen Katalysator und Precursor.
- Die Übersättigung der Legierung führt schließlich zum Auskristallisieren des festen (engl. solid) NWs an der Unterseite des Katalysator.

Beim VLS-Verfahren wachsen NWs dort, wo ein Metall-Katalysator vorhanden ist. Der Durchmesser der NWs wird primär durch den Durchmesser des Katalysator-Partikels bestimmt. Die Länge des NWs wird durch die Wachstumszeit, die Temperatur und die Menge des eingeleiteten Precursors bestimmt.

Abbildung 2-4 zeigt schematisch das VLS Wachstum mit Metall-Katalysator. In 1. ist eine schematische Darstellung mit den verschiedenen Stufen des NW-Wachstums (a.-c.) und in 2. ist ein schematisches Phasendiagramm zu sehen. Der rote Pfeil im Phasendiagramm markiert den Reaktionspfad des VLS-Wachstums. An der unteren x-Achse im Phasendiagramm sind die

Atomprozent des Katalysators und an der oberen x-Achse sind die Atomprozent des Precursors aus dem Element A, aus dem der NW wächst, aufgetragen. Es wurde eine Wachstumstemperatur über dem eutektischen Punkt angenommen.

Die NW-Synthese läuft wie folgt ab:

- a. Zuerst wird der Katalysator auf das Substrat aufgebracht. Dies geschieht meistens durch Aufputtern einer dünnen Metallschicht im nm-Bereich oder durch Aufbringen von Kolloiden auf die Oberfläche. In Folge wird das Substrat in die Prozesskammer eingeschleust und die NW-Synthese gestartet. In Abbildung 2-4 1.a. sieht man den noch festen Katalysator auf dem Substrat und in Abbildung 2-4 2.a. den Punkt im Phasendiagramm an dem 100% Katalysator vorhanden ist, da noch kein Precursor eingeleitet wurde.
- b. Die Temperatur wird erhöht und die aufgebrachte Katalysatorschicht bricht auf und bildet kleine Tröpfchen. Der Precursor diffundiert in den Katalysator und bildet eine eutektische Legierung (Abbildung 2-4 1.a.) Abbildung 2-4 2.b. zeigt den Bereich im Phasendiagramm in dem die Legierung aus Katalysator und Precursor komplett flüssig ist, der rote Pfeil zeigt den Verlauf der NW-Synthese im Phasendiagramm.
- c. Die Legierung übersättigt, da immer mehr Precursor in den Tropfen eindiffundiert, der NW beginnt an der Unterseite des Katalysatortropfens zu wachsen (Abbildung 2-4 1.c. und 2.c. Schmelze und festes Element A).

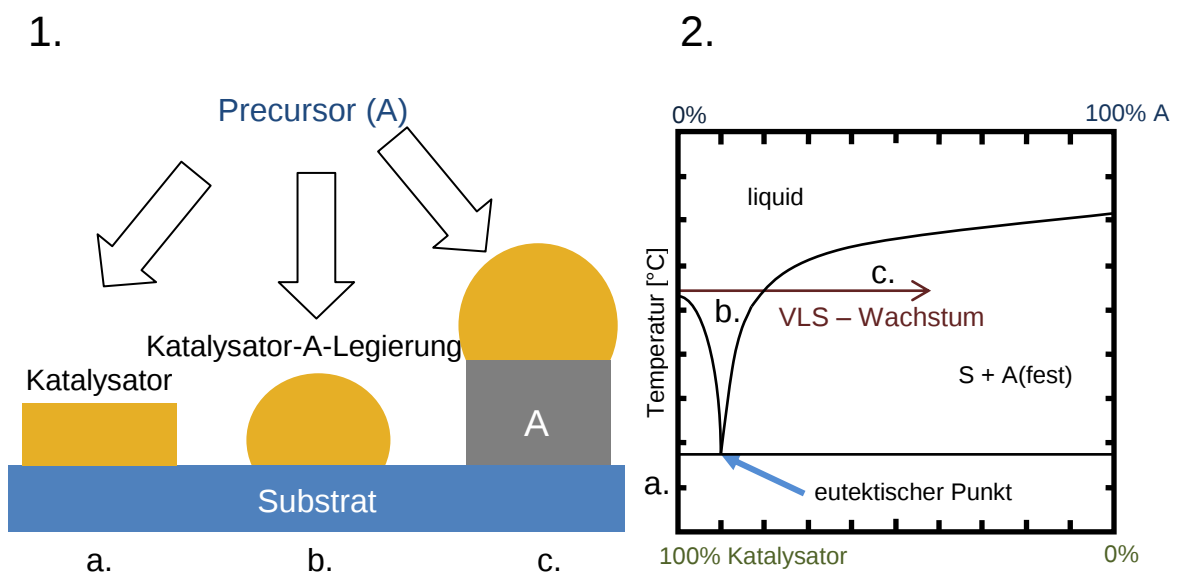


Abbildung 2-4 Schematische Darstellung des VLS Wachstums: 1. Schematische Darstellung mit den verschiedenen Stufen des NW-Wachstums: a. Katalysator (fest) auf Substrat, b. Katalysator-Precursor-Legierung (flüssig) und c. NW aus Element A mit Katalysatortropfen an der Spitze; 2. Schematisches Phasendiagramm (a.-c. wie in 1.), Pfeil markiert Verlauf des VLS-Wachstums

Abbildung 2-5 zeigt einen typischen, schematisch dargestellten Versuchsaufbau beim klassischen VLS-Prozess, von rechts werden der Precursor und das Trägergas eingeleitet. Diese Gase werden weiter zum Substrat geleitet, das typischerweise in einem Quarzglasrohr in einem Heißwandröhrenofen liegt. In Folge beginnen NWs auf dem Substrat zu wachsen. Am rechten Ende ist das Quarzglasrohr noch an eine Pumpe angeschlossen, um während des Prozesses den Druck in der Versuchskammer regulieren zu können.

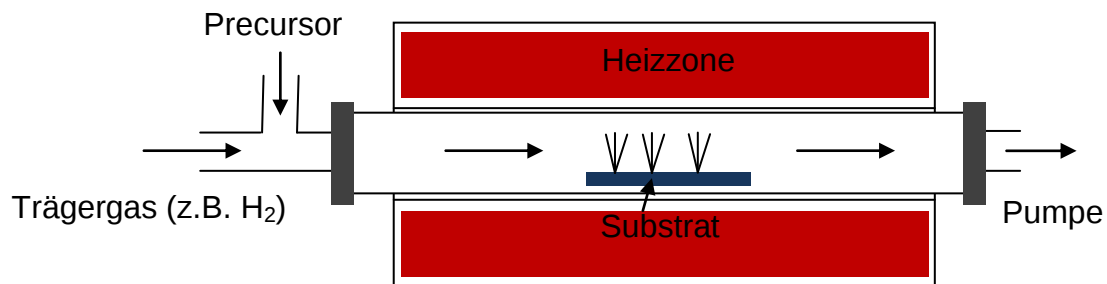


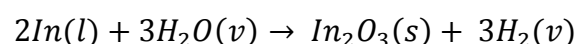
Abbildung 2-5 Schematischer Versuchsaufbau des VLS-Prozesses:
Trägergas und Precursor werden eingeleitet und dann von der Heizzone aufgeheizt. Dann treffen die Gase auf das Substrat auf dem NWs zu wachsen beginnen. Durch die Pumpe kann der Druck geregelt werden.

2.5.2 Synthese von In_2O_3 -NWs nach dem VLS-Mechanismus

Ein Indiz für VLS-Wachstum bei der Synthese von In_2O_3 -NWs ist, dass sich ein Au-Katalysatortropfen nach der Synthese an der Spitze des NWs befindet [20].

Am Anfang der Synthese wird Indium verdampft, diffundiert in den Au-Katalysatortropfen und bildet eine In-Au-Legierung. Dann wird O in die Prozesskammer eingeleitet. O löst sich in Au selbst bei höheren Temperaturen nicht vollständig [20]. O bindet sich im Au-Tropfen bevorzugt an In und bildet eine Molekül-Ionenbindung. Das bedeutet, dass in diesem Fall In-O-Au keine eutektische Legierung bildet, sondern die InO_x -Verbindung mit Au [20]. Diese Au-In O_x -Legierung übersättigt und der In_2O_3 -NW beginnt wie beim klassischen VLS-Prozess zu wachsen.

Als Sauerstoffquelle kann auch H_2O eingesetzt werden, da In von gasförmigem H_2O oxidiert werden kann [18]. Die Oxidation läuft dabei wie folgt ab:



Das bedeutet, H_2O kann während des In_2O_3 -NW-Wachstums als O-Quelle dienen.

2.5.3 NW-Synthese durch thermische Verdampfung

Abbildung 2-6 zeigt die Versuchsanordnung zur NW-Synthese durch thermische Verdampfung. Dabei wird einfach das Material, aus dem die NWs bestehen sollen in der Heizzone 1 verdampft. Mittels Trägergas wird der verdampfte Feststoff in die kältere Heizzone 2 gebracht, wo unter geeigneten Prozessbedingungen NWs auf dem Substrat aufwachsen.

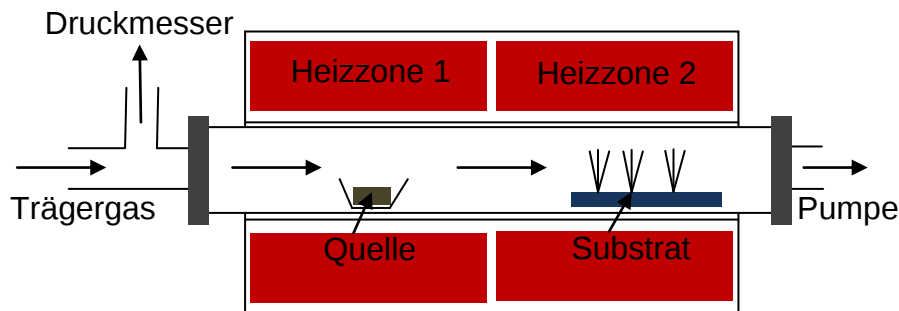


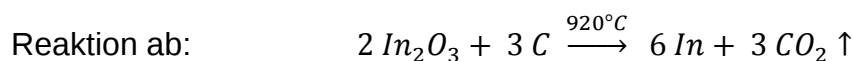
Abbildung 2-6 Schematischer Versuchsaufbau der thermischen Verdampfung:
 Von links Trägergas wird eingeleitet. Der Druck in der Prozesskammer wird von einem Druckmesser angezeigt. In der Heizzone 1 wird das Quellmaterial verdampft und durch das Trägergas zum Substrat in Heizzone 2 weitergeleitet. Bei geeigneten Versuchsbedingungen beginnen auf dem Substrat NWs zu wachsen. Am Ende der Wachstumskammer ist noch eine Pumpe zur Druckregelung angeschlossen.

Zwei Parameter sind als kritisch zu betrachten: der Temperaturgradient zwischen Heizzone 1 und Heizzone 2, und der Druck in der Versuchskammer. Typischerweise werden mit diesem Verfahren Metalloxide wie ZnO, SnO₂, usw. [33] zu NWs synthetisiert. Einige klassische Halbleiter können auch auf diese Weise erzeugt werden [34].

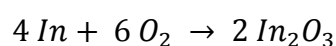
2.5.4 Methoden zur Synthese von In₂O₃-NWs

2.5.4.1 Herstellung von In₂O₃-NWs mittels einer Kohlenstoff-Reaktion

In₂O₃-NWs werden mit dem Katalysator Au und einer aus In₂O₃-Pulver und Graphit in einem Mischungsverhältnis von 1:1 erzeugt [32]. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Saphir R-Cut dient als Substrat mit einer 10nm dicken Goldschicht. Das Pulver wird für 60min auf 920°C erhitzt und die Substratstücke in einem Temperaturgradienten zu niedrigeren Temperaturen hin platziert. Während des Wachstumsprozesses wird ein konstanter Gasfluss von 10sccm O₂ und 200sccm Ar aufrecht gehalten, der eingeleitete O₂ oxidiert dabei das In:



Bei 810°C wachsen kristalline NWs mit quadratischer- und bei 620°C mit hexagonaler-Grundfläche in (001) Richtung mit den Gitterkonstanten $d_{002}=5,1 \text{ \AA}$ und $d_{220}=7,2 \text{ \AA}$ [32]. Als Nachteil dieses Verfahrens ist die Tatsache zu sehen, dass man ein weiteres Element (C) in den Prozess einbringt und dadurch für Verunreinigungen und Defekte im Kristallgitter der NWs sorgt.

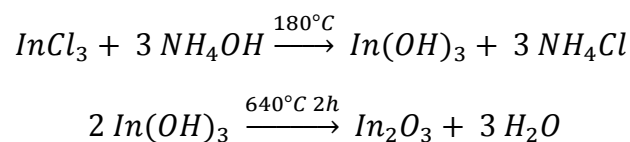
2.5.4.2 Herstellung von In_2O_3 -NWs mittels thermischer Oxidation

Eine andere Methode zur In_2O_3 -NW-Herstellung ist die thermische Oxidation von elementarem In. Vor der Synthese werden In-Körner (2-3mm) für 30 Sekunden mit 1M HCl und dann mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die so vorbehandelten Körner besputtert man mit Gold, legte sie bei 800°C für eine Stunde unter N_2 [3l/h] in den Ofen. In Folge wird für 2 Stunden O_2 [1l/h] eingeleitet. Auf der Oberfläche der In-Körner bilden sich bis zu 10µm lange polykristalline NWs, die TEM-Aufnahmen zeigen eine sehr zerklüftete Oberfläche [35].

2.5.4.3 Herstellung von In_2O_3 -NWs aus Lösung

Der große Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung, die Nanokristalle die so gefertigt werden haben, aber leider oft eine schlechte Kristallinität [36].

Es ist gelungen In_2O_3 -NWs aus einer Lösung herzustellen: als Lösungsmittel wurde EG (Ethylenglykol) eingesetzt; die In_2O_3 -NWs wurden durch calcinieren des In-EG-EDA-Komplexes erzeugt. Der In-EG-EDA(Ethylendiamin)-Komplex wurde mit Hilfe von EDA in einer solvothermalen Reaktion in EG-Lösung synthetisiert um die Reaktion bei 180°C ablaufen lassen zu können. Die Anwesenheit von EDA war zum Wachstum von NWs notwendig, da ohne dieses nur Pulver erhalten wurde. Nur durch Veränderung des pH-Werts während der Reaktion konnte die Dicke und Länge der NWs beeinflusst werden [37].



2.6 Gitterschwingungen

Um Gitterschwingungen einfacher quantenmechanisch beschreiben zu können, wird das Phonon (Boson; Spin 1 Teilchen) eingeführt. Dieses ist das Quasiteilchen der Gitterschwingung, welches delokalisiert im ganzen Festkörper existiert.

Die Atome in einem Kristallgitter sind elastisch miteinander verbunden, deswegen können kollektive Gitterschwingungen auftreten. Man unterscheidet zwischen longitudinalen (in Ausbreitungsrichtung) und transversalen Schwingungen (normal zur Ausbreitungsrichtung), in einem einatomaren Gitter gibt es daher eine longitudinale (1LA) und zwei transversale (2TA) Schwingungen. Ist das Kristallgitter aber mit zwei unterschiedlichen Atomsorten besetzt, so unterscheidet man zusätzlich noch zwischen akustischen und optischen Moden. Bei den akustischen Moden breitet sich die Welle wie Schall aus (in Phase), daher auch der Name. Die Auslenkung der Atome entspricht dem des einatomaren Gitters. Bei den optischen Moden wiederum schwingen die unterschiedlichen Atome gegenphasig (siehe Abbildung 2-7). Bei N Atomen existieren $3N$ Schwingungsmoden: 3 akustische und $3N-3$ optische.

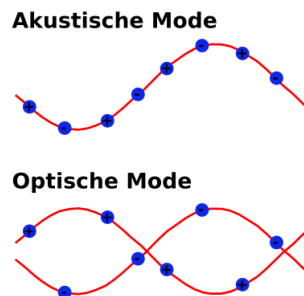


Abbildung 2-7 Schematische Darstellung der akustischen und optischen Moden im Kristallgitter

Der Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenvektor ist durch die Phononendispersionrelation gegeben. Bei Wellenlängen, die gegenüber dem Atomabstand groß sind, gilt näherungsweise für akustische Phononen $\omega = c_s \cdot k$, wobei c_s die Schallgeschwindigkeit im Festkörper und k der Betrag des Wellenvektors ist. Die Energie-Eigenwerte können dabei mit denen eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators angenähert werden:

$$\varepsilon_n(k) = \hbar\omega(k) \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Die Besetzungszahl im thermischen Gleichgewicht folgt dabei der Bose-Einstein-Statistik:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

2.7 Raman-Spektroskopie

Bestrahlt man einen Festkörper mit monochromatischem Licht (meist Laser), zeigen sich neben nichtverschobenen, intensiven Spektrallinien (elastische Streuung: Rayleigh-Streuung) auch wesentlich schwächere in der Frequenz verschobene Linien. Diese Wellenlängenverschiebung entsteht durch den sogenannten Raman-Effekt [16].

Raman-Linien entstehen, wenn ein Photon mit der Energie $E = h\nu_0$ auf einen Festkörper trifft und die Energie kleiner als die Energie des ersten angeregten elektronischen Niveaus ist. Das Phonon besetzt also ein virtuelles Energieniveau. Virtuell bedeutet in diesem Zusammenhang, dass es sich nicht um einen stationären Zustand im quantenmechanischen Sinne handelt.

Wird vom Grundzustand aus angeregt und fällt das Molekül wieder unter Aussendung eines Photons in eben diesen Zustand zurück, so spricht man von Rayleigh-Streuung. Fällt das Molekül in den ersten angeregten Vibrationszustand zurück, so spricht man von Stokes-Streuung. Befindet sich das Molekül schon im ersten angeregten Vibrationszustand und fällt nach der Streuung in den Grundzustand zurück, nennt man diese Streuung Anti-Stokes-Streuung (Abbildung 2-8).

Die Intensität der inelastischen Streuung ist normalerweise um den Faktor 10^6 kleiner als die elastische Streuung. Zudem ist schon bei Raumtemperatur die Intensität der Anti-Stokes-Linien deutlich niedriger als die der Stokes-Linien. Senkt man die Temperatur weiter ab, ist der erste Vibrationszustand immer seltener besetzt und die Intensität der Anti-Stokes-Linien sinkt weiter, es gilt:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{k_b T}}$$

Nachdem nur die Wellenlängendifferenz zwischen eingestrahelter ($\Delta E_i = h\nu_0$) und emittierter ($\Delta E_e = -h(\nu_0 - \nu_v)$) Strahlung gemessen wird, ist die Wellenlänge des anregenden Lasers ohne Einfluss, solange er nur in ein virtuelles Niveau anregen kann. Ebenso ist auch die Energie des virtuellen Niveaus ohne Bedeutung, da für die Energiedifferenz (ΔE_v) gilt:

$$\Delta E_v = h\nu_v = \Delta E_i - \Delta E_e = h\nu_0 - h(\nu_0 - \nu_v)$$

Ein großer Nachteil der Raman-Spektroskopie ist der extrem kleine Wirkungsquerschnitt (zirka $10^{-30} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$), der 12-14 Zehnerpotenzen unter der von Floreszenzmessungen liegt [38].

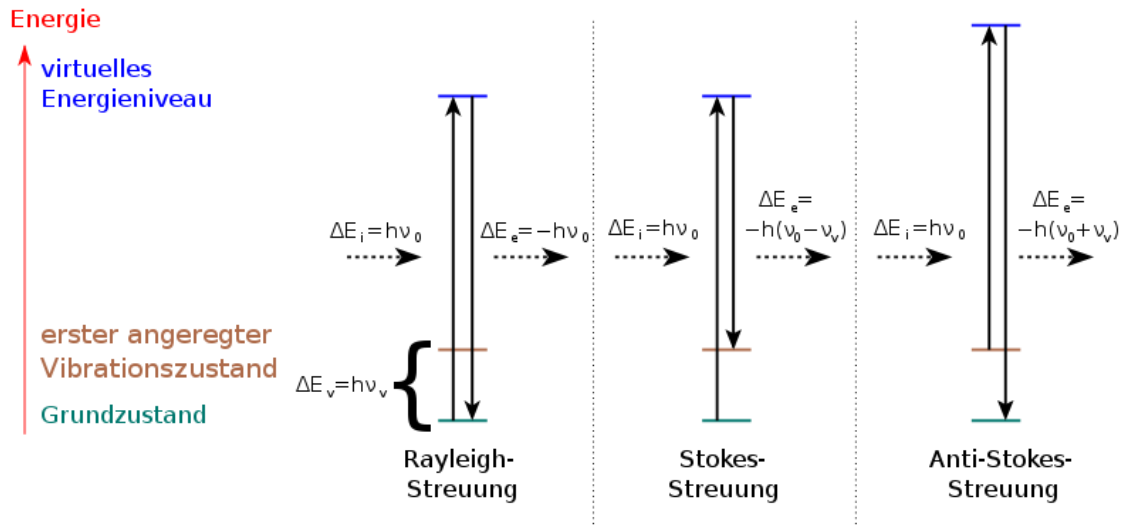


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der Rayleigh-, Stokes und Anti-Stokes-Streuung: aus http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Ramanscattering_DE.svg

2.7.1 Raman-Spektrum des In_2O_3

Für kubisches In_2O_3 ergeben sich aus Simulationen 22-Raman-aktive Moden, in Experimenten konnten aber nur 6 Vibrationsmoden beobachtet werden [39]. Die Peaks werden bei den folgenden Wellenzahlen [1/cm] beobachtet: 112, 132, 307, 366, 497 und 630. Der Peak bei der Wellenzahl [1/cm] 307 aufweist die größte Intensität auf [40].

Liegt In_2O_3 in rhombischer Modifikation vor, so werden Peaks bei den Wellenzahlen [1/cm] 164, 180, 220, 272, 387, 504, 593 und 644 gemessen, wobei bei 164 1/cm der Peak mit der maximalen Intensität ist [40].

Abbildung 2-9 zeigt Raman-Spektren der kubischen Kristallmodifikation (rot) und der rhombischen Kristallmodifikation (blau) des In_2O_3 . Das schwarze Spektrum stellt das des Saphir-Substrates dar.

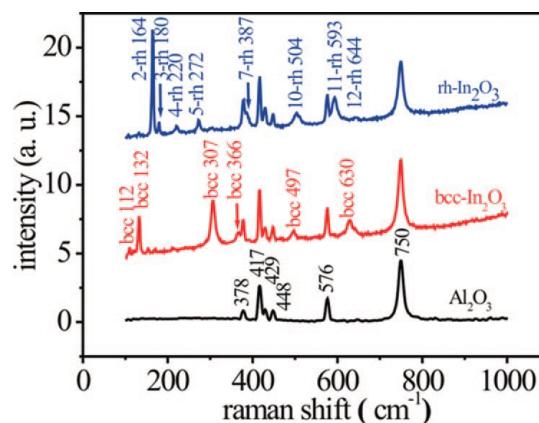


Abbildung 2-9 Raman-Spektrum bei Raumtemperatur von In_2O_3 auf Saphir (Al_2O_3): In_2O_3 ist in rhombischer Kristallmodifikation blau und in kubischer Kristallmodifikation rot dargestellt. Das Al_2O_3 -Substratspektrum hat die Farbe Schwarz. [40]

2.8 Lumineszenz

Das Wort Lumineszenz kommt vom lateinischen Wort Lumen (=Licht).

Die Emission von Licht erfolgt nach vorausgegangener Anregung. Man unterscheidet die einzelnen Verfahren nach der Art der Anregung, zum Beispiel:

- Elektrolumineszenz (Anregung durch elektrischen Strom)
- Radiolumineszenz (Anregung durch radioaktive Strahlung)
- Chemolumineszenz (Anregung durch chemische Reaktion)
- Photolumineszenz (Anregung durch Licht)
- Kathodolumineszenz (Anregung durch Elektronen)

2.8.1 Photolumineszenz (PL)

Die PL wird bei den meisten Versuchsanordnungen durch Lichtanregung mit einem Laser ausreichender Energie erreicht.

Bei der PL an Halbleitern werden mit Photonen Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angehoben und damit Elektron-Loch-Paare erzeugt. Elektronen und Löcher rekombinieren nach einer gewissen Zeitdauer und die frei werdende Energie kann in verschiedenen Formen abgegeben werden: Zum Beispiel als Phononen, Photonen oder auch als Auger-Elektronen. Bei PL-Messungen werden die emittierten Photonen energieabhängig detektiert. Diese erlauben Rückschlüsse auf die Bandlücke des Halbleiters.

