

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Konfokale Mikro-Ramanspektroskopie von verspannten Silizium Nanowires

ausgeführt am Institut für
Festkörperelektronik
der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von
O. Univ. Prof. Dr. phil. Emmerich Bertagnoli
und
Ass.Prof. DI. Dr. techn. Alois Lugstein
als verantwortlich mitwirkendem Universitätsassistenten

durch

Stefan Heiss
Mat.Nr. 0225579
Schrailplatz 1/1/16
1230 Wien

Wien, 05.09.2012

.....
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, 05.09.2012

.....

Stefan Heiss

Kurzfassung

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Spannungsmoduls, sowie eines dazu passenden Probendesigns, welches die mechanische Dehnung von Nanowires und deren anschließende elektrische sowie optische Charakterisierung ermöglicht. Der Fokus der durchgeführten experimentellen Arbeit im Bereich der Nanowiresynthese liegt auf der Ermittlung der Prozessparameter für einen Wachstumsprozess der es erlaubt Nanowires monolithisch in das Spannungsmodul zu integrieren. Diese einzelnen Nanowires werden dann mittels Mikroramanspektroskopie vermessen und so der Einfluss von einachsiger mechanischer Spannung auf das Ramansignal eines Siliziumnanowires untersucht.

Die Diplomarbeit beginnt mit einer Einleitung, welche das Forschungsgebiet über Nanowires und dessen historische Entwicklung kurz umreißt und behandelt im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen auf welchen das entwickelte Spannungsmodul und die damit durchgeführten Messungen beruhen. Der Halbleiter Silizium wird vorgestellt und die Synthese von epitaktischen Silizium Nanowires durch VLS-Wachstum auf einem Trägersubstrat beschrieben. Weiters wird das Basiskonzept für die mechanischen Berechnungen sowie die Lösung der Biegedifferentialgleichung zur Abschätzung und Konstruktion des Spannungsmoduls dargelegt. Abschließend behandelt das Kapitel die physikalischen Grundlagen der Ramanspektroskopie. Über den atomaren Aufbau des Festkörpers werden die Phononen als Quasiteilchen vorgestellt, welche die Gitterschwingungen beschreiben und mit externer Strahlung wechselwirken können. Die grundlegenden Formen von elastischer und inelastischer Streuung werden erörtert und der Zusammenhang der beobachtbaren Strahlungsintensität mit der Dispersionsrelation des Festkörpers durch Streuung an Phononen erklärt.

Im dritten Abschnitt, wird auf die experimentelle Durchführung und Herstellung der Proben detailliert eingegangen. Der Versuchsaufbau und die Funktionsweise des Spannungsmoduls werden beschrieben und das Rechenmodell erklärt mit dem die erzielbare Dehnung abgeschätzt wurde. Ein wesentliches Ergebnis dieser Überlegungen ist es, eine Erhöhung der erzielbaren Dehnung, welche durch Biegen eines Balkens erzeugt wird, durch geeignete Strukturierung der Probe zu erreichen. Das dadurch erhaltene Probendesign ermöglicht es einzelne Nanowires auf einer Siliziumprobe aufzuwachsen. Diese Proben werden auf eine Stahlfeder aufgeklebt und mit einem Spannungsmodul verbogen, wobei sich die Biegung des Balkens in eine Zugbelastung am Nanowire überleiten lässt. Die Proben sind elektrisch isoliert und ermöglichen auch die Kontaktierung der verbogenen Nanowires. Es werden drei unterschiedliche Strukturierungen vorgestellt und deren maximal erzielbarer Dehnungsübertrag auf einen Nanowire berechnet.

Die Probenherstellung und die dabei verwendeten Prozesse und Parameter werden abschließend behandelt.

Im letzten Kapitel werden die Messdaten und Ergebnisse diskutiert. Die erforderlichen Parameter und Prozesse wie Kolloidverdünnung und Dielektrophorese, und die damit erzielten Ergebnisse für das Wachstum von einzelnen epitaktischen Silizium Nanowires werden präsentiert. Anhand von unverspannten Silizium als Referenz werden dann die wesentlichen Aspekte des Ramanspektrums vorgestellt. Es wird die Messprozedur erklärt, um durch REM-Messungen den jeweiligen Ramanspektren, Dehnungswerte zuordnen zu können. In weiterer Folge wird schließlich ein Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Ramanpeaks erster Ordnung und der Dehnung eines Si-NW hergestellt. Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der Form der gemessenen Intensitätsverteilungen