Abbildung 2-10 zeigt eine schematische Darstellung der PL. Diese erfolgt in den folgenden drei Schritten [41]:

- a) Anregung: Ein Photon mit der Energie E_1 , dessen Energie größer als die Energie der Bandlücke E_{gap} ist, hebt ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband. Im Leitungsband bleibt eine Elektronenfehlstelle (Loch) zurück. Die Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption des Elektrons ist durch den Absorptionskoeffizienten (α) bestimmt, dieser hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit (P_{if}) und den Besetzungszahlen in Valenz- (n_i) und Leitungsband (n_f) folgendermaßen ab: $\alpha = \sum_{if} n_i n_f P_{if}$
- b) Relaxation: Elektron und Loch können mit dem Kristall wechselwirken und einen Teil ihrer Energie gequantelt ans Gitter als Phononen (E_p) abgeben. Die Energie der Phononen ist klein gegenüber der Bandlücke ($E_p \ll E_{\text{gap}}$). Dieser Vorgang wird als nicht strahlender Übergang bezeichnet. Die Rekombination von nicht relaxierten Elektron-Loch-Paaren ist äußerst

unwahrscheinlich. Daher wird solange Energie ans Gitter abgegeben, bis Elektron und Loch ihre jeweiligen Bandkanten erreicht haben.

- c) Rekombination: Unter Aussendung eines Photons, das die Energie der Bandlücke E_{gap} hat, rekombinieren Elektron und Loch in den Grundzustand.

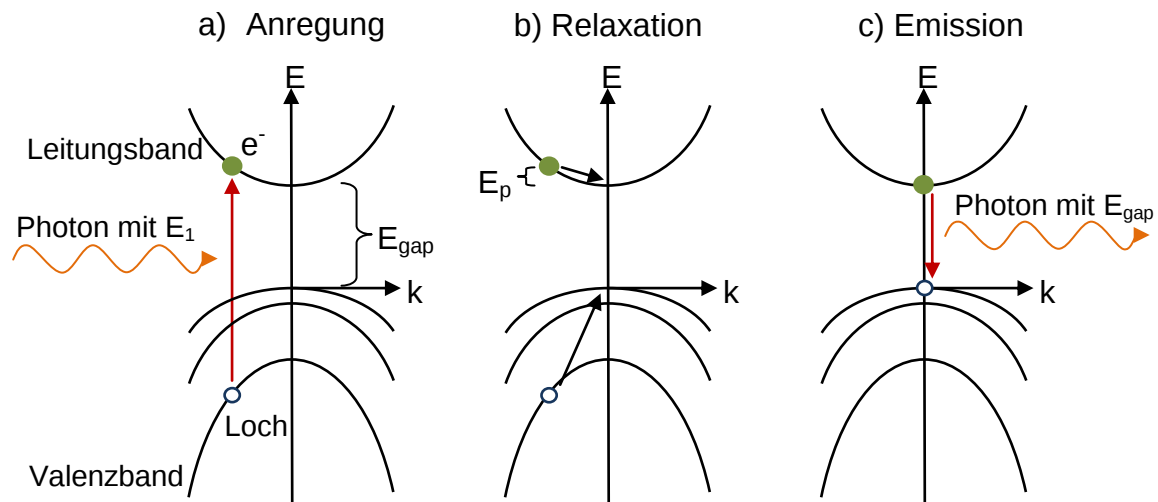


Abbildung 2-10 Schematische Darstellung der PL: a) Anregung mit Photon, Elektron wird vom Valenz ins Leitungsband gehoben, im Valenzband bleibt ein Loch zurück. b) Relaxation von Elektron und Loch an die jeweilige Bandkante. c) Emission von Photon mit Energie der Bandlücke durch Rekombination von Elektron und Loch.

2.8.2 Kathodolumineszenz (KL)

Bei der KL an Halbleitern werden durch Elektronenbeschuss Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angehoben, dadurch werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Wie bei der PL relaxieren Elektron und Loch bis an die jeweiligen Bandkanten. In Folge rekombinieren Elektron und Loch unter der Aussendung eines Photons mit der Energie der Bandlücke.

Der Anregungsvorgang entspricht dabei dem der PL (Abbildung 2-10), die Energie des Elektronenstrahls ist aber mit einigen keV deutlich größer als die eines Lasers (eV Bereich). Die höhere Energie des Elektronenstrahls im Vergleich zu Lasern ermöglicht die Messung von Wide-Bandgap-Halbleitern.

Die räumliche Auflösung ist nicht nur durch den Elektronenstrahlfocus begrenzt, sondern auch durch dessen Energie. Die Energie des Strahls bestimmt die Eindringtiefe, damit geht die Verbreiterung des Anregungsbereichs einher [42].

2.9 Röntgenbeugung (engl. X-Ray diffraction – XRD)

Die Röntgenbeugung ist eine der Standardmethoden zur Strukturbestimmung kondensierter Materie. Dabei wird monochromatische Röntgenstrahlung an kristallinen Festkörpern gestreut. Röntgenstrahlung zeigt die gleichen Beugungserscheinungen wie alle anderen elektromagnetischen Wellen. Aufgrund der geringen Wellenlänge ist es möglich atomare Strukturen zu untersuchen.

Es kommt zur Beugung am Gitter, wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in derselben Größenordnung wie der Abstand zwischen den einzelnen Netzebenen ist. Röntgenstrahlung hat typischerweise eine Wellenlänge von 1pm bis 10nm. Die Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle der Atome des Festkörpers gebeugt. Die ausgehenden Wellen von den einzelnen Atomen interferieren miteinander. Ob konstruktive oder destruktive Interferenz zustande kommt, hängt vom Abstand der Atome und vom Einstrahlungswinkel der Röntgenstrahlung ab.

Mit Hilfe der Winkel, bei denen konstruktive Interferenz auftritt, lassen sich mittels der Bragg-Gleichung die Abstände der Gitterebenen bestimmen. Die Bragg-Gleichung stellt sich wie folgt dar:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ ist die Wellenlänge des Röntgenstrahls, d der Abstand der Netzebenen und n gibt die Beugungsordnung an. Abbildung 2-11 stellt die Beugungsgeometrie schematisch dar.

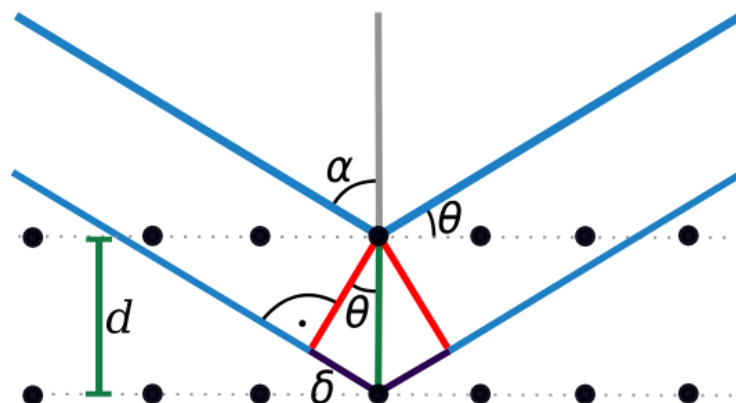


Abbildung 2-11 Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie für XRD-Untersuchungen von kristalliner Materie:

blau: einfallender Strahl; d : Netzebenenabstand; θ : Einfallswinkel
aus <http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Bragg.svg>

2.10 Der Feldeffekttransistor

Ein Transistor ist ein aktives elektronisches Bauelement zum Schalten und Verstärken elektrischer Signale.

Man unterscheidet zwischen zwei Grundtypen von Transistoren, den stromgeregelten bipolaren Transistor und den spannungsgeregelten unipolaren Feldeffekttransistor (FET).

Bipolare Transistoren bestehen aus drei unterschiedlich dotierten Bereichen, die man Emitter, Base und Kollektor nennt. Sie werden über den Basis-Strom gesteuert, wobei eine geringe Leistung benötigt wird.

FETs bestehen aus Source, Drain, Gate und einem Kanal zwischen Source und Drain. Der leitende Kanal bildet sich aus, wenn die Gate-Substrat-Spannung größer als die Einsatzspannung wird. Ist Source und Drain n dotiert, so ist der Kanal p dotiert und man spricht von einem n-Kanal FET. Im anderen Fall, also wenn Source und Drain p dotiert sind, so ist der Kanal n dotiert und man spricht von einem p-Kanal FET.

Abbildung 2-11 zeigt eine schematische Darstellung eines n-Kanal MOSFETs.

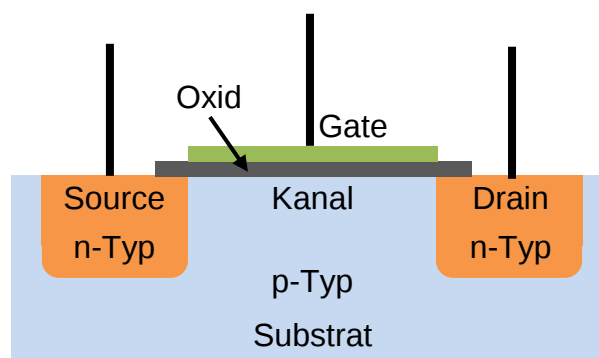


Abbildung 2-12 Schematische Darstellung eines n-Kanal MOSFETs

FETs heißen deswegen unipolar, weil im Kanal nur eine Art von Ladungsträger zur Leitfähigkeit beiträgt, beim p-Kanal-Typ Löcher und n-Kanal-Typ Elektronen. Eine elektrische Spannung, die am Gate anlegt wird, erzeugt ein elektrisches Feld. Dieses Feld beeinflusst die Ladungsträgerdichte im Kanal und somit die Leitfähigkeit des Transistors. Streng genommen spricht man dann von einem MOSFET, wenn ein Metallgate durch ein isolierendes Oxid vom leitenden Teil des Transistors getrennt ist. Die Bezeichnung MOSFET wird aber als Synonym für alle FETs verwendet, bei denen das Gate elektrisch isoliert vom Kanal ist. Durch die vollständige Isolierung des Gates kann sowohl eine positive als auch eine negative Spannung am Gate angelegt werden.

2.10.1 Typen des MOSFETs

Abbildung 2-13 (1) a) zeigt das Konzept eines n-Kanal-MOSFETs: Je nach angelegter Spannung reichern sich im Kanal Ladungsträger an oder verarmen.

Beim Anreicherungs-Typ sind zwei n-Typ-Bereiche (Source und Drain) ins p-Typ-Substrat eingebracht [43]. Durch die zwei p-n-Übergänge und der daraus resultierenden Raumladungszone, die zwischen den unterschiedlich dotierten Bereichen geformt werden, kann kein Strom zwischen Source und Drain fließen. Legt man nun eine Positive Spannung an das Gate an, so drängt das elektrische Feld die Löcher tiefer ins Substrat und somit weg vom isolierenden Oxid. Dadurch bildet sich eine ladungsträgerfreie Zone aus. Erhöht man die Spannung weiter, erhöht sich die Dichte der Elektronen am Interface des Halbleiters und des Isolators. Die Elektronen werden primär von der n dotierten Source und der n-Typ Inversionsschicht bereitgestellt.

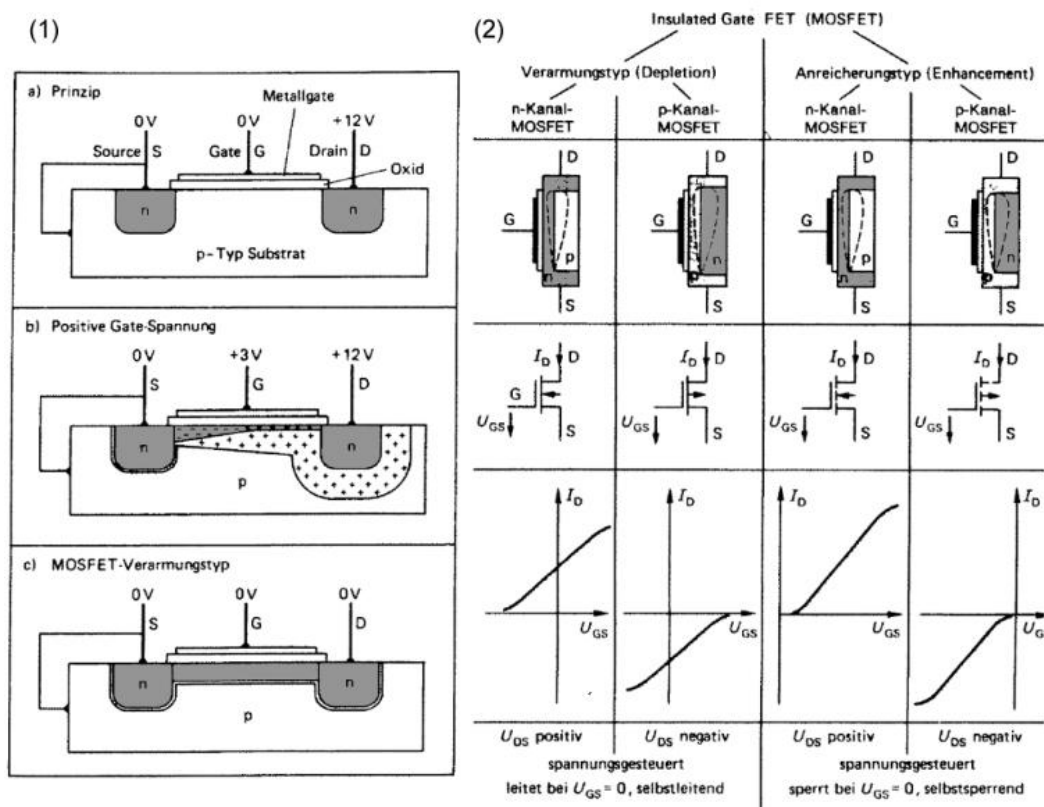


Abbildung 2-13 (1) a) zeigt schematisch einen n-Typ MOSFET im Anreicherungsmodus bei 0V Gate-Spannung; (1) b) zeigt den Kanal eines n-Typ MOSFET bei 3V Gate-Spannung und 12V Spannung am Drain-Kontakt; (1) c) zeigt einem MOSFET in Verarmungstyp-Bauweise; (2) zeigt unterschiedliche MOSFET-Typen inklusive ihrer Transfercharakteristik aus [44]

Die benötigte Einsatzspannung (V_t threshold voltage), also die Spannung die zum Erzeugen der Inversionsschicht benötigt wird, ist je nach verwendetem Material und Kanaldotierung des Transistors anders. Abbildung 2-13 (2) zeigt charakteristische Strom-Spannungskennlinien für die unterschiedlichen

MOSFET-Typen. In den zwei Spalten wird zwischen p- und n-Kanal unterschieden, sie zeigen die Transfercharakteristik. Der Anreicherungs-Typ leitet bei einer Gate-Spannung von 0V nicht, der Verarmungs-Typ hingegen schon.

2.10.2 Charakteristische Parameter des n-Kanal-MOSFETs

Abbildung 2-14 zeigt die schematische Darstellung der typischen Kennlinien eines n-Kanal-MOSFETs, wobei Abbildung 2-14 a) die Transferkennlinie und b) die Ausgangskennlinie zeigt. I_D bezeichnet den Strom zwischen Drain und Source, V_{DS} die Spannung zwischen Drain und Source und V_{GS} die Spannung die am Gate anliegt. Bei der Transferkennlinie wird V_{GS} über I_D bei konstantem V_{DS} aufgetragen, im Unterschied zur Ausgangskennlinie wo V_{DS} über I_D bei konstanter V_{GS} aufgetragen wird.

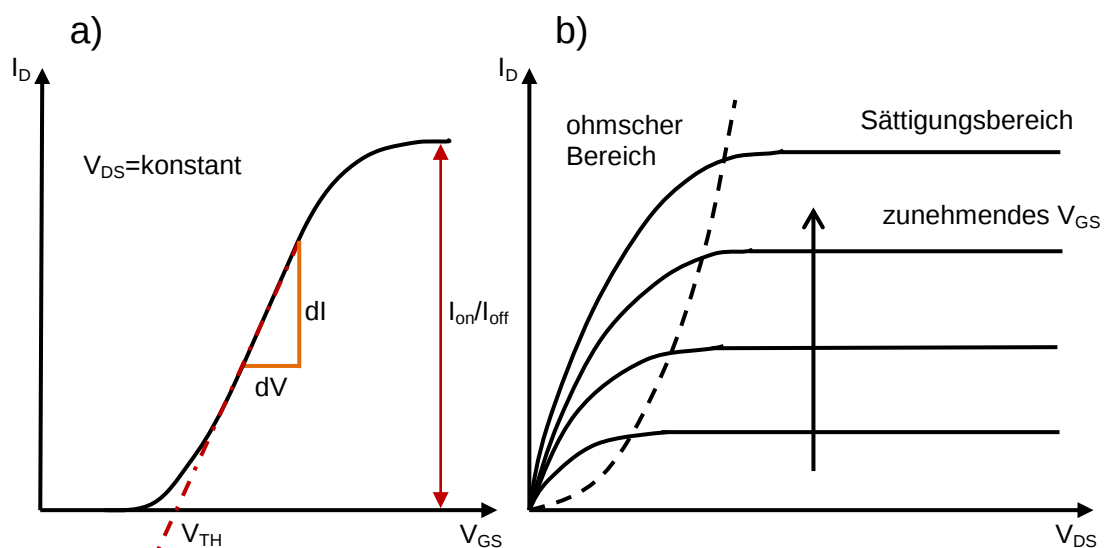


Abbildung 2-14 Typische Kennlinien eines n-Kanal-MOSFETs: a) Transferkennlinie und b) Ausgangskennlinie

Man kann die Strom-Spannungsverhältnisse des n-Kanal-MOSFET in drei Bereiche einteilen (β_n bezeichnet den Übertragungsleitwertfaktor) [45]:

- 1) Unterschwellenbereich (Abbildung 2-14 a) von $V_{GS}=0$ bis V_{TH}): $V_{GS} < V_{TH}$;
- 2) Ohmscher Bereich (Abbildung 2-14 b)): $V_{GS} > V_{TH}$; $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$;

$$I_D = \beta_n \left(V_{GS} - V_{TH} - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS}$$

- 3) Sättigungsbereich (Abbildung 2-14 b)): $V_{GS} > V_{TH}$; $V_{DS} \geq V_{GS} - V_{TH}$;

$$I_D = \frac{\beta_n}{2} (V_{GS} - V_{TH})^2$$

Die Einsatzspannung V_{TH} (engl. threshold voltage) trennt den Unterschwellenbereich vom ohmschen Bereich, in Abbildung 2-14 a) ist V_{TH} der Schnittpunkt der roten strichpunktierten Linie mit der x-Achse.

Im Unterschwellenbereich fließt also im Vergleich zum ohmschen Bereich praktisch kein Strom durch den MOSFET, im ohmschen Bereich verhält sich der MOSFET wie ein linearer Widerstand und im Sättigungsbereich steigt der Strom quadratisch mit V_{GS} . Dieses Verhalten wird durch den sogenannten Pinch Off-Effekt hervorgerufen.

Der Pinch Off-Effekt entsteht, wenn die Gate-Spannung in der Nähe des Drain-Kontakt (V_{GD} ; Spannung am Drain-Kontakt $V_D < 0V$) kleiner als die Einsatzspannung ($V_{GD} < V_{TH}$) wird. Dann wird keine Inversionsschicht in der Nähe des Drain-Kontaktes mehr erzeugt. Der e^- -Transport durch diesen Bereich ohne Inversionsschicht erfolgt dann nur ballistisch. Je höher die Spannung V_D , desto größer wird der Bereich ohne Inversionsschicht um den Drain-Kontakt. Damit wird der Querschnitt des leitenden Kanals nahe dem Drain-Anschluss immer geringer. Durch diese Abschnürung des Kanals ergibt sich die gezeigte Strom-Spannungskennlinie im Sättigungsbereich (Abbildung 2-14 b)).

Um einen MOSFET charakterisieren zu können, gibt es folgende Parameter:

- Die Stromdifferenz zwischen eingeschaltetem und ausgeschaltetem Zustand I_{on}/I_{off} (siehe Abbildung 2-14 a) roter Pfeil).
- Der Subthreshold Swing (Unterschwellen-Steilheit), dieser gibt an, welche Spannung am Gate benötigt wird um den MOSFET über eine Stromdekade zu schalten.

2.10.3 Charakteristische Parameter eines auf NW basierten MOSFET

Für einen auf NW basierten MOSFET wird ein NW auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und mit Kontakten versehen, Source und Drain sind dabei meist Metallkontakte aus Au. Das Gate wird durch eine Isolationsschicht vom NW getrennt. Bei einem „back gated“ MOSFET wird der NW zum Beispiel auf einen hochdotierten Si-Wafer mit Oxidschicht aufgebracht, wobei der hochdotierte Si-Wafer als Back Gate verwendet wird [46].

Nach [46] ist es möglich die Ladungsträgermobilität eines auf NW basierten MOSFET näherungsweise zu berechnen.

Die Ladungsträgerkonzentration im NW kann über die Gesamtladung (Q_{tot}) berechnet werden: $Q_{tot} = C \cdot V_{TH}$

Wobei C die Kapazität des NWs und V_{TH} die Einsatzspannung ist.

Näherungsweise ergibt sich die NW-Kapazität (C) zu:

$$C = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_o L}{\ln\left(\frac{2h}{r}\right)}$$

ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Metalloxids, h ist die Oxiddicke (100nm), L ist die Länge und r der Radius des NWs.

Mit folgender Formel kann die Leitungselektronendichte des NWs berechnet werden:

$$n_e = \frac{Q_{tot}}{e\pi r^2 L}$$

Die Mobilität der Ladungsträger μ kann aus der folgenden Formel berechnet werden:

$$\frac{dI}{dV_g} = \mu \left(\frac{C}{L^2} \right) V_{DS}$$

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Die Abbildung 3-1 zeigt schematisch den apparativen Aufbau zur In_2O_3 -NW-Synthese. Die Hauptkomponenten des Systems sind: ein 3 Zonen-Röhrenofen, eine Quarzglas-Eprouvette, ein Ventil und eine Vakuumpumpe mit Druckanzeige.

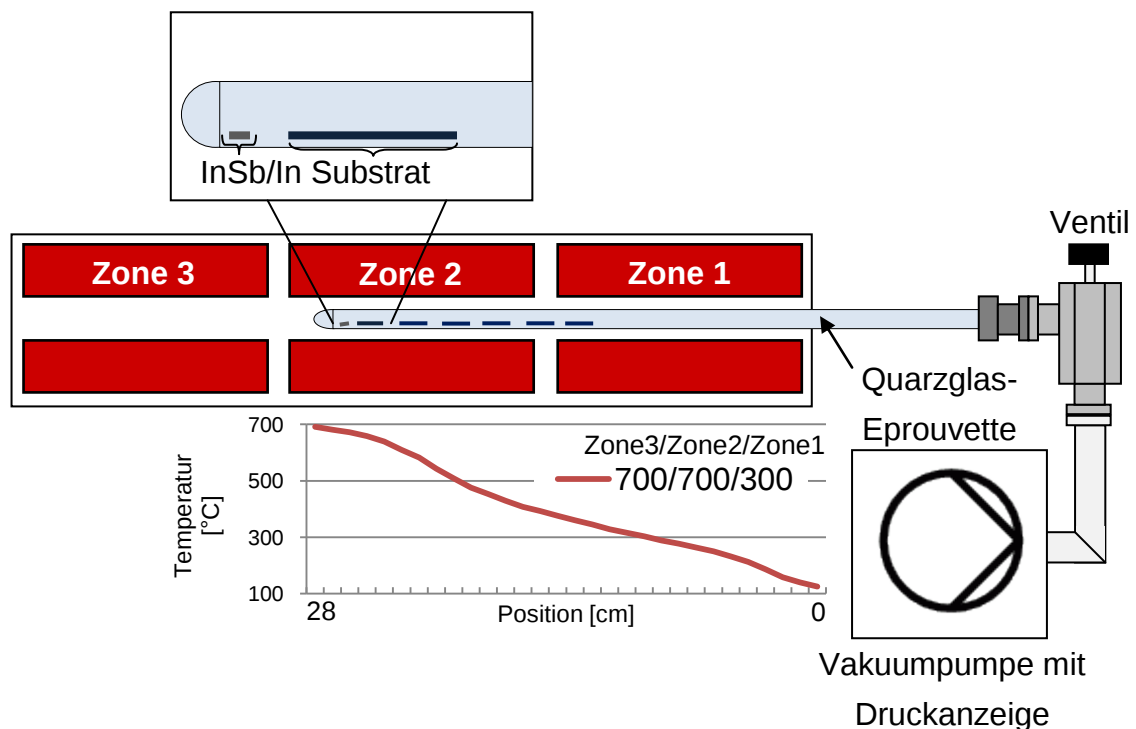


Abbildung 3-1 Versuchsaufbau für In_2O_3 -NW-Synthese bestehend aus: 3 Zonen Heißwandröhrenofen, Quarzglas-Eprouvette, Ventil, Vakuumpumpe mit Druckanzeige und Temperaturprofil bei den Temperaturen in Zone3 700°C, in Zone2 700°C und in Zone1 300°C

Die 3 Zonen des Röhrenofens können individuell auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden, wobei die maximal erreichbare Temperatur bei 1100°C liegt. Man erreicht durch Einstellen von unterschiedlichen Temperaturen in den verschiedenen Heizzonen einen Temperaturgradienten (Diagramm in Abbildung 3-1) über die Länge der Eprouvette.

Die Quarzglas-Eprouvette hat eine Länge von 75cm und einen Innendurchmesser von 10mm. Die Eprouvette wird über Klemmverschraubung an das Faltbalg-Ventil angeschlossen. Die Vakuumpumpe ist als kombinierter Pumpstand mit Turbopumpe und Vorpumpe für Anwendungen im Hochvakuum ausgeführt und mit einer Druckanzeige versehen.

Zur Messung der Temperaturkurve wird der Ofen aufgeheizt, dann eine Eprouvette ohne Kupplung eingeschoben und anschließend mit einem Temperaturfühler das Temperaturprofil zentimeterweise abgefahren und die Werte aufgenommen. Abbildung 3-2 zeigt die 3 Temperaturprofile, die für die NW-Synthese eingesetzt werden. Der Nullpunkt der Positionsangaben liegt an der rechten Ofenöffnung, das bedeutet Position 28 ist am weitesten im Ofen (Abbildung 3-1). Die unterschiedlichen Kurven unterscheiden sich in den eingestellten Temperaturen der einzelnen Heizzonen.

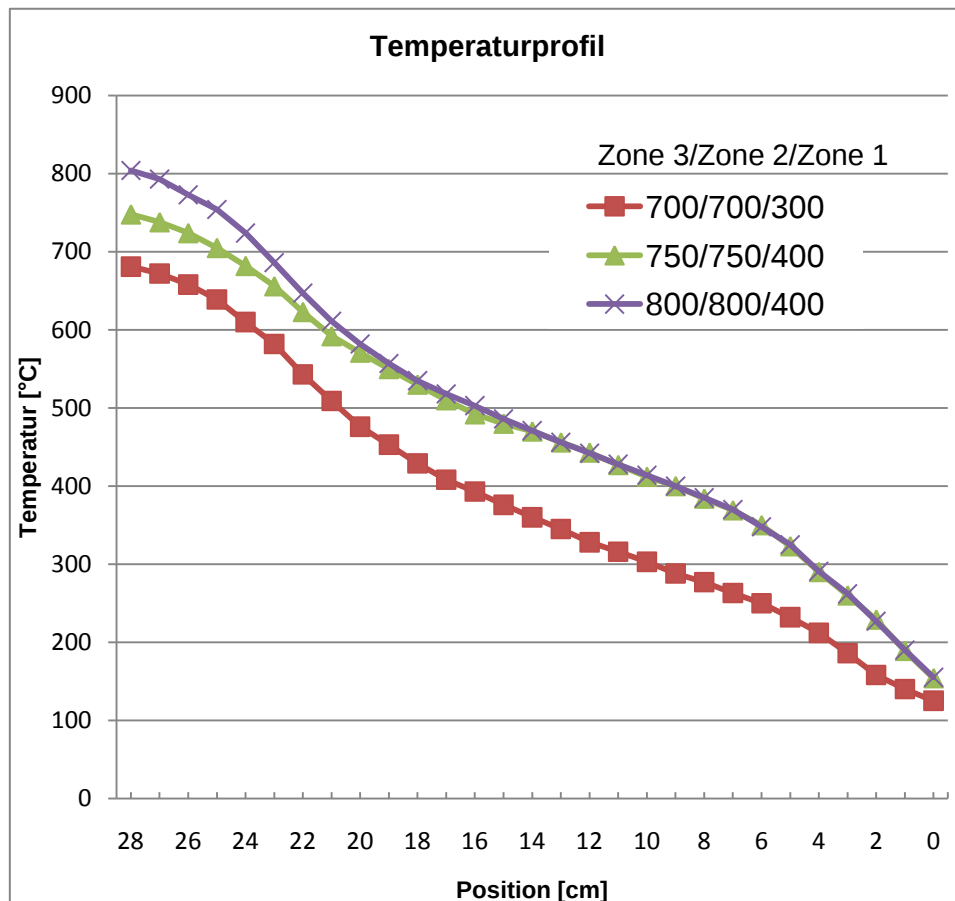


Abbildung 3-2 Temperaturprofil im Heißwandröhrenofen in Abhängigkeit der eingestellten Zonentemperaturen

Bei der Synthese der NWs ist dieser Temperaturgradient von Vorteil, da damit gleichzeitig mehrere Substrattemperaturen untersucht werden können.

3.2 Substratvorbereitung

Als Substrate werden Saphir R-Cut, Si(111) und Si(100)-Wafer eingesetzt. Diese werden in 0,5cm*2cm große Stücke geteilt und anschließend mit Aceton und Isopropanol gereinigt. Die Si-Proben werden zusätzlich noch 10 Sekunden in gepufferte Flusssäure ($\text{HF:NH}_4\text{F}=1:7$) getaucht und mit destilliertem Wasser abgespült. Dieser Vorgang ist notwendig um die native Oxidschicht zu entfernen.

Anschließend wird entweder Au als Katalysator aufgedampft/aufgesputtert oder Goldkolloide mit einem Durchmesser von 10, 80 oder 200nm aufgebracht.

Lässt man die Kolloidlösung bei Raumtemperatur verdampfen, so zeigt sich an den Rändern eine Anhäufung von Goldpartikeln, diese führen in späterer Folge an diesen Stellen zu vermehrtem NW-Wachstum. Um diese Anhäufung zu verhindern, wird das Substrat auf 70°C erhitzt. Tropft man dann die Kolloidlösung auf, beginnt sich der Tropfen über das Substrat zu bewegen. Dies führt zu einer weitgehend homogenen Verteilung der Au-Kolloide auf der Probe.

Um zu überprüfen, ob NW-Wachstum auch mit anderen Katalysatoren möglich ist, wird ein SiO_2 -Substrat, wie in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt, mit unterschiedlichen Metallen besputtert. Die Sputterleistungen und die Schichtdicken sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

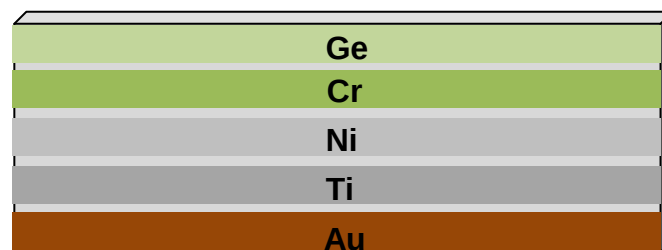


Abbildung 3-3 Anordnung der verschiedenen Metalle (Ge, Cr, Ni, Ti und Au) auf SiO_2 -Substrat

Element	Leistung [W]	Zeit [s]	Schichtdicke [nm]
Ge	50	3	2
Ni	50	6	2
Cr	100	3	2,5
Ti	50	12	2
Au	50	3	5

Tabelle 3-1 – Sputterleistungen, Zeiten und Schichtdicken zum Aufputtern der Ge, Ni, Cr, Ti und Au Schichten

3.3 Durchführung der NW-Synthese

In oder InSb-Stückchen und Substratplättchen werden in die Eprouvette, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, mit einem Glasstab eingeschoben. Bei den ersten Versuchen wird im vorderen Bereich der Eprouvette das InSb/In gelegt und im Anschluss bis zu fünf Substratstücke. So ist es möglich, einen Temperaturbereich von 400°C bis 600°C mit nur einem Versuch erfassen zu können.

In Folge wird die Eprouvette vakuumdicht an das Ventil angeschlossen, und auf einen Druck von typischerweise $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar abgepumpt. Anschließend wird das Ventil geschlossen. Die Eprouvette aus Quarzglas wird in den Ofen bei den gewünschten Syntheseparametern geschoben. Nach typischerweise 60min wird der Ofen ausgeschaltet und die Eprouvette entnommen. Sobald die Eprouvette abgekühlt ist, können die Substratstücke entnommen werden.

3.4 Vorbereiten der Probe für TEM- und Raman-Untersuchungen

Bei den Wachstumsversuchen wird unter anderem auch Saphir verwendet. Da dieses Material ein Isolator ist, kommt es beim Betrachten mit dem REM zu sehr starken Aufladungen und dadurch zu einer Verminderung der Bildqualität. Um einzelne NWs hinsichtlich ihrer morphologischen und elektrischen Eigenschaften untersuchen zu können, ist es notwendig, die NWs vom Substrat abschütteln.

3.4.1 Vereinzeln der Nanowires

Das Substrat mit den aufgewachsenen Nanowires wird in ein 0,5ml Polyethylen-Reaktionsgefäß gegeben, mit Isopropanol gefüllt, verschlossen und 3min im Ultraschallbad bei 100% Leistung belassen. Die NWs brechen dabei vom Substrat ab und liegen dann in einer Lösung vor.

3.4.2 Vorbereiten der Probe für Raman-Untersuchungen

Die NWs, werden wie zuvor beschrieben, in Isopropanol abgeschüttelt und auf ein Stück Silizium mit einer 300nm dicken Nickelschicht aufgetropft. Zum Auftropfen wird das Substrat auf 70°C erwärmt und anschließend 10µl NW-Lösung aufgebracht. Ni ist Raman-inaktiv und daher ideal als Substrat geeignet. Dieser Umstand erleichtert die Aufnahme von Raman-Spektren enorm, da so das gemessene Signal nur vom NW und nicht vom Substrat kommen kann. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Nickels sind auch gut aufgelöste REM-Aufnahmen möglich.

3.4.3 Vorbereiten der Probe für TEM-Untersuchung

Die vom Saphir abgeschüttelten NWs werden auf ein TEM-Grid aufgebracht. Das TEM-Grid besteht aus einem Cu-Gitter mit $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ großen Aussparungen und einer unterhalb angebrachten 20nm dicken C-Schicht mit $1,2\mu\text{m}$ großen Löchern.

Abbildung 3-4 zeigt einen Teil des TEM Grids. In a) ist das Cu-Gitter mit den $40 \times 40\mu\text{m}$ großen Aussparungen gut zu erkennen und in b) ist ein vergrößerter Ausschnitt mit In_2O_3 -NW dargestellt.

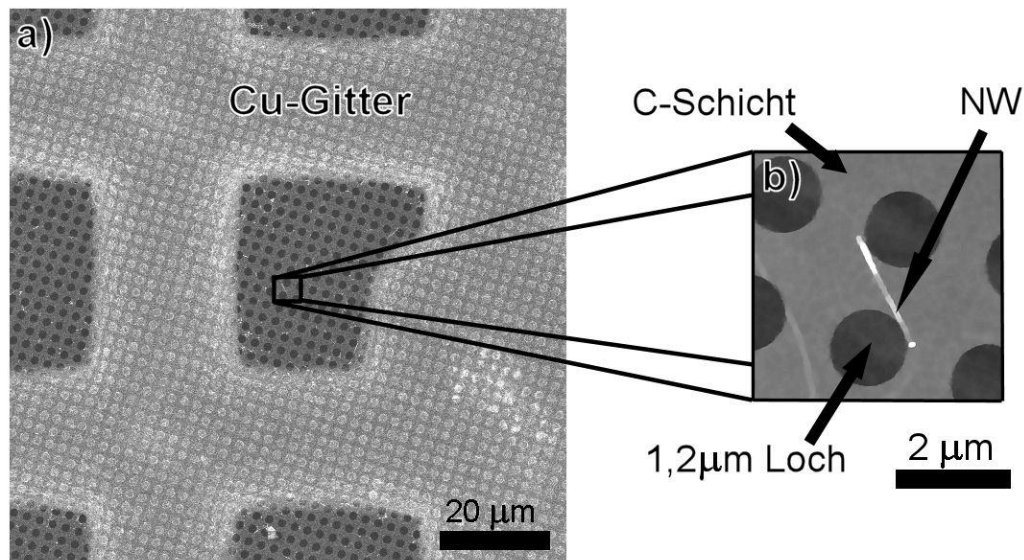


Abbildung 3-4 TEM-Grid mit: a) Cu-Gitter mit $40 \times 40\mu\text{m}$ großen Aussparungen
b) Detailaufnahme der Cu-Gitter mit 20nm dicker C-Schicht mit $1,2\mu\text{m}$ Löchern und In_2O_3 -NW

3.5 Das konfokale Raman-Mikroskop

Es wird ein konfokales Mikroskop der Firma Witec (alpha300r) für die Raman-Messungen (siehe Abbildung 3-5) verwendet. Dieses konfokale Mikroskop nimmt nur Signale aus einer z-Ebene auf. Dieser spezielle Aufbau, in Verbindung mit der hohen räumlichen Auflösung von zirka $300\mu\text{m}$, ermöglicht es, einzelne NWs zu vermessen. Der verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 532nm (Argon-Ionen-Laser). Abbildung 3-5 zeigt schematisch den Raman-Messaufbau. Beginnend beim Laser, wird der Lichtstrahl durch eine Glasfaser zum Strahlteiler geleitet, dort teilt sich der Strahl und wird einmal Richtung in Probe und einmal zum Detektor geleitet. Das Objektiv bündelt das Licht und fokussiert es auf die Probenoberfläche. Das Raman-gestreute Licht der Probe geht zurück durch das Objektiv und den Strahlteiler zum Filter. Dabei handelt es sich um einen Raman-Notch Filter (Langpassfilter von RazorEdge®), der ab einer Wellenzahl von ca. 80cm^{-1} „öffnet“ und dann 50% des ursprünglichen Signals durchlässt. Der Filter ist notwendig um die Rayleigh-Linie im Raman-Spektrum zu unterdrücken. Das Licht wird dann durch ein Spektrometer geleitet, das das Signal auf einen CCD Detektor projiziert.

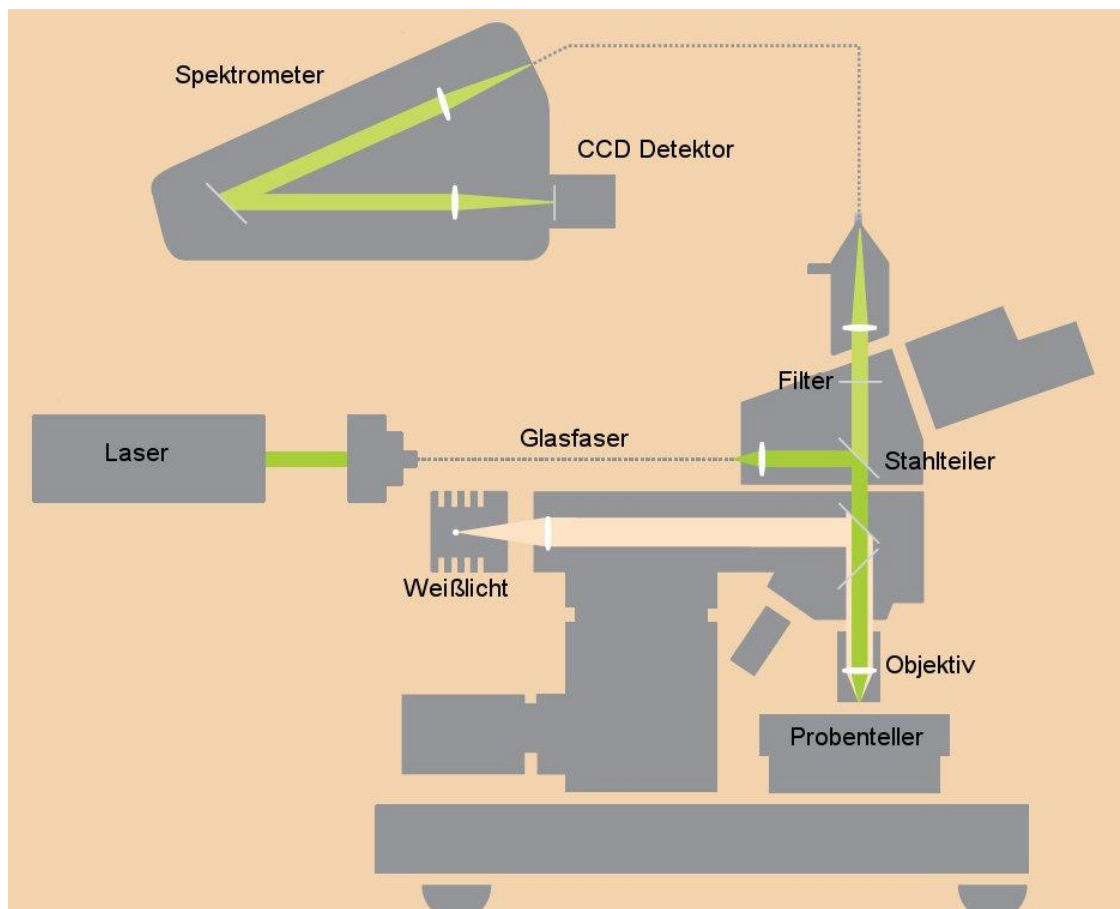


Abbildung 3-5 schematischer Raman-Messaufbau (Witec alpha300r) aus <http://www.witec.de/en/products/raman/alpha300r/alpha300Rflyer.pdf>

Nach dem Filter wird das Licht wieder gebündelt und in eine Glasfaser eingeschleust. Diese leitet das Licht weiter an ein Spektrometer mit angeschlossenem CCD-Detektor.

3.5.1 Messablauf

Als Substrat wird ein Si-Stück mit einer 300nm dicken Ni-Schicht verwendet. Die Nickelschicht hat den Vorteil, dass sie nicht Raman-aktiv ist. Auf dieses Waferstück wurde eine NWs-Lösung aufgetropft.

Das Si-Stück wird auf den Probenhalter gelegt und mit Hilfe des optischen Mikroskopes wird auf einen NW scharf gestellt. Dann wird der Filter eingeschoben und das Weißlicht abgeschaltet. Anschließend wird der Laser eingeschaltet. Durch Bewegen des Probenhalters in x-, y- und z-Richtung wird auf die maximale Raman-Intensität optimiert.

3.6 Photolumineszenz

Abbildung 3-6 zeigt den Messaufbau der PL-Messung. Die orangenen Pfeile stellen schematisch den Strahlengang des Lichtes dar. Eine Xe-Dampflampe erzeugt Licht im UV-Bereich. Das Licht wird weiter in den ersten Monochromator geleitet und von dort weiter zur Probe. Das verwendete Messgerät (FS920 der Firma Edinburgh Instruments) bestrahlt eine Fläche von zirka 2mm*15mm. Das von der Probe emittierte Licht wird in einen weiteren Monochromator spektral aufgelöst mit einem CCD-Detektor detektiert.

Die skizzierte Messanordnung ermöglicht es einerseits, bei fixer Anregungswellenlänge das PL-Signal spektralaufgelöst zu messen, andererseits die Wellenlänge der Anregung mittels des nach der Quelle angebrachten Spektrometers zu variieren und das PL-Signal bei einer fixen Wellenlänge zu messen. Anregungswellenlänge und Detektionswellenlänge dürfen nicht gleich gewählt werden, da sonst eine zu hohe Lichtintensität den Detektor zerstören würde. Daher wird immer ein Abstand von 15nm zwischen Anregungswellenlänge und Detektionswellenlänge eingestellt.

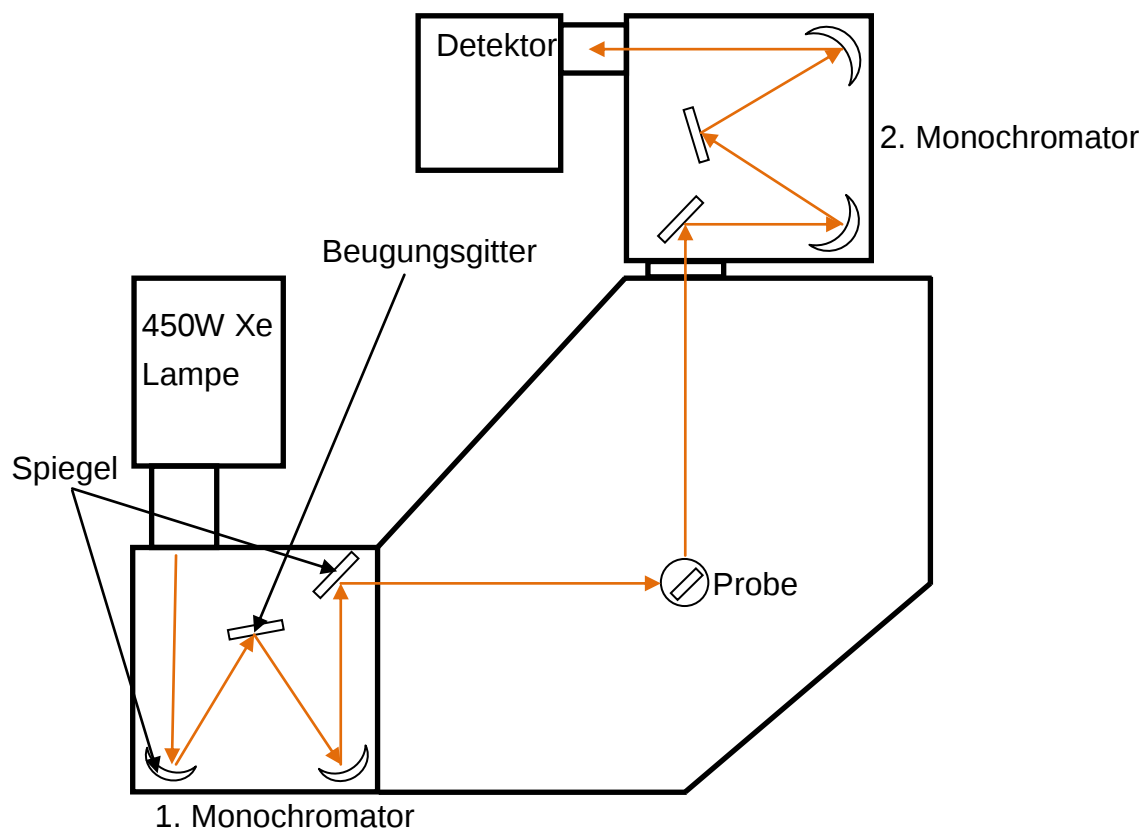


Abbildung 3-6 Schematischer PL-Messaufbau
mit eingezeichnetem Strahlengang des Lichtes (orangene Pfeile); Messaufbau besteht aus:
450W Xe-Dampflampe, 1. Monochromator, Probe, 2. Monochromator und Detektor

3.7 Kathodolumineszenz

Abbildung 3-7 zeigt schematisch den verwendeten Kathodolumineszenz-Messaufbau, dabei liegt die Probe im ersten Focuspunkt eines elliptischen Spiegels und der Detektor im zweiten. Der Elektronenstrahl trifft senkrecht von oben, also aus der z-Richtung auf die Probe. Um ein optimales Signal zu erhalten, muss die Neigung und der Winkel des elliptischen Spiegels auf die Probe eingestellt werden.

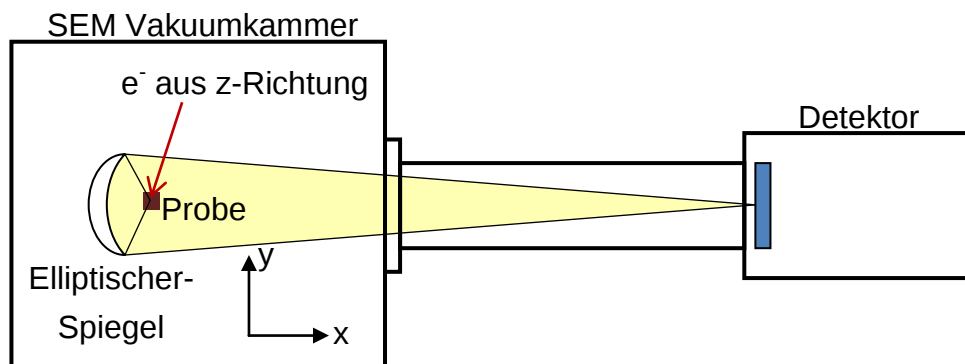


Abbildung 3-7 Schematischer Kathodolumineszenz- Messaufbau; Aufgebaut aus: SEM Vakuumkanter mit Probe und elliptischem Spiegel und angeschlossenem Detektor

Durch Abscannen der Probe mit dem Elektronenstrahl in der x-y-Ebene wird ein Lichtsignal für jede Koordinate der Probe aufgenommen. Es kann eine Auflösung von 20nm erreicht werden, die ausreichte, einzelne NWs voneinander zu unterscheiden. Gleichzeitig zum Lumineszenzsignal werden auch die von der Probe rückgestreuten Elektronen detektiert. Auf diese Art kann gleichzeitig ein REM-Bild aufgenommen werden.

Das REM arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 12 kV. Der verwendete Detektor (Hamamatsu R3896) hat einen Messbereich für Photonen von 200 bis 900nm, misst jedoch nicht spektral aufgelöst.

3.8 Elektrisches Kontaktieren einzelner NWs

Um die NWs elektrisch kontaktieren zu können, musste ein Si-Waferstück mit 100nm Oxidschicht mit Ti-Au-Pads zum Aufsetzen der Messspitzen versehen werden. Dies erfolgte mit Hilfe der optischen Lithographie und einem Umkehr-Lack (Image Reversal), anschließendem Aufputtern von Metall und abschließendem „Lift Off“ Prozess. Anschließend werden die NWs aufgebracht und mit der E-Line (REM für Elektronenstrahlolithographie) und erneutem Aufputtern von Metall und „Lift Off“ Prozess an die Pads angeschlossen. Abbildung 3-8 zeigt das Substrat mit den Ti-Au-Pads in verschiedenen Vergrößerungen, die Bilder in schwarzweiß wurden mit dem REM aufgenommen. Das oberste Farbbild zeigt das gesamte Substratstück mit den golden glänzenden Ti-Au-Pads zum Aufsetzen der Messspitzen (siehe Kapitel 3.8.3), die nächste Vergrößerungsstufe zeigt vier dieser Pads mit den vertikalen Zuleitungen zum NW. Bei der stärksten Vergrößerung erkennt man dann den kontaktierten NW unter den Ti-Au-Kontakten.

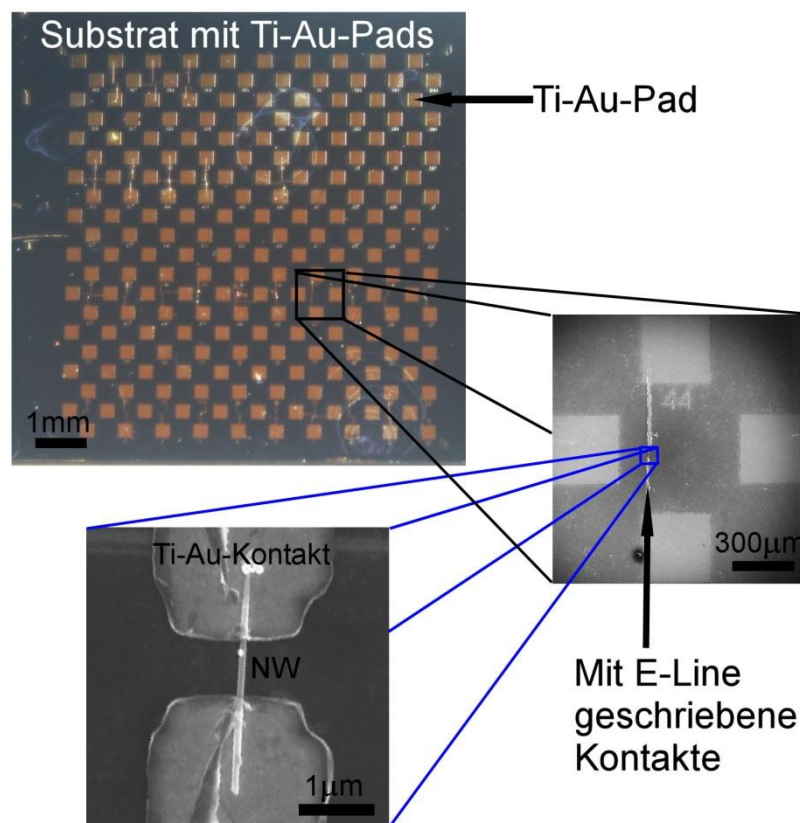


Abbildung 3-8 Darstellung von Substrat mit Ti-Au-Pads, Zuleitungen vom Pad zum NW und mit Ti-Au-Kontakten versehenen NW

Die Prozesse, die zur elektrischen Kontaktierung der NWs notwendig sind, werden in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

3.8.1 Ti-Au-Pad-Herstellung mittels optischer Lithographie, Aufputtern von Metall und „Lift Off“ Technik

Abbildung 3-9 zeigt schematisch den Prozessablauf der Pad-Herstellung mittels optischer Lithographie, Aufputtern von Metall und „Lift Off“ Technik.

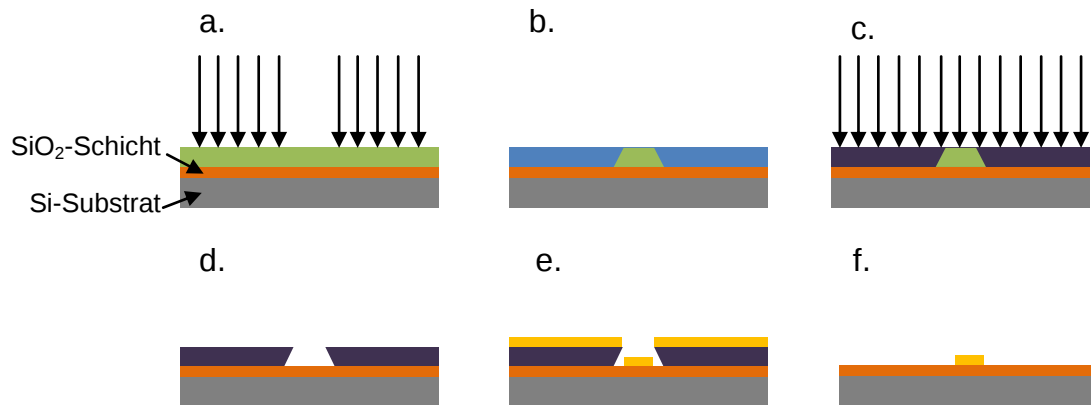


Abbildung 3-9 Schematische Darstellung der optischen Lithographie, des Aufputterns von Metall und der „Lift Off“ Technik:

Grau: Si-Substrat, Orange: SiO₂-Schicht, Grün: unbelichteter Lack, Blau: belichteter Lack, Lila: gebackener Lack und Gelb Ti-Au-Schicht.

Mit Hilfe dieser Methode werden mikroskopische Ti-Au-Pads auf dem Si-Wafer hergestellt, die in weiterer Folge dem Aufsetzen der Messspitzen dienen. Für die Herstellung sind folgende Schritte notwendig:

- Fotolack wird auf einen hochdotierten Siliziumwafer mit einer 100nm dicken SiO₂ Schicht aufgespinnt (35s bei 1000U/min). In Folge wird der Wafer bei 120°C für eine Minute auf die Heizplatte gelegt (pre-bake) und dann in den Mask Aligner eingelegt, um die Maske auszurichten. Es wird für 3,5 Sekunden bei 12 mW/cm² belichtet.
- Der Wafer wird wieder eine Minute bei 120°C auf die Heizplatte gelegt. Dieser sogenannte Umkehrschritt macht die belichteten Bereiche unlöslich für den Entwickler.
- Der Wafer wird wieder in den Mask Aligner eingelegt und für 7 Sekunden flutbelichtet, dadurch wird der im Punkt a. nicht belichtete Bereich entwickelbar.
- Der Fotolack wird mit MIF726 entwickelt und 20s gewässert (H₂O fungiert als Stopper). Die Lackkanten haben spitze Winkel zum Substrat, dadurch funktioniert der Lift-Off nach dem Aufbringen des Metalls deutlich besser als wenn es zwischen Lack und Substrat stumpfe Winkel geben würde.

- e. Im Anschluss kann eine Titan-Gold Schicht aufgesputtert werden. Dazu wird zuerst das Titan-Target bei 100W für 60 Sekunden von einer dünnen Oxidschicht gereinigt, dann Titan bei 25W für 3x60 Sekunden auf die Probe aufgebracht und abschließend die Probe mit Gold bei 50W 2x60 Sekunden lang beschichtet. Die Ti-Haftschrift hat somit eine Dicke von zirka 18nm und die Au-Schicht eine Dicke von zirka 200nm.
- f. Der Lift-Off erfolgt in Acton bei 60°C für 60min. Die am Lack aufliegende Ti-Au-Schicht kann im Ultraschallbad bei 50% Leistung entfernt werden.

3.8.2 Herstellen von Zuleitungen zu den NWs mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie, Aufputtern von Metall und „Lift Off“ Technik

Abbildung 3-10 zeigt eine schematische Darstellung des Herstellens von Zuleitungen zu den NWs mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie.



Abbildung 3-10 Schematische Darstellung des Herstellens von Zuleitungen zu den NWs mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie, Aufputtern von Metall und „Lift Off“ Technik; Grau: Si-Substrat, Orange: SiO₂-Schicht, Grün: unbelichteter Lack, Blau: belichteter Lack, und Gelb Ti-Au-Schicht.

Das Kontaktieren der NWs erfolgt in folgenden Schritten:

- a. Auf das zuvor hergestellte Substrat mit mikroskopischen Ti-Au-Pads wird die NWs-Lösung aufgetropft (Kapitel 3.4). Die Position der einzelnen NWs bestimmt man nach genauer Ausrichtung des Substrates mit dem REM (Gerätebezeichnung: E-Line).
Die E-Line ist in der Lage zu jedem Bild die genaue Position auf dem Substrat abzuspeichern.
- b. Die Probe muss wieder ausgeschleust und Lack (PMMA) aufgebracht werden. Nach einer neuerlichen genauen Ausrichtung der Probe und Positionierung der zu schreibenden Leiterbahnen in einem CAD-Programm, kann mit dem Elektronenstrahl der Lack belichtet werden.
- c. In Folge wird der Lack 40 Sekunden lang entwickelt. Im Anschluss kann eine Titan-Gold Schicht aufgesputtert werden.

- d. Es wird zuerst das Titan-Target bei 100W für 60 Sekunden von einer dünnen Oxidschicht gereinigt, dann Titan bei 25W für zweimal 60 Sekunden auf die Probe aufgebracht und abschließend die Probe mit Gold bei 50W 60 Sekunden lang beschichtet. Die Ti-Haftschrift hat somit eine Dicke von zirka 12nm und die Au-Schicht eine Dicke von zirka 100nm.
- e. Für den Lift-Off-Prozess wird der Wafer 60min bei 60°C in Acton gegeben. Die verbliebenen Reste der Ti-Au-Schicht auf den Lack werden dann im Ultraschallbad bei 20% Leistung entfernt. Diese geringe Leistung war notwendig, um ein Ausbrechen der NWs zu verhindern. Im Anschluss wird die fertige Probe mit Isopropanol gereinigt.

Nicht alle NWs sind leitend mit den Pads verbunden, denn nicht immer gelingt die Ausrichtung in der E-Line exakt, wodurch ein Versatz der Leiterbahnen entsteht und die Kontakte verfehlen die NWs. Eine weitere Fehlerquelle ist der „Lift Off“ Prozess, bei dem immer wieder Au an den feinen Stegen haften bleibt und so einen Kurzschluss zwischen den Kontakten bewirkt.

Abbildung 3-11 zeigt eine schematische Darstellung eines kontaktierten NWs. Das hochdotierte Si kann dabei als Back Gate verwendet werden und ermöglicht es den NW wie einen Feldeffekttransistor zu betreiben. Die Oxidschicht darf aber nicht zu dünn sein, da zu große Leckströme die Messung verfälschen und unbrauchbar machen würden. Eine 100nm dicke Oxidschicht erwies sich bei den folgenden Messungen als geeignet.

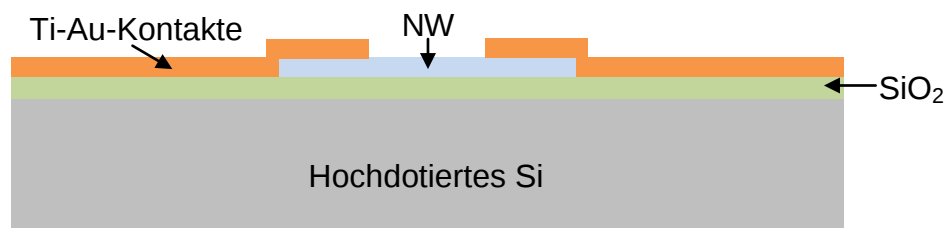


Abbildung 3-11 Schematische Darstellung von kontaktiertem NW auf hochdotiertem Si mit SiO₂-Schicht und Ti-Au-Kontakten

3.8.3 Elektrische Charakterisierung der NWs am Spitzenmessplatz

Um die NWs elektrisch zu charakterisieren, werden als Messgerät ein Keithley 4200-SCS und als Messtisch der Cascade Microtech Summit 11000 AP verwendet. Abbildung 3-12 a) zeigt den Messtisch, b) das Messgerät Keithley 4200-SCS und c) zeigt eine schematische Darstellung der 2-Punkt-Messung. Der ganze Messaufbau wird in Folge nur mehr als Spitzenmessplatz bezeichnet. Der Spitzenmessplatz ermöglicht 2- und 4-Punkt Messungen an NWs, zudem ist es möglich Back Gate-Messungen (BG-Messungen) durchzuführen.

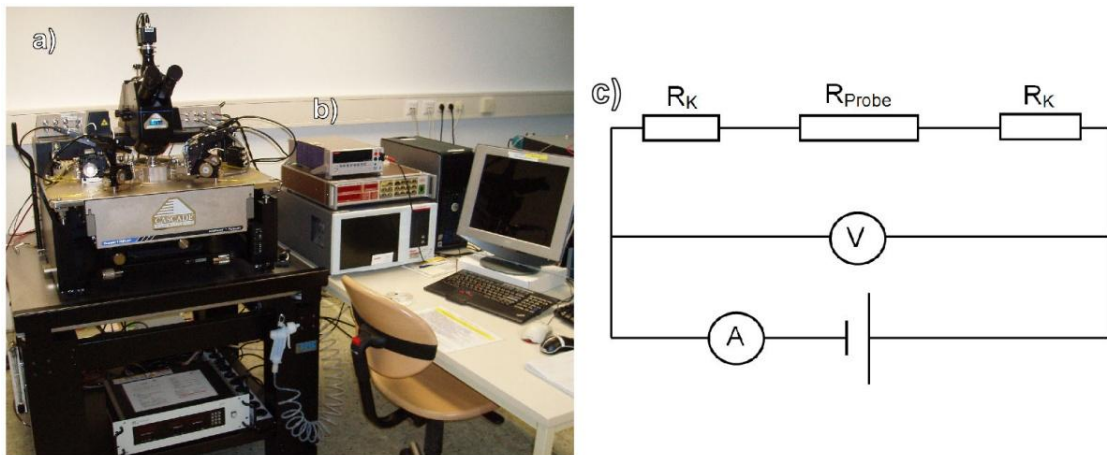


Abbildung 3-12 Elektrisches Vermessen von Halbleitern a) Spitzenmessplatz, b) Halbleiter Analyser und c) schematische Darstellung der 2-Punkt-Messung

Zur Vermessung der In_2O_3 -NWs werden die Messspitzen unter dem Mikroskop auf die mikroskopischen Ti-Au-Pads aufgesetzt. Bei „Back-Gate“-Messungen wird von oben durch die SiO_2 -Schicht gekratzt und eine Messspitze direkt auf das hochdotierte Si-Substrat aufgesetzt und als Back Gate verwendet.

Bei der 2-Punkt-Messung misst man über den Spannungsabfall bei einem bestimmten Strom neben dem Widerstand der Probe (R_{Probe}) auch die Kontaktwiderstände (R_K) mit. Der Gesamtwiderstand (R_{ges}) ergibt sich damit zu:

$$R_{\text{ges}} = 2R_K + R_{\text{Probe}}$$

Der Gesamtwiderstand kann mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes aus Spannungsabfall und Strom bestimmt werden:

$$R_{\text{ges}} = \frac{V}{I}$$

Bei einer 4-Punktmessung wäre die genaue Bestimmung des Widerstandes des kontaktierten NWs möglich, auf Grund der geringen Länge der synthetisierten In_2O_3 -NWs ist diese aber nicht möglich.

3.8.4 Elektrische Charakterisierung der In_2O_3 -NWs im Vakuum und bei tiefen Temperaturen

Für die elektrische Messung im Vakuum muss eine Stromdurchführung in die Vakuum-Kammer des REMs eingebaut werden. Da die mikroskopischen Ti-Au-Pads zur Vermessung der NWs am Spitzenmessplatz zu klein sind um direkt an ihnen die Lötunkte für die Kabeln des Adapters zu setzen, werden die Pads mit $35\mu\text{m}$ dicken Au-Drähten an eine Platine mit größeren Kontakten gebondet. An die Platine wird ein seriell Kabel angelötet, um einen Anschluss an die Stromdurchführung des REMs herzustellen. Abbildung 3-13 zeigt ein Messmodul bestehend aus Kupferplättchen, Chip mit Ti-Au-Pads, die an eine Platine mit $35\mu\text{m}$ dicken Au-Drähten gebondet sind.

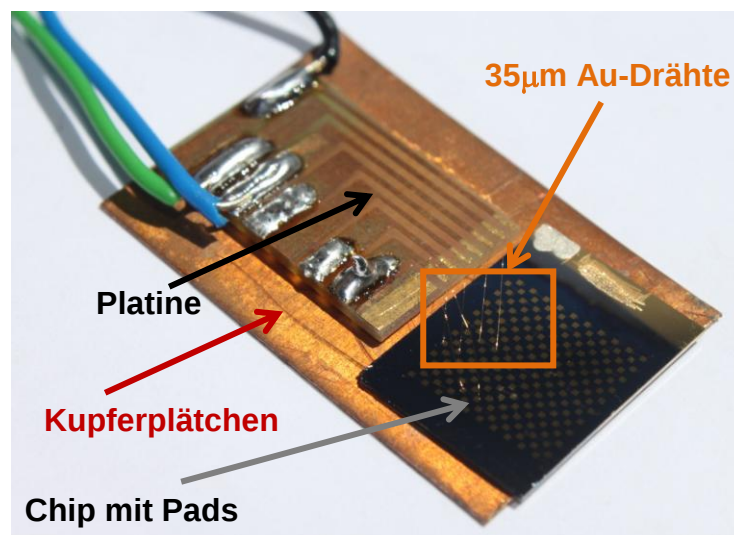


Abbildung 3-13 Messmodul bestehend aus: Kupferplättchen mit aufgeklebten Chip mit Ti-Au-Pads und Platine; Die Ti-Au-Pads auf dem Chip sind mit $35\mu\text{m}$ dicken Au-Drähten an die Platine gebondet.

Für Tieftemperaturmessungen bis zu -260°C wird ein Kryostat, der kontinuierlich von flüssigem Helium durchströmt wird, verwendet. Die Temperatur im Kryostaten kann einerseits über den Durchfluss des Heliums und andererseits über ein Heizelement geregelt werden.

Das Messmodul aus Abbildung 3-13 wird verwendet. An die Platine werden die Kontakte der elektrischen Durchführungen des Kryostaten angelötet. Um das Zerstören der NWs durch elektrostatische Entladungen während des Lötens und des Anschließens des Messgerätes zu verhindern, werden Bonddrähte zwischen den Zuleitungen zu den NWs angebracht. Sind alle Gräte angeschlossen, wird dieser Kurzschluss-Bonddraht wieder entfernt. Das Vakuum in der Messkammer liegt im Bereich von 10^{-5}mbar . Die NWs werden in einem Bereich von 27°C bis -248°C vermessen.

4 Ergebnisse

4.1 Einfluss der Syntheseparameter auf das Wachstum von In_2O_3 -NWs

Die folgenden Kapitel beschreiben den Einfluss der Proben temperatur, des Substrat und des Katalysators auf das Wachstum der In_2O_3 -NW.

Die Wachstumszeit betrug bei allen Wachstumsversuchen 60min. Vor Versuchsbeginn wurde der Druck im Quarzglasrohr, wenn nicht anderes angegeben, auf $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar geregelt.

4.1.1 Einfluss der Proben temperatur

Abbildung 4-1 zeigt den Temperatureinfluss auf das Wachstum von In_2O_3 -NWs auf Si(100) Proben. Als Metall-Katalysator wurden 80nm Au-Kolloide eingesetzt. Diese hatten den Vorteil, dass die NWs nicht extrem dicht auf dem Substrat wuchsen. So war es einfacher, eine Aussage über die Länge der einzelnen NW bei den verschiedenen Temperaturen zu treffen. Als Precursor wurde InSb bei 650 °C verdampft.

Abbildung 4-1 a) zeigt den Wachstumsversuch bei einer Temperatur von 600°C. Es sind hier keine NWs sondern nur die 80nm dicken Au-Kolloide als weiße Punkte erkennbar.

In Abbildung 4-1 b) zeigt das sich bei einer Temperatur von 520°C bis zu 700nm lange NWs bilden. Die NWs waren am Substrat dicker als unter dem Au-Tropfen an der Spitze. Der Durchmesser des Au-Topfen war größer als der des NWs.

Bei einer Temperatur von 470°C wuchsen die NWs am Besten und waren bis zu 2µm lang (Abbildung 4-1 c)). Der Au-Katalysatortropfen war wieder an der Spitze des NWs und vom Durchmesser dicker als der NW. Die NWs hatten über die gesamte Länge etwa den selben Durchmesser.

Schließlich, bei einer Temperatur von 400° in Abbildung 4-1 d), sind die NWs kürzer und erreichen bei 400°C nur mehr eine maximale Länge von etwa 1µm. Die NWs sind konisch, wobei sie am Substrat dicker sind, der Au-Topfen ist wieder etwas dicker als der NW.

Es ist bei keiner der Si(100)Proben eine bevorzugte Wachstumsrichtung zu erkennen. Die optimale Wachstumstemperatur liegt demnach für In_2O_3 -NWs bei den verwendeten Versuchsbedingungen im Bereich von 470°C.

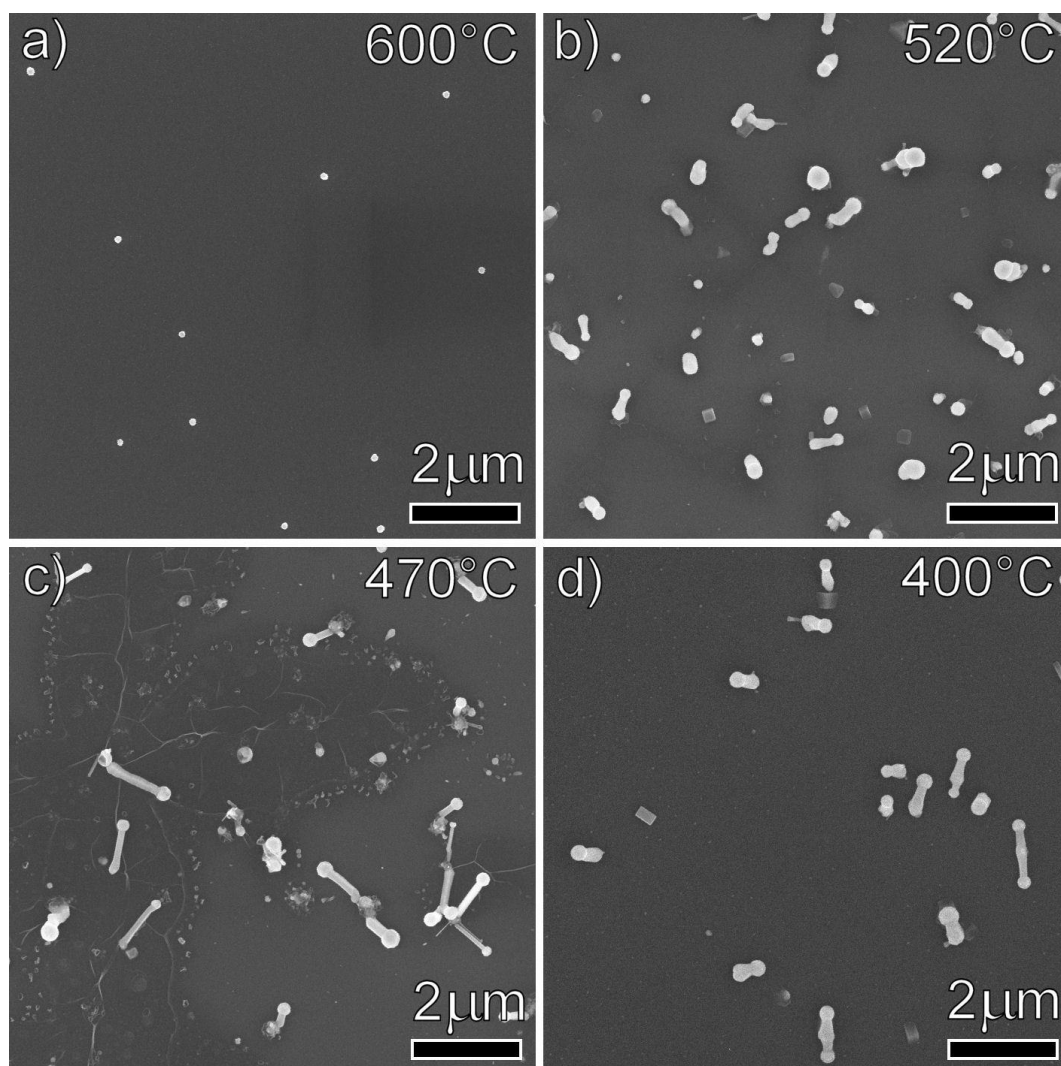


Abbildung 4-1 Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum von In_2O_3 -NWs, als Substrat wurde Si(100) mit 80nm Au-Kolloiden als Katalysator bei einem Systemdruck von $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar eingesetzt, der Precursor InSb wurde bei 650 °C verdampft. Im Teilbild a) liegt die Proben temperatur bei 600°C und man sieht 80nm Au-Kolloide (weiße Punkte), in b) liegt die Proben temperatur bei 520°C und man erkennt bis zu 700nm lange NWs, in c) liegt die Proben temperatur bei 470°C und man sieht bis zu 2µm lange NWs und in d) liegt die Proben temperatur bei 400°C C und man erkennt bis zu 1µm lange NWs.

4.1.2 Einfluss des Substrates

Die Wachstumstemperatur war bei allen Substrattypen 470°C. Als Katalysator wurde eine 4nm dicke Au-Schicht verwendet. Als Precursor wurde InSb bei 650°C verdampft.

Abbildung 4-2 zeigt den Einfluss des Substrates auf das Wachstum der In_2O_3 -NWs auf Saphir R-Cut, Si(100) und Si(111).

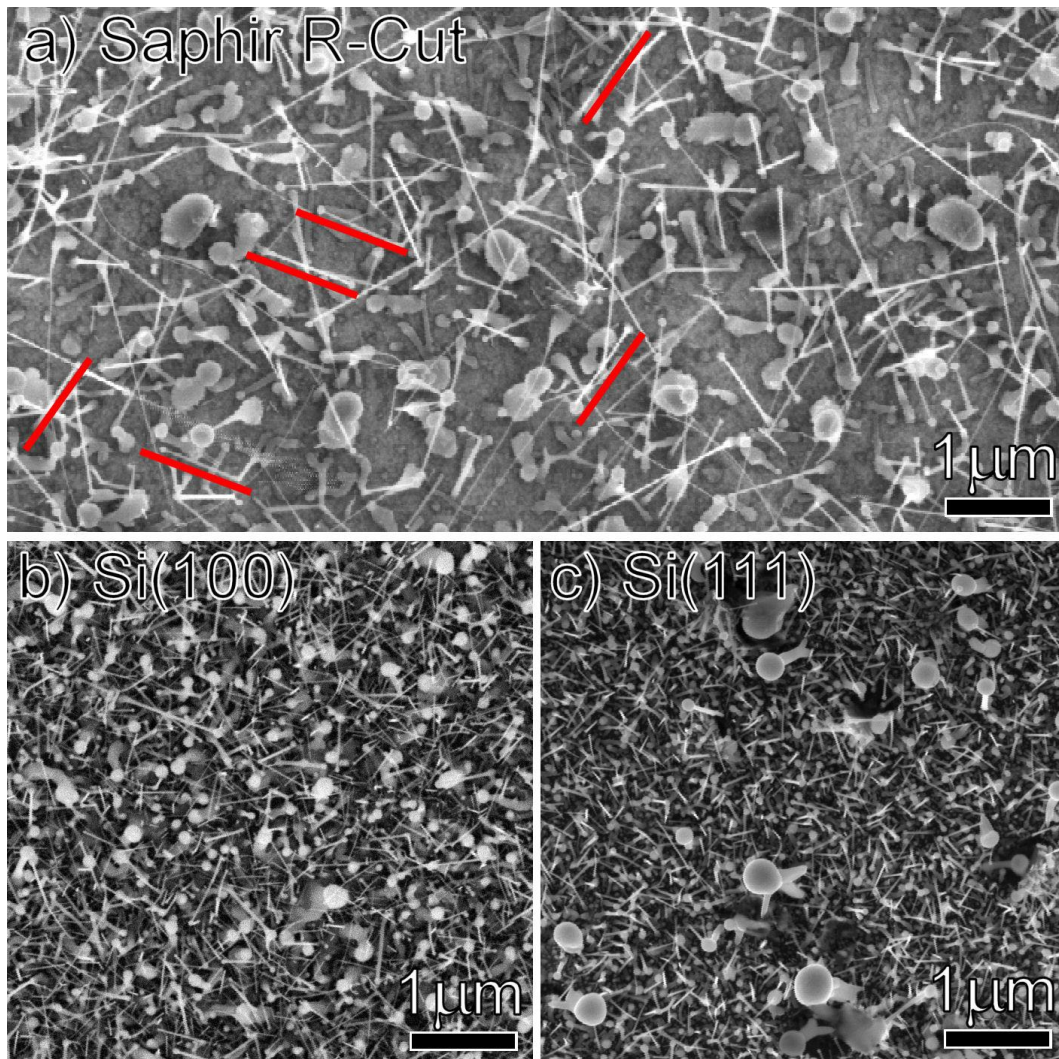


Abbildung 4-2 Substrateinfluss auf das Wachstum der In_2O_3 -NWs mit 4nm Au-Schicht als Katalysator bei einer Proben temperatur von 470°C und einem Systemdruck von $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar, der Precursor InSb wurde bei 650 °C verdampft. Teilbilder zeigen in:

- a) Saphir R-Cut mit bei zu 4µm langen NWs, die roten Striche markieren parallele NWs,
b) Si(100) mit bis zu 2µm langen NWs und c) Si(111) mit bis zu 700nm langen NWs

Auf allen untersuchten Substraten haben die NWs einen konstanten Durchmesser über die Länge. Auf ihrer Spitze ist ein Au-Katalysatortropfen, der einen größeren Durchmesser als der NW selbst hat. Der Durchmesser der NWs bewegt sich in einem Bereich von 30nm-80nm, mit Ausnahme einzelner NWs auf Si(111) die bis zu 200nm dick wurden.

In Abbildung 4-2 a) sieht man auf Saphir R-Cut bis zu $4\mu\text{m}$ lange NWs, die Dichte des NW-Bewuchs ist niedriger als auf den Si-Proben. Auf Saphir sind die gewachsenen NWs teilweise parallel zueinander, einige davon sind mit roten Strichen in Abbildung 4-2 a) gekennzeichnet. Dies deutet bereits auf eptiaktisches Wachstum hin, allerdings sind auch viele NWs in beliebige Raumrichtungen gewachsen und es ist kein bestimmter Winkel zwischen den NWs erkennbar. Die Si-Proben sind dichter bewachsen als dies bei der Saphir-Probe der Fall ist.

In Abbildung 4-2 b) sieht man $2\mu\text{m}$ lange NWs auf Si(100). Bei der Morphologie ist kein Unterschied zu den auf Saphir gewachsenen NWs festzustellen. Die NWs sind mit maximal $2\mu\text{m}$ deutlich kürzer als auf Saphir.

Auf Si(111) in Abbildung 4-2 c) treten vereinzelt dickere NWs mit extrem großem Au-Topfen auf der Spitze auf. Die NWs erreichen eine maximale Länge von 700nm .

Auf Si(100) und Si(111) ist keine bevorzugte Wachstumsrichtung zu erkennen, damit scheint die Orientierung von Si keinen Einfluss auf die Wachstumsrichtung der In_2O_3 -NWs zu haben.

Für heteroepitaktisches Wachstum von In_2O_3 -NWs scheint Saphir als Substrat am vielversprechendsten zu sein.

4.1.3 Einfluss des Katalysators

Der Einsatz von anderen Metall-Katalysatoren als Au war nicht von Erfolg gekrönt. Bei Ge, Ni, Cr und Ti wuchsen keine NWs. Es wurde daher nur der Einfluss der unterschiedlichen Au-Kolloiddurchmessern im Vergleich zu einer Au-Schicht untersucht. Als Substrat wurde Si(100) verwendet, die Probertemperatur lag bei allen Proben bei 470°C . Als Precursor wurde InSb bei 650°C verdampft.

Abbildung 4-3 zeigt den Einfluss des Katalysators auf das Wachstum der In_2O_3 -NWs. Die verwendeten Au-Kolloide hatten einem Durchmesser von 10nm (Abbildung 4-3 a)), 80nm (Abbildung 4-3 b)) und 200nm (Abbildung 4-3 c)). Die NWs wuchsen bei Au-Kolloiden ungefähr im Durchmesser des Kolloids, wobei bei 10nm und 200nm nur sehr vereinzelt NWs gewachsen sind. Die Länge der NWs liegt bei allem Proben, mit Ausnahme der 200nm Kolloiden, im Bereich von etwa $2\mu\text{m}$. Bei Verwendung von 200nm Kolloiden werden die NWs nur $1\mu\text{m}$ lang.

Abbildung 4-3 d) zeigt das REM-Bild der Probe mit einer 4nm dicken Au-Schicht als Katalysator. Auf dieser Probe wuchsen die NWs in unterschiedlicher Dicke, wobei der bevorzugte Durchmesser im Bereich von 60nm liegt. Die Länge der

NWs lag im Bereich von $2\mu\text{m}$, damit hatten sie eine vergleichbare Länge wie die mit 80nm Au-Kolloiden gewachsenen NWs.

Die Dichte der NWs am Substrat ist bei der Au-Schicht im Vergleich zu den Au-Kolloiden deutlich höher.

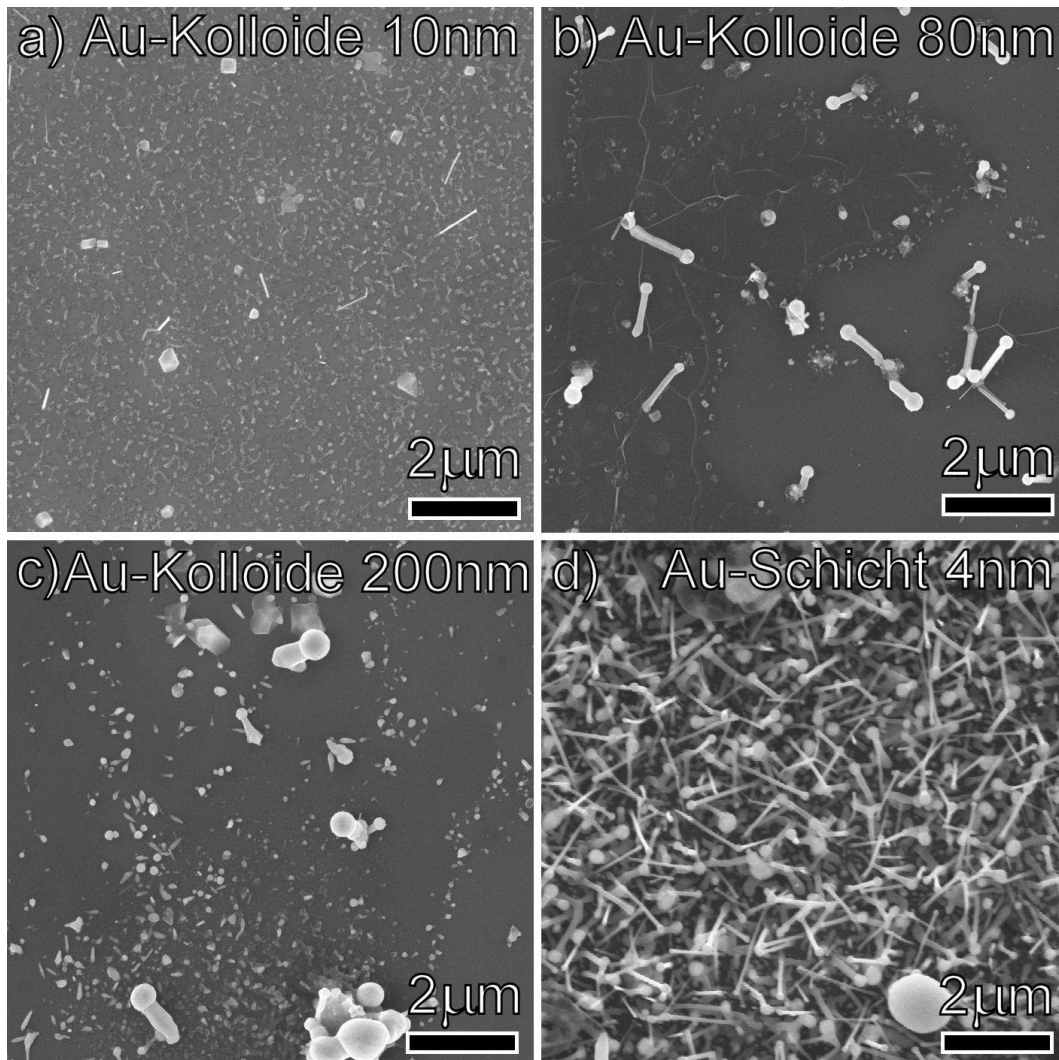


Abbildung 4-3 Katalysatoreinfluss auf das Wachstum der In₂O₃-NWs auf Si(100) bei 470°C Proben temperatur und einem Systemdruck von $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar, der Precursor InSb wurde bei 650 °C verdampft. Die einzelnen Teilbilder zeigen in:

- a) Katalysator: Au-Kolloide 10nm; einzelne bis zu $2\mu\text{m}$ lange NWs
- b) Katalysator: Au-Kolloide 80nm; mehrere bis zu $2\mu\text{m}$ lange NWs
- c) Katalysator: Au-Kolloide 200nm; einzelne bis zu $1\mu\text{m}$ lange NWs
- d) Katalysator: Au-Schicht 4nm; viele bis zu $2\mu\text{m}$ lange NWs

4.1.4 Syntheseparameter für epitaktisches Wachstum

Anders als bei den voran gegangenen Wachstumsversuchen wurde In bei 650°C verdampft. Als Substrat wurde Saphir R-Cut mit einer 4nm dicken Au-Katalysatorschicht verwendet. Die Quarzglaseprouvette wurde über Nacht aus gepumpt, so konnte ein Druck von $9,1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden.

Die Abbildung 4-4 zeigt In_2O_3 -NWs auf Saphir R-Cut bei unterschiedlichen Probestemperaturen.

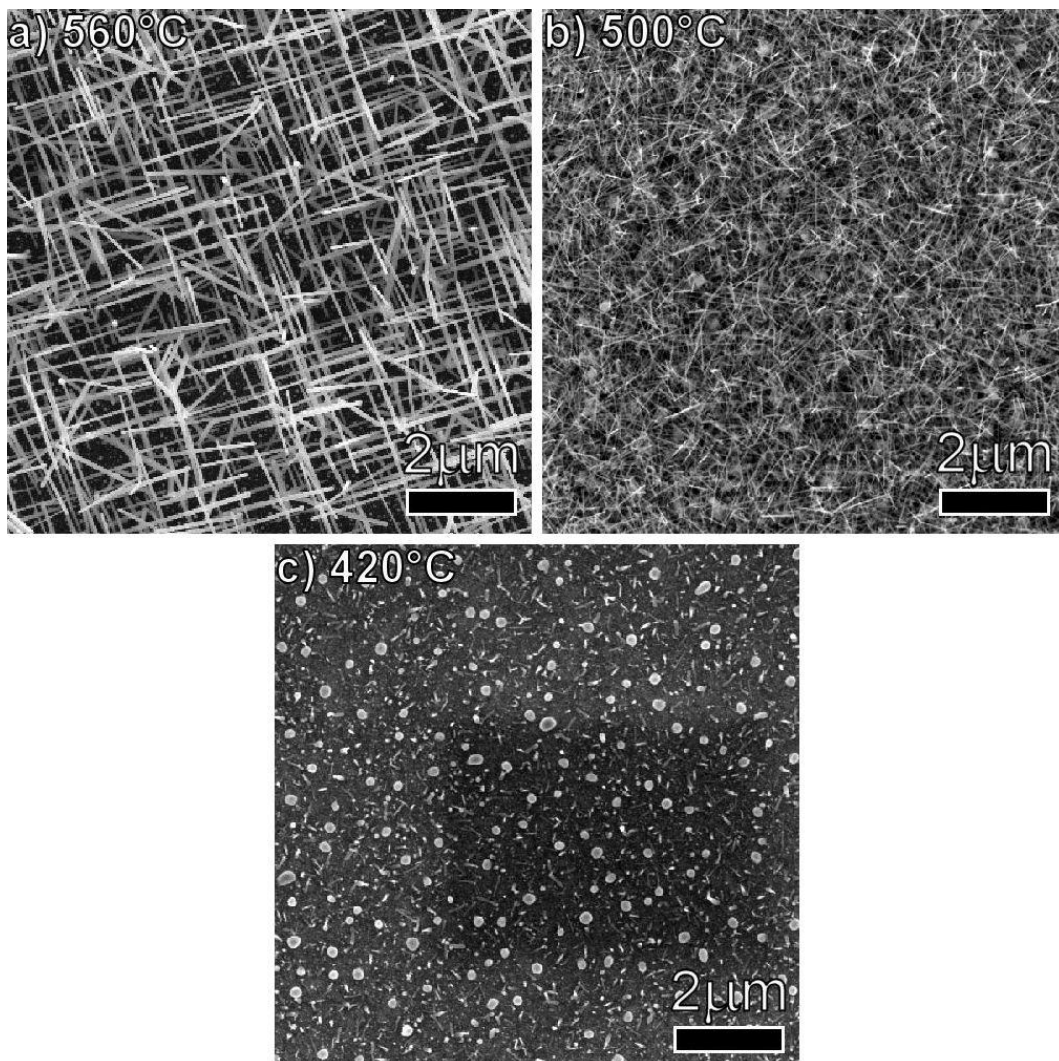


Abbildung 4-4 Temperatureinfluss auf das Wachstum heteroepitaktischer In_2O_3 -NWs mit 4nm Au-Schicht als Katalysator und einem Systemdruck von $9,1 \cdot 10^{-7}$ mbar, der Precursor In wurde bei 650 °C verdampft. Teilbilder zeigen in:

- a) 560°C Probestemperatur; epitaktische bis zu 5µm lange NWs
- b) 500°C Probestemperatur; bis zu 2µm lange NWs
- c) 420°C Probestemperatur; bis zu 1µm lange NWs

Abbildung 4-4 a) zeigt die Probe bei 560°C, auf ihr sind heteroepitaktisch auf Saphir R-Cut gewachsene In_2O_3 -NWs zu sehen. Die NW hatten eine maximale Länge von 5µm und eine Dicke liegt im Bereich von 90nm.

Bei 500°C Probentemperatur war das Saphirsubstrat dicht bewachsen, die NWs waren aber dünner als bei einer Temperatur von 560°C und auch ein epitaktisches Wachstum war nicht mehr erkennbar. Die Länge der NWs betrug maximal 2µm.

In Abbildung 4-4 c) lag die Probentemperatur bei 420°C, es wuchsen nur mehr vereinzelte NWs mit einer maximalen Länge von 1µm.

Bei niedrigeren Temperaturen wurden also die NWs immer kürzer und traten immer vereinzelter auf.

Abbildung 4-5 zeigt dieselbe Probe (epitaktische In_2O_3 -NWs bei 560°C Probentemperatur auf Saphir R-Cut) die auch in Abbildung 4-4 a) zu sehen ist. Die Abbildung 4-4 a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Probe und die Abbildung 4-4 b) eine Seitenansicht der Probe. In der Vergrößerung a) kann man bei den NWs bei genauem Betrachten einen leichten Kontrastunterschied zwischen NW und NW-Spitze erkennen. Dieser rührt von der unterschiedlichen Zusammensetzung her. Dieser Unterscheid wurde auch in der EDX-TEM-Untersuchung festgestellt (Abbildung 4-7).

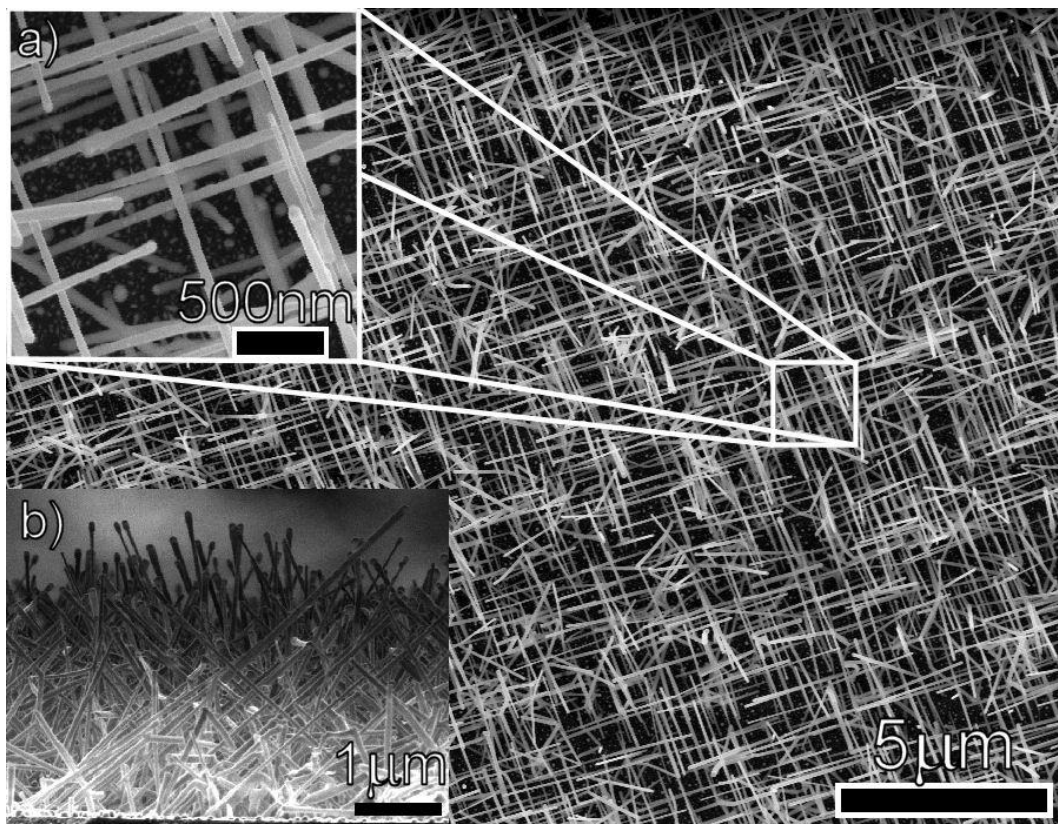


Abbildung 4-5 Epitaktische In_2O_3 -NWs auf Saphir R-Cut bei einer Probentemperatur von 560°C: in a) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Probe zu sehen und in b) wurde die Probe 90° gekippt um eine Seitenansicht zu erhalten

Man erkennt außerdem in Abbildung 4-5 a) den Winkel von 90° zwischen den NWs und man sieht in der Seitenansicht unter b) einen Winkel von ungefähr 45° zwischen den NWs und dem Substrat.

Saphir hat ein rhombisches Kristallgitter mit einer Gitterkonstante von 0,475nm und kubisches In_2O_3 hat eine Gitterkonstante von 0,504nm. Durch den geringen Unterschied in den Gitterkonstanten und der Tatsache, dass die Atome in beiden Kristallen tetragonale Bindungen aufweisen, ist es möglich, dass In_2O_3 -NWs heteroepitaktisch auf Saphir R-Cut aufwachsen. Bei Saphir R-Cut ist die Oberfläche im hexagonalen Gitter die (0112) Ebene, diese entspricht in der Miller-Notation der (110) Ebene.

Mit Hilfe der beiden Abbildung 4-5 a) und b) kann man somit die Wachstumsrichtung der NWs bestimmen. Nachdem die Saphir-R-Cut-Oberfläche die (110) Fläche ist und die NWs in einem Winkel von 45° zum Substrat und 90° zueinander gewachsen sind, ergibt sich die Wachstumsrichtung der NW zu [100] (Vergleich Abbildung 2-3).

4.2 TEM- und EDX-Analyse

Für die TEM-Analyse wurden In_2O_3 -NW ausgewählt, die bei einer Probertemperatur von 470°C gewachsen wurden. Als Substrat diente dabei ein Saphir R-Cut und als Katalysator war eine 4nm dicke Au-Schicht aufgebracht. Der Druck in der Versuchskammer betrug $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar und der Precursor InSb wurde bei 650°C verdampft. Die NWs waren typischerweise $3\mu\text{m}$ lang und stäbchenförmig mit dem sogenannten Katalysatortropfen an der Spitze. Ein Bild dieser Probe ist in Abbildung 4-2 a) zu sehen. Der NW wurde, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, vom Substrat abgeschüttelt.

Im hochaufgelösten TEM-Bild in Abbildung 4-6 kann man sehr gut die einzelnen Ebenen von In und O erkennen. Der NW hat einen dünnen amorphen Bereich von einigen Nanometern am Rand. Die NW-Dicke beträgt 35nm.

Aufgrund der hochaufgelösten TEM-Aufnahme ist auch von einer guten Kristallinität der Probe auszugehen, die Gitterkonstante wurde mit $d_{200}=0,504\text{nm}$ bestimmt, dieses Ergebnis stimmt gut mit der Literatur [32] überein. In der oberen Ecke ist das Beugungsbild der Probe zu sehen, die Reflexe zu den Ebenen (200) und (020) sind eingezeichnet. Als Wachstumsrichtung konnte die [100] Richtung verifiziert werden.

Um die Elemente im NW zu bestimmen wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Diese ist in Abbildung 4-7 zu sehen. Das EDX-Spektrums wurde entlang des NWs aufgenommen. Die rote Linie, die im REM-Bild in Abbildung 4-7 a. zu sehen ist, zeigt die genaue örtliche Lokalisation der EDX-Analyse. Man sieht deutlich den Katalysatortropfen an der Spitze des NWs, das EDX-Spektrum in Abbildung 4-7 b. zeigt Au, O, Sb und wenig In vorne in diesem Tropfen. Es fällt auf, dass der NW nach dem Tropfen den geringsten Durchmesser hat und nach unten im Durchmesser zunimmt. Im NW selbst finden sich mehrheitlich die Elemente In und O, es wurden auch geringe Spuren von Sb gemessen.

Ein Indiz für VLS-Wachstum bei der Synthese von In_2O_3 -NWs ist, dass sich der verwendete Au-Katalysatortropfen nach der Synthese an der Spitze des NWs befindet. Zudem ist auch keine nennenswerte Konzentration von Au im NW vorhanden. Im Katalysatortropfen dürfte sich tatsächlich eine Au-InO_x-Legierung [20] bilden (siehe Kapitel 2.5.2), die bei immer weiterer Zufuhr von In und O übersättigt und so der In_2O_3 -NW zu wachsen beginnt.

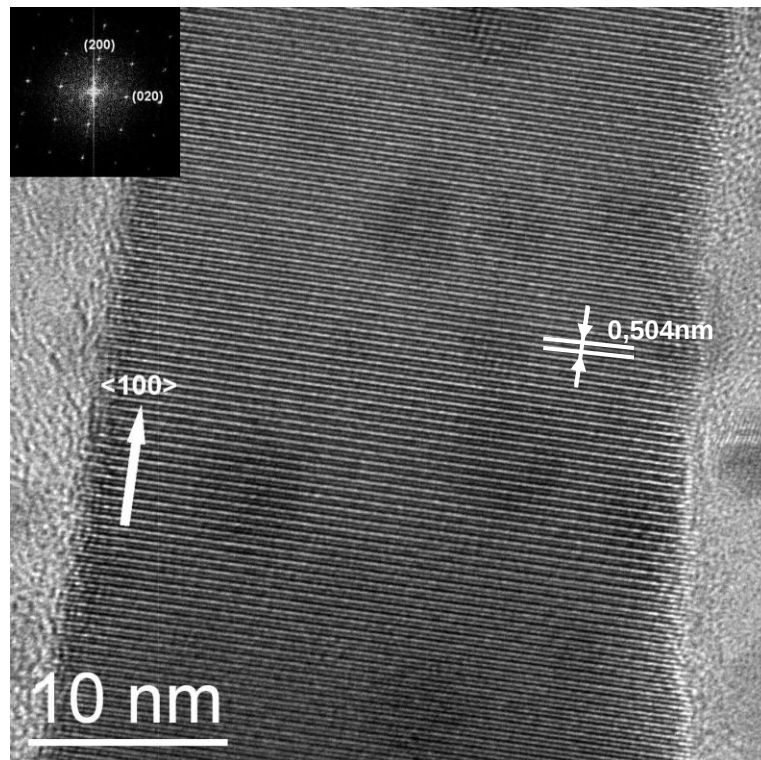


Abbildung 4-6 Hochaufgelöstes TEM-Bild von In_2O_3 -NW mit Begungsbild in der linken oberen Ecke, eingezeichneter Wachstumsrichtung und Gitterkonstante

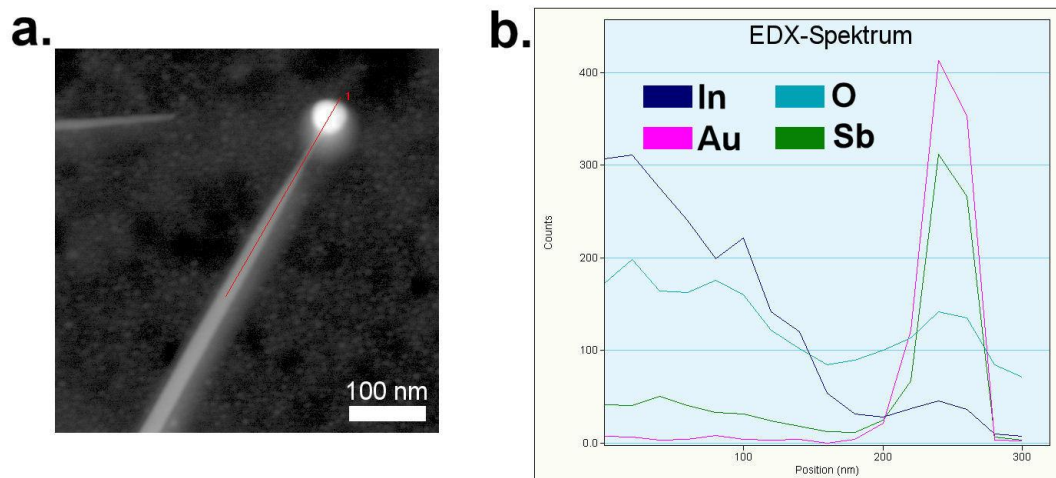


Abbildung 4-7 a. TEM-Aufnahme mit rotem Stich an dem entlang das EDX-Spektrum aufgenommen wurde; b. EDX-Spektrum entlang der roten Linie von In_2O_3 -NW (O ist in der Farbe Türkis, Au in der Farbe Rosa, Sb in der Farbe Grün und In in der Farbe Blau dargestellt)

4.3 XRD einer flächig mit In_2O_3 -NWs bewachsenen Probe

Um die Kristallmodifikation von nicht nur einem In_2O_3 -NW, wie bei der TEM-Untersuchung, zu bestimmen, sondern von einer flächig mit NWs bewachsenen Probe zu bestimmen, wurde eine XRD-Messung durchgeführt.

Die verwendeten In_2O_3 -NWs waren auf Saphir R-Cut mit einer 4nm dicken Au-Katalysatorschicht gewachsen. Die Proben temperatur betrug bei der Synthese 500°C und als Precursor wurde In bei 650°C verdampft. Eine REM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung 4-4 b) zu sehen.

Das aufgenommene XRD-Spektrum der eben beschriebenen Probe, zeigt in Abbildung 4-8 die Reflexe (222) und (400) der kubischen Kristallmodifikation des In_2O_3 . Die rhombische Kristallmodifikation des In_2O_3 hätte die Hauptpeaks bei $2\theta=30,994^\circ$ (Gitterebene 104) und $2\theta=32,619^\circ$ (Gitterebene 110) [47].

Nach dem bei $2\theta=32,619^\circ$ kein Peak der rhombischen Kristallmodifikation des In_2O_3 zu sehen ist, zeigt das gemessene Spektrum, dass unter den oben genannten Prozessbedingungen nur In_2O_3 -NWs in der kubischen Kristallmodifikation synthetisiert worden sind.

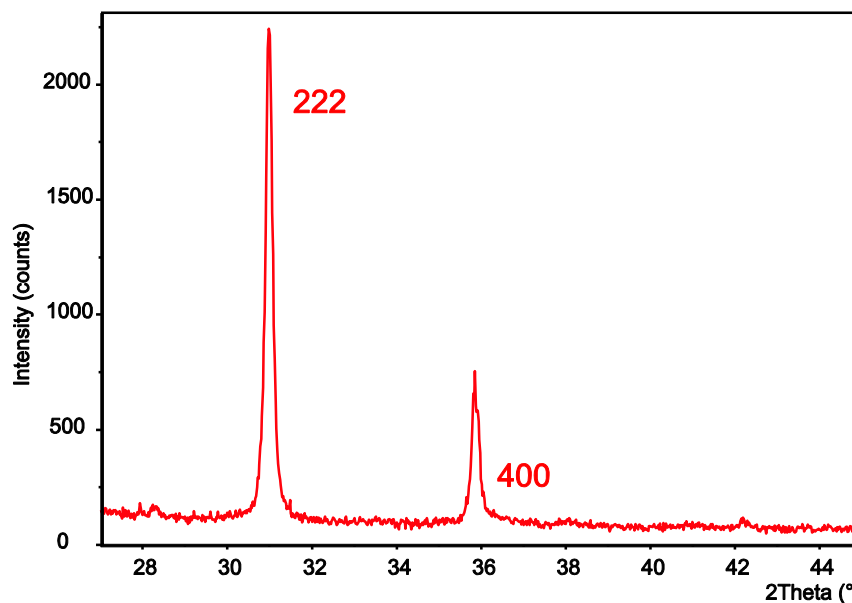


Abbildung 4-8 XRD-Spektrum mit Gitterreflexen des kubischen Gitters der In_2O_3 -NWs bei $2\theta=31^\circ$ (Gitterebene 222) und $2\theta=36^\circ$ (Gitterebene 400)

4.4 Raman-Spektrum von In_2O_3 -NW

Um ein Referenzspektrum für die In_2O_3 zu haben, wurde Pulver der Firma Strem Chemicals mit einer Reinheit von 99,999% vermessen. Es ist von Vorteil, wenn die zu vermessende Substanz auf einem Material liegt, dass nicht Raman-aktiv ist, daher wurden das Pulver als auch die NWs auf einem Silizium-Wafer mit einer 300nm dicken Ni-Schicht aufgebracht.

Der untersuchte In_2O_3 -NW stammte von einem Wachstumsversuch bei einer Probertemperatur von 560°C . Als Substrat wurde Saphir R-Cut verwendet und als Katalysator war eine 4nm dicke Au-Schicht im Einsatz. Der Druck in der Versuchskammer betrug $9,1 \cdot 10^{-7}$ mbar und der Precursor In wurde bei 650°C verdampft. Ein Bild dieser Probe ist in Abbildung 4-5 zu sehen. Der NW wurde, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, vom Substrat abgeschüttelt. Der untersuchte In_2O_3 -NW hatte eine Länge von $4\mu\text{m}$ und einen Durchmesser von 100nm.

Die gemessenen Spektren von Pulver und NW sind in Abbildung 4-9 zu sehen. Die charakteristischen Peaks liegen beim Pulver bei den Wellenzahlen $[\text{1/cm}]$: 134, 308, 367, 496 und 630 1. Bei der Wellenzahl $[\text{1/cm}]$ 308 findet sich eindeutig der Peak mit der höchsten Intensität.

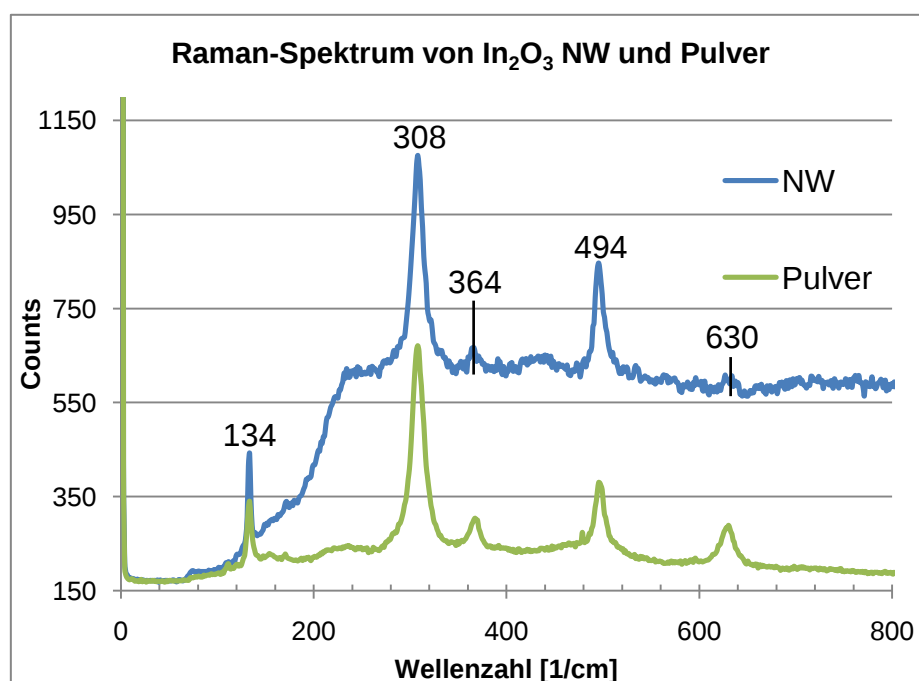


Abbildung 4-9 Raman-Spektrum von In_2O_3 NW und Pulver: blau: NW mit den Peaks bei 133, 308, 364, 494 und 630 $1/\text{cm}$ grün: Pulver mit den Peaks bei 134, 308, 367, 496 und 630 $1/\text{cm}$

Das Spektrum eines einzelnen In_2O_3 -NWs weist praktisch die gleichen Peaks wie das Pulver auf, das Signal des NWs rauscht aber deutlich stärker. Die charakteristischen Peaks des NWs liegen bei den Wellenzahlen $[\text{1/cm}]$: 133, 308, 364, 494 und 630. Der Peak bei der Wellenzahl $[\text{1/cm}]$ 308 ist auch im Spektrum des NWs der mit der höchsten Intensität.

In_2O_3 kann in zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen vorliegen, und zwar entweder in einem kubisch-raumzentrierten Gitter oder in einem rhombischen Gitter. Diese beiden Gitter zeigen auch unterschiedliche Raman-Peaks. Das kubische Gitter hat in [40] die Peaks bei 112, 132, 307, 366, 497 und 630 $1/\text{cm}$, das rhombische Gitter hat wiederum in [40] die Peaks bei 164, 180, 220, 272, 387, 504, 593 und 644 $1/\text{cm}$, wobei die Peaks vom rhombischen Gitter teilweise extrem schwach sind. Damit zeigt auch die Raman-Messung eindeutig die kubische Kristallstruktur von In_2O_3 .

Das aufgenommene Spektrum des In_2O_3 -NW (Abbildung 4-9) stimmt sehr gut mit den in der Literatur publizierten Werten überein [24], [35], [40], [48] und [49].

4.5 Kathodolumineszenzuntersuchung an In_2O_3 -NWs

In_2O_3 als direkter Halbleiter sollte gute Lumineszenz zeigen. Allerdings ist das Bandgap von In_2O_3 mit $E=3,6\text{eV}$ sehr groß, sodass eine Anregung mit dem Elektronenstrahl aufgrund seiner hohen Energie ideal ist. Das für die Messung verwendete Saphir-Substrat war mit epitaktischen In_2O_3 -NWs bewachsen, die Proben temperatur während der Synthese betrug 560°C und als Precursor wurde In bei 650°C verdampft.

In Abbildung 4-10 b) ist das normale REM-Bild und in Abbildung 4-10 a) das Bild des KL-Signals von derselben Stelle der Probe zu sehen. Während der Messung war die Beschleunigungsspannung des REMs auf 12kV eingestellt. Je mehr Photonen durch die Anregung mit dem Elektronenstrahl an einem Punkt der Probenfläche detektiert wurden, desto heller ist der Punkt im Lumineszenz-Bild dargestellt. Durch Vergleich zwischen Lumineszenz und REM-Bild erkennt man, dass das Substrat, bestehend aus Saphir, keine Photonen emittierte, nur die In_2O_3 -NWs emittierten Photonen. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass nicht nur einzelne NWs leuchten, sondern alle in dem Probenausschnitt.

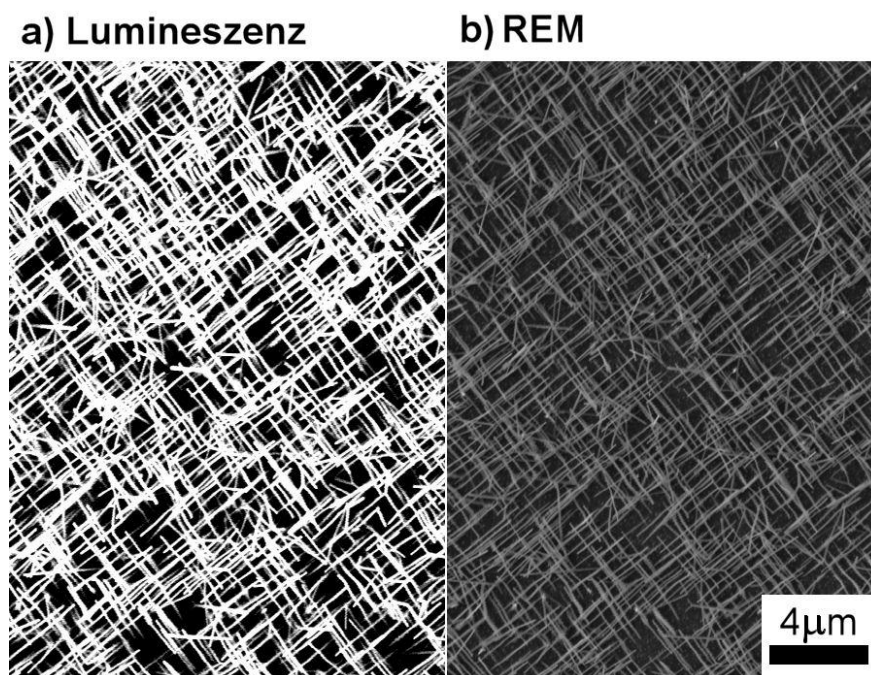


Abbildung 4-10 Kathodolumineszenzmessung von epitaktischen In_2O_3 -NWs auf Saphir bei einer Beschleunigungsspannung von 12kV. In a) ist Lumineszenz der einzelnen NWs und in b) ein REM-Bild der einzelnen NWs zusehen.

4.6 PL-Messungen an In_2O_3 -NWs

Die PL-Messung wurde an derselben Probe wie auch schon die KL-Messung durchgeführt. Dabei handelte es sich um ein Saphir-Substrat mit epitaktisch aufgewachsenen In_2O_3 -NWs (Prozessparameter: Probertemperatur 560°C , Katalysator: 4nm dicke Au-Schicht, Precursor: In bei 650°C verdampft, Druck in Versuchskammer: $9,1 \cdot 10^{-7} \text{mbar}$). Ein REM-Bild der Probe ist in Abbildung 4-4 a) zu sehen.

Nachdem mit der KL-Messung gezeigt wurde, dass die In_2O_3 -NWs bei Anregung leuchten, sollte mit der PL-Messung die Wellenlänge der Emission und die optimale Wellenlänge für die Anregung bestimmt werden.

In Abbildung 4-11 zeigt das Anregungs- und das Emissionsspektrum der In_2O_3 -NWs. Beim Anregungsspektrum (rote Kurve) wurde die Anregungswellenlänge von 250nm bis 315nm variiert und nur bei einer Emissionswellenlänge von 330nm gemessen. Beim Emissionsspektrum (blaue Kurve) wurde die Anregungswellenlänge bei 280nm konstant gehalten und die Detektion erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 285nm bis 500nm.

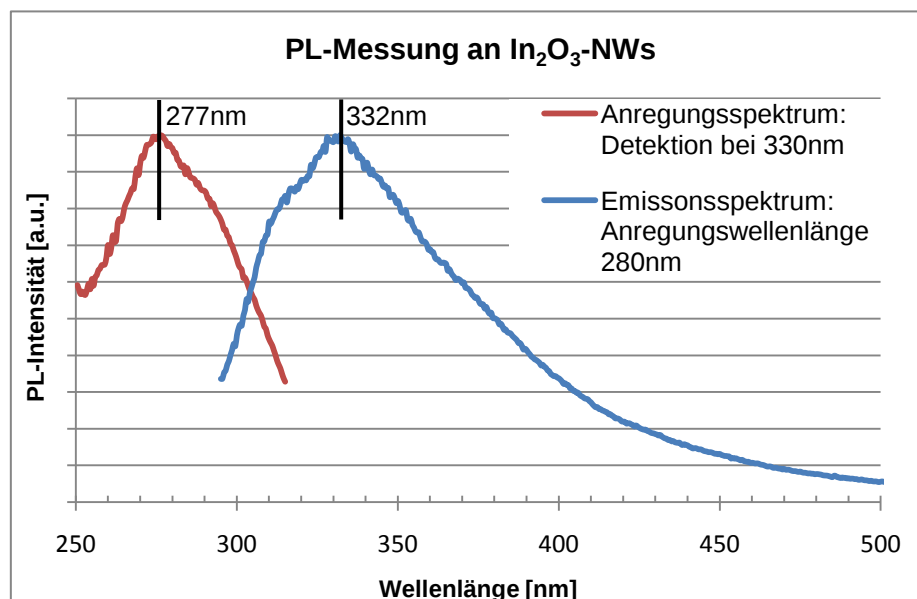


Abbildung 4-11 PL-Spektrum von In_2O_3 -NWs: rot: Anregungsspektrum mit Detektion bei 330nm
blau: Emissionsspektrum mit Anregungswellenlänge bei 280nm

Im Anregungsspektrum liegt der Peak mit der maximalen Intensität bei 277nm, das bedeutet bei einer Anregung mit dieser Wellenlänge werden die meisten Photonen von den In_2O_3 -NWs emittiert.

Der maximale Peak bei der PL-Emissionsmessung liegt bei 332nm, diese Wellenlänge entspricht einer Energie von 3,7eV. Der kleine Neben-Peak bei 320nm entspricht 3.8eV. Die Energie von 3,7eV des maximal Peaks der In_2O_3 -

NWs stimmt gut mit der direkten Bandlücke von makroskopischen In_2O_3 überein [19].

Der Unterschied zwischen maximalem Emissions- und Anregungspeak kann wie folgt erklärt werden: Es befinden sich bei Raumtemperatur nicht alle Elektronen an der Bandkante des Valenzbandes. Daher erfolgt die Anregung nicht nur von der Bandkante des Valenzbandes in das Leitungsband, sondern auch von tiefer liegenden Niveaus. Ein möglichst hohes Emissionssignal erhält man daher nur, wenn man auch Elektronen von tieferen Niveaus anregt und so möglichst viele Elektronen ins Leitungsband anhebt. Die Anregung aus tieferen Niveaus erfordert aber mehr Energie als die der Bandlücke, deswegen der Unterschied der Maximalpeaks zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum.

4.7 Elektrische Vermessung der In_2O_3 -NWs

Für alle elektrischen Messungen wurden epitaktisch gewachsene In_2O_3 -NWs verwendet, die unter folgenden Prozessbedingungen gewachsen sind:

- Probertemperatur: 560°C
- Substrat: Saphir R-Cut
- Katalysator: 4nm dicke Au-Schicht
- Precursor: In bei 650°C verdampft
- Druck in Versuchskammer: $9,1 \cdot 10^{-7}$ mbar

Um die NWs elektrisch zu charakterisieren wurden einzelne NWs, wie in Kapitel 3.8 beschrieben, kontaktiert.

Es hat sich bei mehreren elektrischen Messungen gezeigt, dass die maximale Stromtragfähigkeit der In_2O_3 -NWs bei einer Stromstärke von zirka 25 μA liegt, daher wurde die Strombegrenzung des Messgerätes bei praktisch allen Messungen auf 25 μA eingestellt.

4.7.1 Strom-Spannungskennlinien der einzelnen In_2O_3 -NWs

Abbildung 4-12 zeigt REM-Aufnahmen der kontaktierten In_2O_3 -NWs. An den so kontaktierten NWs konnte eine U/I-Kennlinie aufgenommen werden.

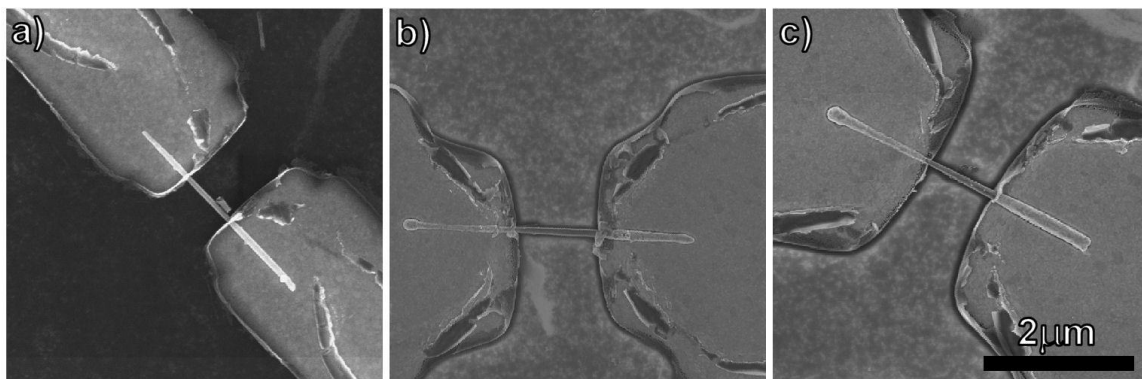


Abbildung 4-12 REM-Bilder von drei mit der E-Line kontaktierten In_2O_3 -NWs. a) b) und c) zeigen die in Folge elektrisch charakterisierten In_2O_3 -NWs.

Abbildung 4-13 zeigt die U/I-Kennlinien der drei NWs die im REM-Bild zu sehen sind, die Bezeichnungen der NWs wurden aus dem REM-Bild unternommen.

Durch den NW c) fließt bei 2V ein Strom von 10 μA und durch die NWs a) und b) zirka 17 μA , also um 70% mehr.

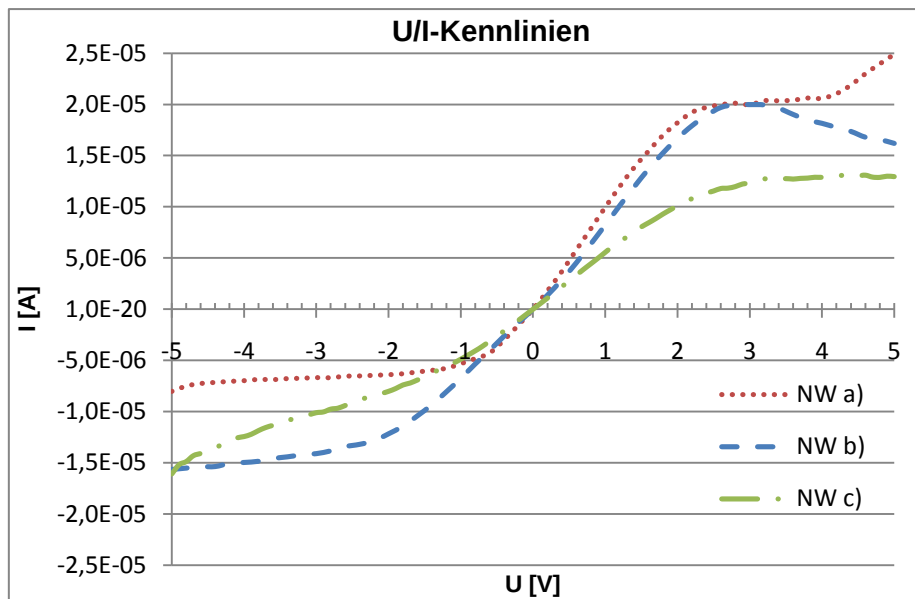


Abbildung 4-13 U-I-Kennlinien der bei 560°C epitaktisch auf Saphir gewachsenen In_2O_3 -NWs

Alle gemessenen NWs zeigen eine Asymmetrie in der U-I-Kennlinie zwischen den Quadranten 1 und 3. Diese Asymmetrie ist auf einen Unterschied im Widerstand der zwei Kontakte zurückzuführen.

NW c) zeigt eine klassische U-I-Kennlinie die ab 3V Spannung einen Sättigungsbereich aufweist. NW a) und b) zeigen eine Abweichung von diesem Verhalten ab einer Spannung von 3V. Bei NW a) bleibt der Strom bis 4,2V Spannung konstant und steigt dann bei 5V Spannung auf 25 μA an. Durch NW b) fließt bei einer Spannung von 3V mit 20 μA der meiste Strom, der Strom sinkt bei 5V Spannung auf 16 μA ab. Für dieses sehr unterschiedliche Verhalten bei den Strom/Spannungskennlinien der einzelnen NWs konnte keine Erklärung gefunden werden.

Für ZnO NWs [50] wurde ein ähnliches U-I-Verhalten wie bei NW b) beobachtet, jedoch floss bei dem ZnO NW bei einer Spannung von 0V ein nicht zu vernachlässigender Strom. Die Erklärung für dieses Verhalten war eine kapazitive Aufladung der schlechten Kontakte zum NW. Eine andere mögliche Erklärung liefert eine numerische Simulation einer Molekülkette zwischen zwei Au-Elektronen [51], die als MOSFET betrieben wurde. Es zeigte sich bei dieser Versuchsanordnung ein negativer differentieller Widerstand (engl: negative differential resistance; NDR) durch das Tunneln von einzelnen Elektronen. Der negative differentielle Widerstand wird demnach von einer Anhebung der Tunnelbarriere bei steigender Spannung zwischen Molekülkette und Au-Kontakt hervorgerufen.

Der spezifische Widerstand der In_2O_3 -NWs lässt sich aus den U/I-Kennlinien unter Berücksichtigung ihrer Geometrie berechnen. NW a) hat einen Durchmesser von 85nm und einen Abstand zwischen den Kontakten von 821nm, NW b) hat einen Durchmesser von 101nm und einen Abstand zwischen den Kontakten von 1057nm und NW c) hat einen Durchmesser von 70nm und einen Abstand zwischen den Kontakten von 722nm. Tabelle 4-1 zeigt die Leitfähigkeit der NWs a), b) und c).

	NW (1)	NW (2)	NW (3)
Leitfähigkeit [$1/\Omega\text{cm}$]	12,4	11,2	10,9

Tabelle 4-1 Leitfähigkeit NWs (1),(2) und (3)

Die Leitfähigkeit der NWs schwankt um weniger als 15% und liegt im Bereich von zirka $11(\Omega\text{cm})^{-1}$.

Nachdem es sich um eine 2-Punktmessung handelt, wird immer NW- und Kontaktwiderstand gemeinsam gemessen. Es konnte auf Grund der geringen Länge der NWs keine 4-Punktmessung durchgeführt werden, um den exakten NW-Widerstand zu bestimmen.

4.7.2 Elektrische Messung von In_2O_3 -NW im Vakuum

Der NW wurde im Vakuum vermessen, um den Einfluss der Atmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften zu bestimmen.

Abbildung 4-14 zeigt den Vergleich der U/I-Kennlinie unter Vakuum und atmosphärischen Bedingungen bei einer Spannung von 0V bis 3V.

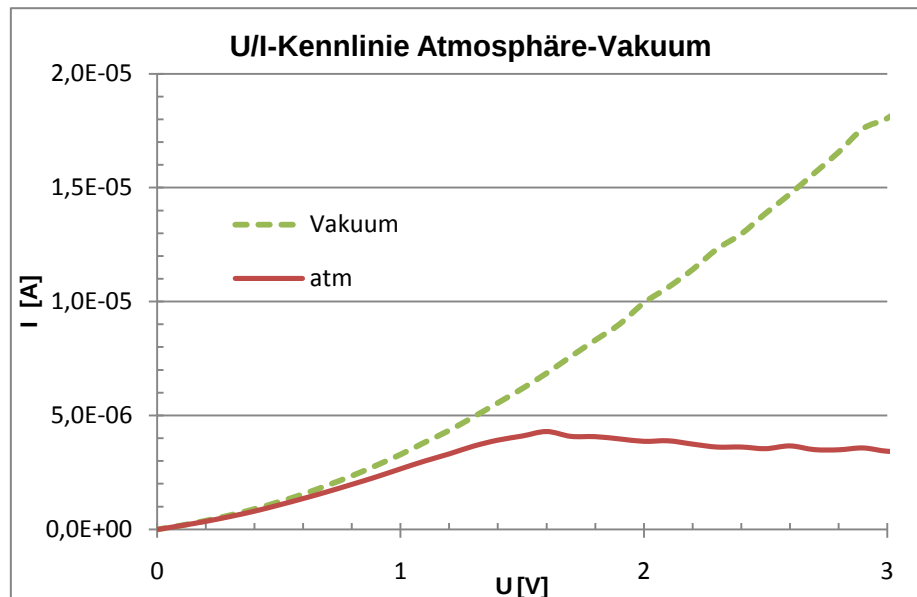


Abbildung 4-14 U/I-Kennlinien in Atmosphäre und Vakuum von In_2O_3 -NW

Man erkennt in Abbildung 4-14, dass die Kennlinien in Atmosphäre und in Vakuum ab 1V deutlich auseinander zu laufen beginnen. Der NW lässt im Vakuum bei einer Spannung von über 1,6V deutlich mehr Strom durch als in Atmosphäre. In Atmosphäre fließt bei 3V ein Strom von $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ und im Vakuum fließt deutlich mehr Strom mit $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ A}$, der Stromdurchfluss unterscheidet sich also mit dem Faktor 5 sehr deutlich zwischen Vakuum und Atmosphäre.

In Abbildung 4-15 wurde in Folge eine konstante Spannung von 2V eingeprägt und der Stromverlauf über die Zeit bei unterschiedlichen Drücken gemessen. Bei $t=0\text{s}$ wurde der Pumpvorgang gestartet (1013mbar), der Strom nimmt immer weiter zu, bei $t=300\text{s}$ wurde der Pumpvorgang gestoppt ($4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) und der Druck unter Einleitung von Stickstoff wieder erhöht (bei $t=370\text{s}$ 100mbar), der Strom blieb unverändert. Erst als Umgebungsdruck erreicht wurde und die Kammer geöffnet wurde und so wieder Raumluft an den NW konnte, verringerte sich praktisch ohne Verzögerung der Strom. Die Stromänderung hängt damit nicht vom Druck ab, sondern von der Gaszusammensetzung die den NW umgibt. Das Verhalten könnte so interpretiert werden, dass sich Gase aus der Luft an der NW Oberfläche anlagern und sich so der Widerstand verändert.

In [7] wird von Stellen an In_2O_3 -Oberflächen ausgegangen, die O chemisorbieren können. Dieses Einbinden von O ins Gitter verändert dann die elektronischen Eigenschaften von In_2O_3 .

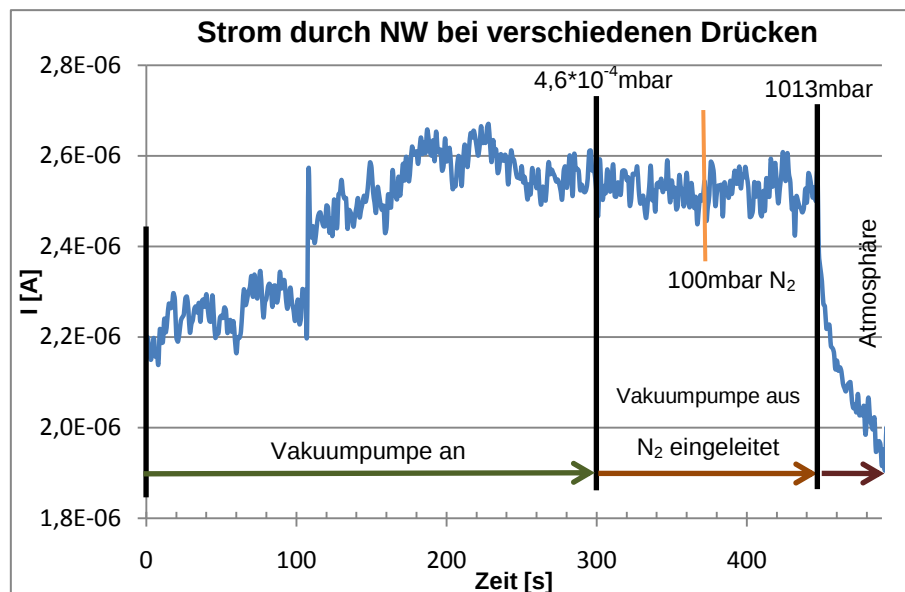


Abbildung 4-15 Stromdurchfluss ($U=2\text{V}$) bei laufender Vakuumpumpe, dann bei ausgeschalteter Vakuumpumpe und Stickstoff, in Folge in Atmosphäre; die blaue Kurve stellt den Stromverlauf dar.

4.7.3 Elektrische Charakterisierung der In_2O_3 -NWs bei verschiedenen Gasatmosphären

In Folge wurde der NW auf seine Widerstandsänderung beim Einleiten von H_2 , He, Ethanol und H_2O hin untersucht. Zusätzlich wurden noch die Kennlinien im Vakuum und in Atmosphäre aufgenommen. Die Leitfähigkeit verbesserte, sich wie schon in Kapitel 4.7.2 gezeigt, unter Vakuum. Die Gase H_2 , He und Ethanol veränderten die Leitfähigkeit des NWs hingegen nicht.

Die Abbildung 4-16 zeigt die Strom-Spannungskennlinie im Vakuum, in Atmosphäre und bei einem Partialdruck von 10mbar beziehungsweise 20mbar H_2O . Es zeigt sich, dass der NW im Vakuum den geringsten Widerstand hat. H_2O scheint großen Einfluss auf den Widerstand des NWs zu haben, bei 20mbar H_2O nähert sich die Kurve schon sehr der unter Atmosphäre an.

Der Response (R ; Signalantwort) des In_2O_3 -NWs auf H_2O wurde mit der folgenden Formel berechnet:

$$R = \frac{I_{\text{Vakuum}}}{I_{\text{H}_2\text{O}}}$$

I_{Vakuum} steht für den Strom bei einer Spannung von 2V im Vakuum und $I_{\text{H}_2\text{O}}$ für den Strom bei einer Spannung von 2V bei verschiedenen Partialdrücken von H_2O .

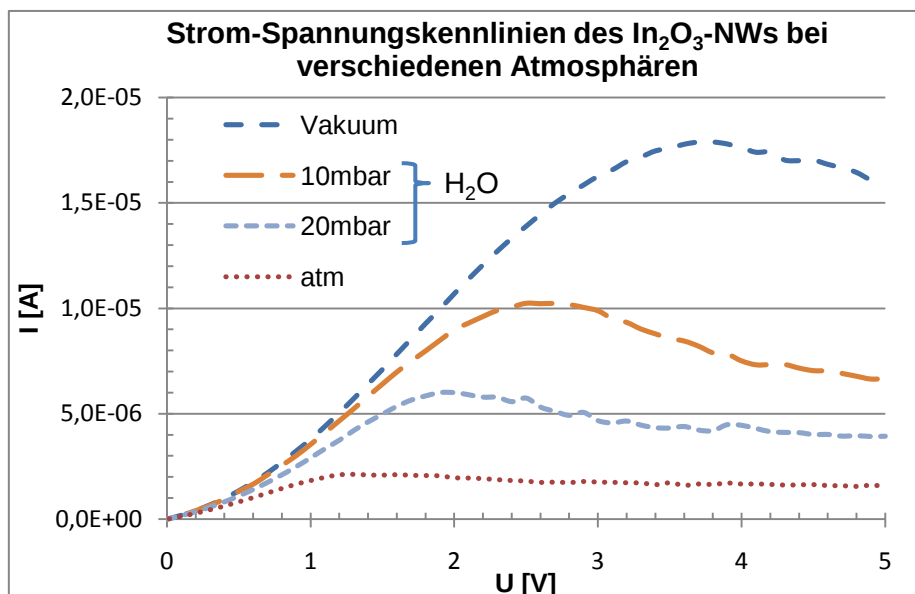


Abbildung 4-16 Strom-Spannungskennlinie des In_2O_3 -NWs bei Vakuum, in Atmosphäre und bei verschiedenen Partialdrücken von H_2O

Abbildung 4-17 zeigt die Response des NWs bei verschiedenen Partialdrücken von H_2O . Der In_2O_3 -NW leitet bei 20mbar H_2O also um über 40% schlechter als im Vakuum.

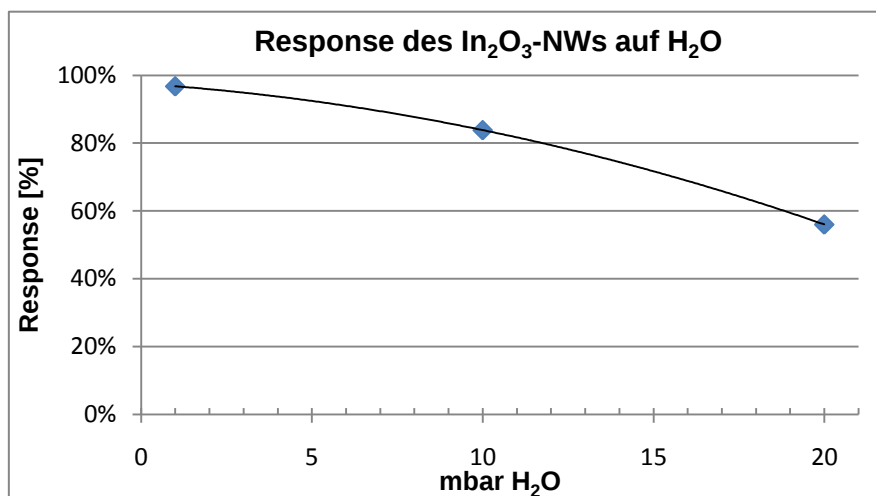


Abbildung 4-17 Response des In_2O_3 -NWs auf 1mbar, 10mbar und 20mbar H_2O

4.7.4 Elektrische Messung bei tiefen Temperaturen

Abbildung 4-18 zeigt U/I-Kennlinien eines In_2O_3 -NW bei verschiedenen Temperaturen. Wie von einem Halbleiter erwartet, nahm die Leitfähigkeit der In_2O_3 -NW bei tieferen Temperaturen immer weiter ab, wobei bei -248°C bei 4V Spannung noch immer ein Strom von $2,4 \cdot 10^{-6}\text{A}$ durch den NW floss. Dieses Verhalten entspricht einem entarteten Halbleiter. Der NW ist also so stark dotiert, dass das Fermi-niveau innerhalb eines der Bänder liegt, es verschmilzt also Halbleiterband und Dotieratomband. Auch bei niedrigen Temperaturen ist so eine große Anzahl freier Ladungsträger vorhanden, ähnlich wie bei Metallen. Die Dotierung rührt von Fehlstellen im Kristallgitter her. Es können im Gitter entweder Atome komplett fehlen oder durch die jeweils andere Atomart besetzt sein, also ein O-Gitterplatz von In und umgekehrt [52].

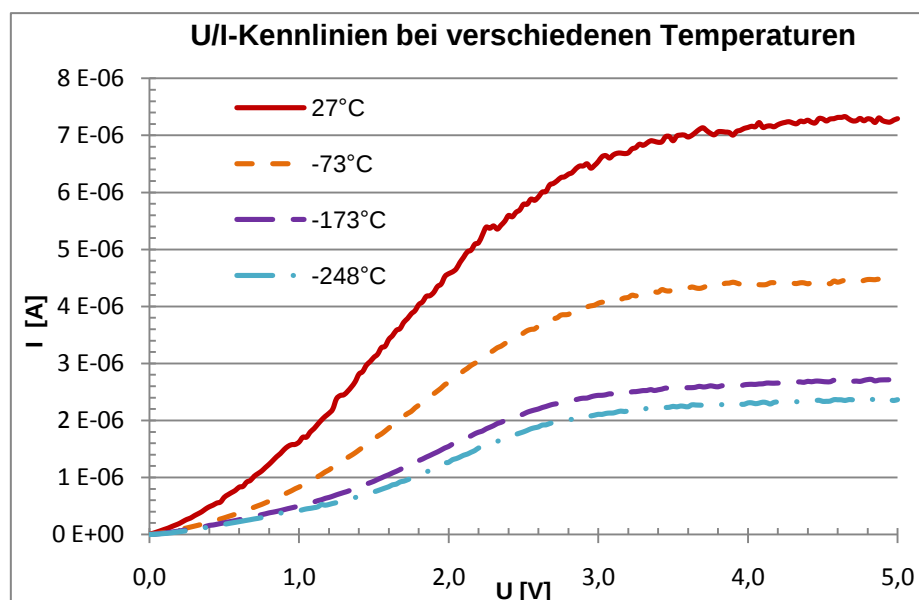


Abbildung 4-18 U/I Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen von einem In_2O_3 -NW, Temperaturbereich von 27°C bis -248°C

Abbildung 4-19 zeigt die Leitfähigkeit des In_2O_3 -NWs bei unterschiedlichen Temperaturen in halblogarithmischer Darstellung. Unterhalb von -173°C nimmt die Leitfähigkeit praktisch nicht mehr ab. Steigt die Temperatur über -173°C an, nimmt die Leitfähigkeit deutlich zu, die rote strich-punktierte Linie zeigt in der Abbildung 4-19 den Fit an die Kurve mit dessen Hilfe über die die Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie (E_A) näherungsweise berechnet werden kann. Die Arrhenius-Gleichung lautet [12]:

$$G \approx e^{-\frac{E_A}{k_b T}}$$

Wobei G für die Leitfähigkeit, T für die Temperatur und k_b für die Boltzmann-Konstante steht.

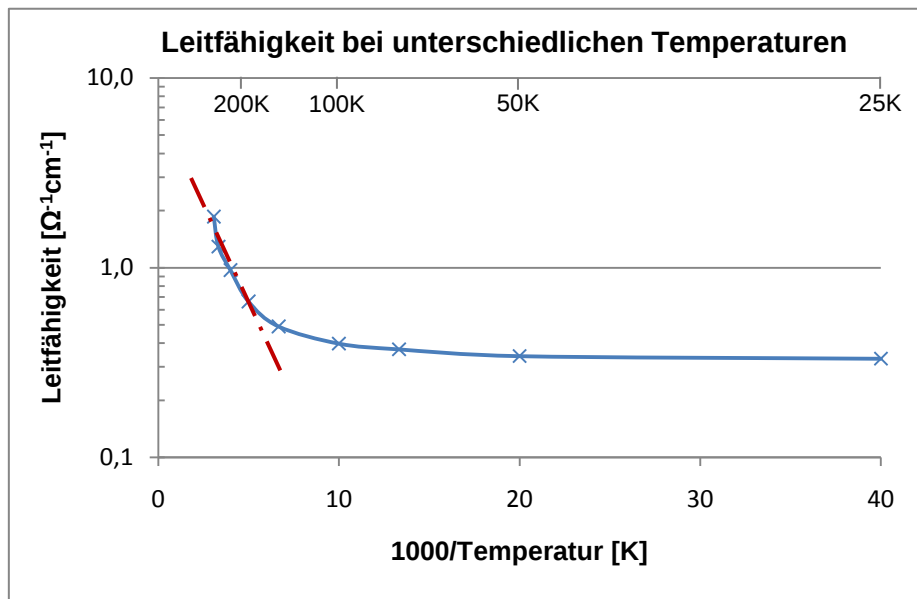


Abbildung 4-19 Leitfähigkeit des In₂O₃-NWs bei verschiedenen Temperaturen, Temperaturbereich von 52°C bis -248°C, Strich-punktierte Linie zeigt Fit für Arrhenius-Gleichung

Aus dem Fit an die Kurve kann damit die Aktivierungsenergie zu 30meV bestimmt werden.

4.7.5 Integration eines In_2O_3 -NW in einen FET

Die Abbildung 4-20 a) zeigt eine REM-Aufnahme eines In_2O_3 -NW zwischen zwei Ti-Au-Kontakten und Abbildung 4-20 b) zeigt eine schematische Seitenansicht der Bauweise des „back gated“ MOSFETs.

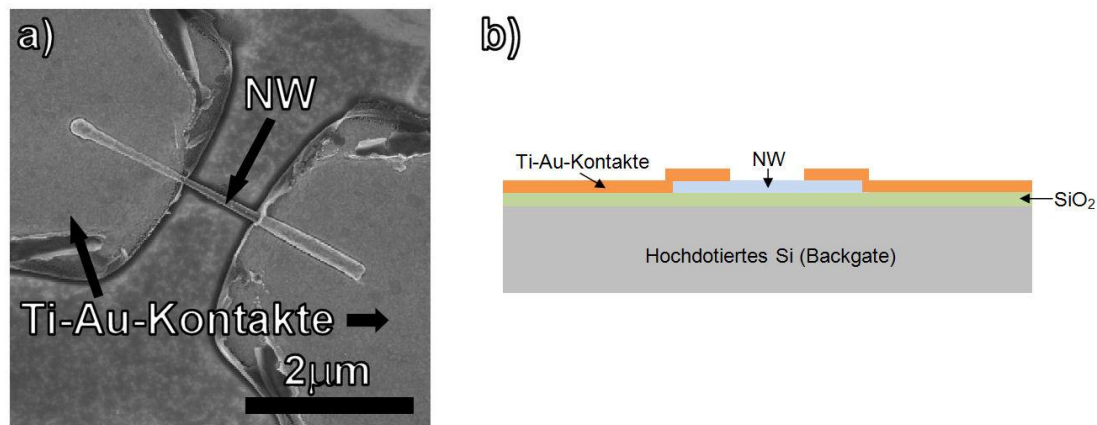


Abbildung 4-20 Kontaktierter In_2O_3 -NW in Back Gate MOSFET. In a) ist eine REM-Aufnahme des NW zwischen den Ti-Au-Kontakten zu sehen und in b) ist eine schematische Seitenansicht des „back gated“ MOSFET mit NW zu sehen.

Abbildung 4-21 zeigt die Ausgangskennlinie des In_2O_3 -NW-MOSFETs bei unterschiedlichen „Back-Gate“-Spannungen (BG-Spannungen). Der Abstand zwischen den Strom-Spannungskennlinien bei unterschiedlichen BG-Spannungen verhält sich anders als beim klassischen n-Kanal-MOSFET (siehe Kapitel 2.10.2), da dort der Strom mit dem Quadrat der BG-Spannung zu nimmt. Man erkennt bei allen BG-Spannungen eine Sättigung der Kurve bei höheren Source-Drain-Spannungen. Dieses Sättigungsverhalten ist ähnlich dem Pinch-off-Effekt im herkömmlichen Silizium-FET. Dieses Verhalten wurde auch von anderen Arbeitsgruppen bei Carbon-Nanotubes [53] und bei In_2O_3 -NWs [12] beobachtet. Bei einem n-Typ Halbleiter führt eine positive Drain-Spannung zu einer lokalen Erschöpfung der Ladungsträger, das bedeutet eine positive Drain-Spannung führt zum Abschnüren des Kanals um den Drain-Kontakt. Dadurch erhöht sich bei höheren Source-Drain-Spannungen der Widerstand [12].

Die Abbildung 4-22 zeigt die Transferkennlinie des NWs. Man sieht, dass sich der NW gut schalten lässt. Die Abstände zwischen den einzelnen Drain-Source-Spannungen sind äquidistant. Der NW sperrt bei einer Spannung von -24V. Um das gute Schaltverhalten besser veranschaulichen zu können, wurde die Transferkennlinie des NWs noch mal in einer halblogarithmischen Darstellung in Abbildung 4-23 dargestellt. Der NW zeigt n-Typ-Verhalten, dies kann man auf die O-Fehlstellen im Gitter zurückzuführen [19].

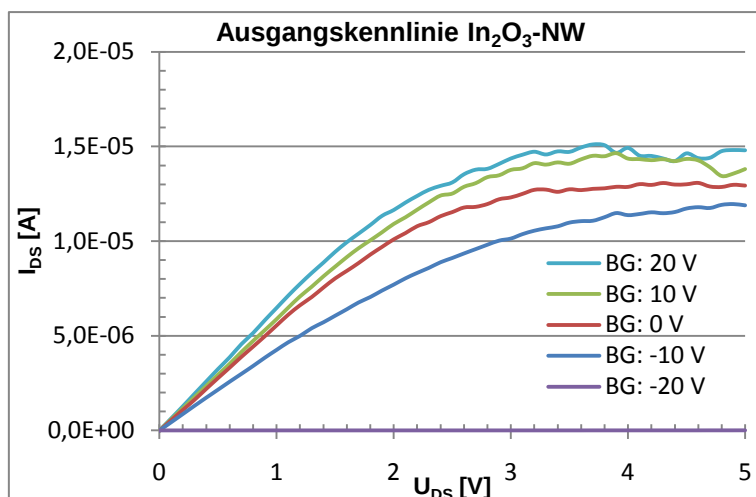


Abbildung 4-21 Ausgangskennlinie eines In_2O_3 -NW-MOSFETs mit BG-Spannungen von -20V bis 20V

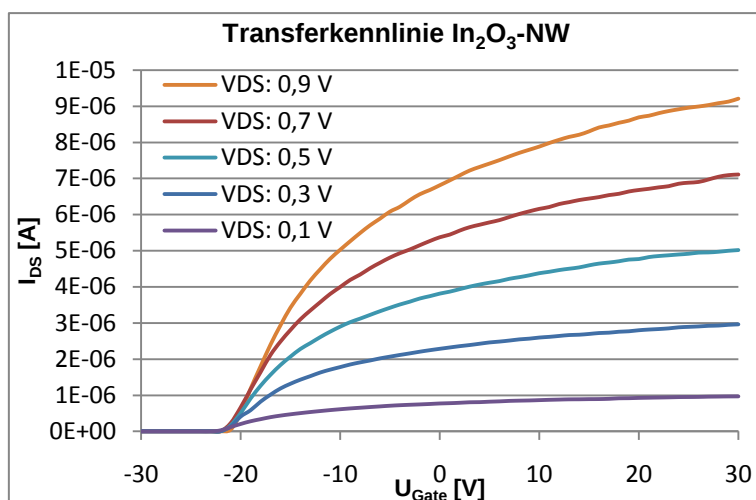


Abbildung 4-22 Transferkennlinie eines In_2O_3 -NW-MOSFETs mit Source-Drain-Spannungen von 0,1V bis 0,9V

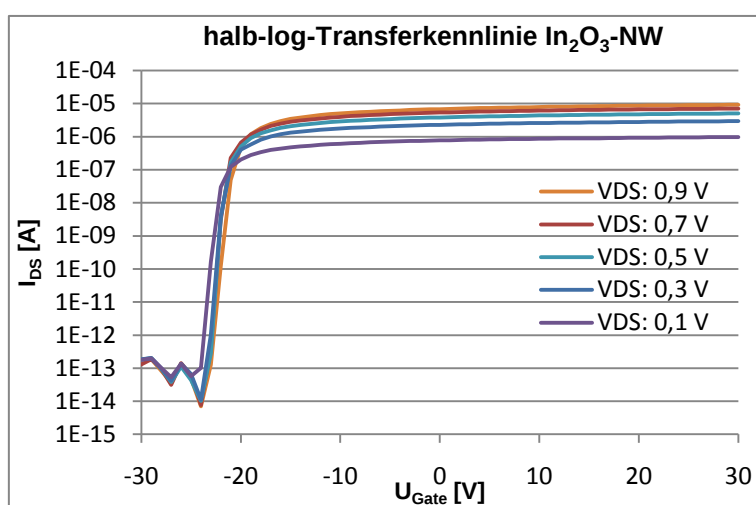


Abbildung 4-23 halblogarithmische Darstellung der Transferkennlinie eines In_2O_3 -NW-MOSFETs mit Source-Drain-Spannungen von 0,1V bis 0,9V

Das Verhältnis von Einschaltstrom zu Ausschaltstrom entspricht bei $V_{DS} = 0,9V$ $I_{on}/I_{off} = 9 \cdot 10^7$. I_{on}/I_{off} ist damit etwas besser als bei In_2O_3 -FETs in [19], [26] und [15].

Der Subthreshold Swing ist bei $V_{DS} = 0,1V$ 280mV/Dekade, bei $V_{DS} = 0,5V$ 270mV/Dekade und bei $V_{DS} = 0,9V$ 350mV/Dekade.

Mit den Formeln aus Kapitel 2.10.3 kann man näherungsweise die Dichte der Leitungselektronen und die Mobilität der Ladungsträger im NW berechnen. Dazu wurden folgende Werte in die Formeln eingesetzt: Einsatzspannung -24V, Dielektrizitätskonstante von SiO_2 $\epsilon = 3,9$, h ist die Oxiddicke (100nm), L (1 μm) Länge und r Radius (35nm) des NWs.

Damit ergibt sich die Dichte der Leitungselektronen beim NW zu erstaunlichen:

$$n_e = 4,85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Die Mobilität der Ladungsträger ergibt sich zu 11,33 cm^2/Vs . Abbildung 4-24 stellt die sogenannte Steilheit (oder auch Gegenwirkleitwert) dar.

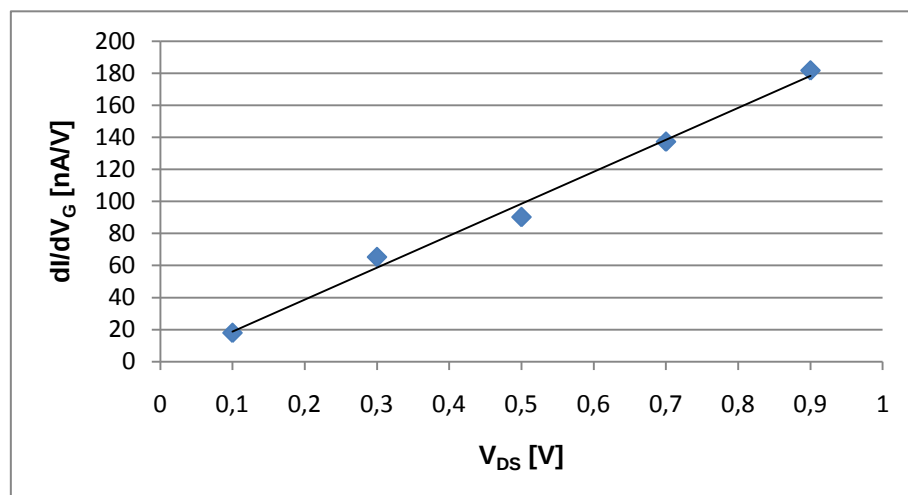


Abbildung 4-24 Kurve dI/dV_G über V_{DS} , sogenannte Steilheit (oder auch Gegenwirkleitwert), V_{DS} zwischen 0,1V bis 0,9V

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde am Institut für Festkörperelektronik das Wachstum als auch die Eigenschaften von In_2O_3 -NWs untersucht. Die NWs wurden dabei durch Verdampfung von InSb oder In in einem 3-Zonen-Röhrenofen synthetisiert.

Das Kapitel 1 gibt eine kurze Einleitung in Halbleitertechnik, NW-Wachstum und deren Anwendung in Sensoren, Transistoren und Solarzellen.

In Kapitel 2 wird ein kurzer Überblick über die physikalischen Eigenschaften von Halbleitern gegeben. Insbesondere wird dabei auf die Eigenschaften in In_2O_3 eingegangen. Der Begriff Epitaxie wurde erklärt.

Das VLS-Wachstum wird näher beschrieben und ein Überblick der häufig verwendeten Syntheseverfahren bei In_2O_3 -NWs wird gegeben. Insbesondere wird dabei auf das Verfahren der thermischen Verdampfung eingegangen, da dieses Verfahren später bei der Synthese der In_2O_3 -NWs zum Einsatz kommt. In Folge wird die Raman-Spektroskopie, Photolumineszenz, Kathotolumineszenz und XRD näher erläutert. Auf die Bauweise von FETs und deren Kenngrößen wird näher eingegangen, da später ein In_2O_3 -NW in einen MOSFET integriert wird.

Das Kapitel experimentelle Durchführung behandelt den verwendeten Versuchsaufbau, dabei handelt es sich um einen 3-Zonen-Röhrenofen mit eingeschobener Quarzglas-Eprouvette. Für die Synthese der NWs sind die Substratreinigung und das Auftragen des Goldkatalysators von großer Wichtigkeit und werden daher näher ausgeführt. Im Anschluss wird die Versuchsdurchführung beschrieben und näher auf das Bestücken und Auspumpen des Quarzrohres eingegangen. Für TEM und Raman-Messungen werden die NWs vom Substrat abgeschüttelt.

Das NW-Wachstum ist abhängig von Temperatur, Substrat, Precursur und Goldkatalysator. Mit reinem In als Precursur gelingen epitaktisch gewachsene NWs auf Saphir R-Cut mit einer 4nm Au-Katalysatorschicht.

Die Kristallstruktur, die Gitterkonstante und die Wachstumsrichtung werden mit Hilfe des TEMs bestimmt. Die folgenden Raman-Messungen und XRD-Messungen bestätigen eindeutig das kubische Kristallgitter der In_2O_3 -NWs.

Kathodolumineszenzmessungen zeigen, dass die NWs bei der Anregung mit dem Elektronenstrahl zu leuchten beginnen. PL-Messungen können eindeutig die maximale Intensität bei 332nm bestimmen, diese Wellenlänge stimmt annähernd mit der Energielücke von makroskopischem In_2O_3 ($E=3,6\text{eV}$) überein.

Abschließend werden die NWs kontaktiert und elektrisch vermessen. Die Leitfähigkeit der NWs liegt im Bereich von $11(\Omega\text{cm})^{-1}$. Die Leitfähigkeit der NWs verbessert sich im Vakuum um den Faktor 5. Leitet man im Vakuum H_2O ein, so verschlechtert sich die Leitfähigkeit annähernd auf den Wert in Atmosphäre. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit der NWs bis -173°C ab und bleibt dann annähernd konstant. Dieses Verhalten entspricht dem eines entarteten Halbleiters und könnte durch O und In-Fehlstellen im Kristallgitter verursacht werden.

Ein In_2O_3 -NW wird in einen „back gated“-MOSFET integriert und vermessen, I_{on} zu I_{off} ist $9 \cdot 10^7$, der Subthreshold Swing beträgt bei $V_{\text{DS}}=0,5\text{V}$ 270mV/Dekade und die Einsatzspannung kann zu -24V BG-Spannung bestimmt werden. Die Mobilität der Ladungsträger im In_2O_3 -NW ergibt sich zu $11,33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Ladungsträgerdichte beträgt erstaunliche $4,85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

6 Anhang

6.1 Verwendete Materialien

In

Hersteller: Alfa Aesar

Reinheit: 99,99%

Lot.Nr.: J02T008

InSb

Hersteller: Alfa Aesar

Reinheit: 99,999%

Lot.Nr.: J26T124

In₂O₃

Hersteller: Stem Chemicals

Reinheit: 99,999%

Lot.Nr.: A1230077

6.2 Literaturverzeichnis

- 1 Moore, G.E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 65 (1965), 8.
- 2 Alivisatos, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271 (1996), 933-937.
- 3 Wagner, R. S. and Ellis, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964), 89-90.
- 4 Morales, A. M. and Lieber, C. M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279 (1998), 208-211.
- 5 Wang, N.; Cai, Y., and Zhamg, R.Q. Growth of Nanowires. *Materials Science and Engineering*, 60 (2008), 1-51.
- 6 Lou, J.; Tong, I., and Ye, Z. Modeling of silica nanowires for optical sensing. *Optics Express*, 13 (2005), 2135-2140.
- 7 Ivanovskaya, M.; Gurlo, A., and Bogdanov, P. Mechanism of O₃ and NO₂ detection and selectivity of In₂O₃ sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 77 (2001), 264-267.
- 8 Xiang, J.; Lu, W.; Hu, Y.; Wu, Y.; Yan, H., and Lieber, C.M. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 441 (2006), 489-493.
- 9 Tian, B.; Zheng, X.; Kempa, T.J.; Fang, Y.; Yu, N.; Yu, G.; Huang, J., and Lieber, C.M. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449 (2007), 885-890.
- 10 Samuelson, L. Self-forming nanoscale devices. *Materials Today*, 6 (2003), 22-31.
- 11 Wang, C.A. Progress and continuing challenges in GaSb-based III–V alloys and heterostructures grown by organometallic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 272 (2004), 664–681.
- 12 Zhang, D.; Li, C.; Han, S.; Liu, X.; Tang, T.; Jin, W., and Zhou, C. Electronic transport studies of single-crystalline In₂O₃ nanowires. *Applied Physics Letters*, 82 (2003), 112-114.

- 13 Zhang, D.; Li, C.; Han, S.; Liu, X.; Tang, T.; Jin, W., and Zhou, C. Ultraviolet photodetection properties of indium oxide nanowires. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 77 (2003), 163-166.
- 14 Yamaura, H.; Moriya, K.; Miura, N., and Yamazoe, N. Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 65 (2000), 39-41.
- 15 Zhang, D.; Liu, Z.; Li, C.; Tang, T.; Liu, X.; Han, S.; Lei, B., and Zhou, C. Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃ nanowire devices. *Nano Letters*, 4 (2004), 1919-1924.
- 16 Ibach, H. and Lüth, H. *Festkörper-Physik*. Springer Verlag, Berlin, 1990.
- 17 Park, H.D.; Prokes, S.M.; Twigg, M.E.; Ding, Y., and Wang, Z.L. Growth of high quality, epitaxial InSb nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 304 (2007), 399-401.
- 18 Zhang, J.; Qing, X.; Jiang, F., and Dai, Z. A route to Ag-catalyzed growth of the semiconducting In₂O₃ nanowires. *Chemical Physics Letters*, 371 (2003), 311-316.
- 19 Jo, G.; Hong, W.-K.; Maeng, J.; Kim, T.-W.; Wang, G.; Yoon, A.; Kwon, S.-S., (.), and Lee, T. Structural and electrical characterization of intrinsic n-type In₂O₃ nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314 (2008), 308-311.
- 20 Liang, C. H.; Meng, G. W.; Lei, Y.; Phillipp, F., and Zhang, L. D. Catalytic Growth of Semiconducting In₂O₃ Nanofibers. *Advanced Materials*, 13 (2001), 1330 - 1333.
- 21 Ohhata, Y.; Shinokita, F., and Yoshidaa, S. Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In₂O₃ films. *Thin Solid Films*, 59 (1979), 255-261.
- 22 Wu, P.; Li, Q.; Zou, X.; Wende Cheng, W.; Zhang, D.; Zhao, C.; Chi, L., and Xiao, T. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in In₂O₃, SnO₂ and ZnO metal oxide nanostructures. *Journal of Physics: Conference Series*, 188 (2009), 012054.
- 23 Yu, D.; Yu, S.-H.; Zhang, S.; Zuo, J.; Wang, D., and Qian, Y.T. Metastable Hexagonal In₂O₃ Nanofibers Templated from InOOH Nanofibers under Ambient Pressure. *Advanced Functional Materials*, 13 (2003), 497 - 501.

- 24 Yang, H.; Zhang, R.; Dong, H.; Yu, J.; Yang, W., and Chen, D. In situ growth of self-assembled and single In_2O_3 nanosheets on the surface of indium grains. *Crystal Growth and Design*, 8 (2008), 3154-3159.
- 25 Jeong, J.S.; Lee, J.Y.; Lee, C.J.; An, S.J., and Yi, G. Synthesis and characterization of high-quality In_2O_3 nanobelts via catalyst-free growth using a simple physical vapor deposition at low temperature. *Chemical Physics Letters*, 384 (2004), 246–250.
- 26 Nguyen, P.; Ng, H.T.; Yamada, T.; Smith, M.K.; Li, J.; Han, J., and Meyyappan, M. Direct integration of metal oxide nanowire in vertical field-effect transistor. *Nano Letters*, 4 (2004), 651-657.
- 27 Sreenivas, K.; Sudersena Rao, T.; Mansingh, A., and Chandra, S. Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 57 (1985), 384-392.
- 28 Lieber, C. M. One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications. *Solid State Communications*, 117 (1998), 607-616.
- 29 Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57 (1990), 1046-1048.
- 30 Fortuna, S.A. and Li, X. Metal-catalyzed semiconductor nanowires: A review on the control of growth directions. *Semiconductor Science and Technology*, 25 (2010), 024005.
- 31 Moulzolf, S.C.; LeGore, L.J., and Lad, R.J. Heteroepitaxial growth of tungsten oxide films on sapphire for chemical gas sensors. *Thin Solid Films*, 400 (2001), 56-63.
- 32 Chen, C.-J.; Chern, M.-Y.; Wu, C.-T., and Chen, C.-H. Control of growth orientation and shape for epitaxially grown In_2O_3 nanowires on a-plane sapphire. *Materials Research Bulletin*, 45 (2010), 230-234.
- 33 Dai, Z.R., Pan, Z.W., Wang, Z.L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Advanced Functional Materials*, 13 (2003), 9-24.
- 34 Sardar, K.; Deepak, F.L.; Govindaraj, A.; Seikh, M.M., and Rao, C.N.R. InN nanocrystals, nanowires, and nanotubes. *Small*, 1 (2005), 91-94.

- 35 Dong, H.; Yang, H.; Yang, W.; Yin, W., and Chen, D. Diameter-controlled growth of In_2O_3 nanowires on the surfaces of indium grains. *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008), 122-126.
- 36 Murphy, C.J.; Sau, T.K.; Gole, A.M.; Orendorff, C.J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S.E., and Li, T. Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005), 13857-13870.
- 37 Yin, W.; Su, J.; Cao, M.; Ni, C.; Hu, C., and Wei, B. In_2O_3 nanorod bundles derived from a novel precursor and In_2O_3 nanoaggregates: Controllable synthesis, characterization, and property studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010), 65-73.
- 38 Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R., and Feld, M.S. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002), 597–624.
- 39 Berengue, O.M.; Rodrigues, A.D.; Dalmaschio, C.J.; Lanfredi, A.J.C.; Leite, E.R., and Chiquito, A.J. Structural characterization of indium oxide nanostructures: A Raman analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010), 045401.
- 40 Wang, Ch.Y.; Dai, Y.; Pezoldt, J.; Lu, B.; Kups, Th.; Cimalla, V., and Ambacher, O. Phase stabilization and phonon properties of single crystalline rhombohedral indium oxide. *Crystal Growth and Design*, 8 (2008), 1257-1260.
- 41 Karsten, Lars. *Photolumineszenzsoektroskopie an Halbleiterquantenpunkten*. Göttingen, Mai 2004, 1. Auflage.
- 42 Gmeinwieser, N. *Hochortsaufgelöste spektroskopische Untersuchungen an Galliumnitrid*. Cuvillier, Göttingen, 2006.
- 43 Grundmann, Marius. *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Device and Nanophysics*. Springer, 2006.
- 44 Hering, E.; Bressler, K., and Gutekunst, J. *Elektronik fuer Ingenieure*. VID Verlag, Germany, 1992.
- 45 Reisch, M. *Halbleiter-Bauelemente*. Springer, Berlin, 2007.
- 46 Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y., and Lieber, C.M. Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. *Nano Letters*, 2 (2002), 101-104.

- 47 Prewitt, C.T.; Shannon, R.D.; Rodgers, D.B., and Sleight, A.W. *The International Centre for Diffraction Data*. JCPDS, PA 19073-3273 U.S.A., 2001.
- 48 Farvid, S.S.; Dave, N., and Radovanovic, P.V. Phase-controlled synthesis of colloidal In_2O_3 nanocrystals via size-structure correlation. *Chemistry of Materials*, 22 (2010), 9-11.
- 49 Zhang, L.X.; Zhang, Y.C., and Zhang, M. Facile routes to In_2S_3 and In_2O_3 hierarchical nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 118 (2009), 223-228.
- 50 Zhang, Y. and Lee, C. Negative Differential Resistance in ZnO Nanowires Bridging Two Metallic Electrodes. *Nanoscale Research Letters*, 9 (2010), 1492-1495.
- 51 Simonian, N.; Li, J., and Likharev, K. Negative differential resistance at sequential single-electron tunnelling through atoms and molecules. *Nanotechnology*, 18 (2007), 424006.
- 52 Palandage, K. and Fernando, G.W. Role of point defects on conductivity, magnetism and optical properties in In_2O_3 . *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 374 (2010), 2879-2885.
- 53 Zhou, C.; Kong, J., and Dai, H. Electrical measurements of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes of various diameters. *Applied Physics Letters*, 76 (2000), 1597-1599.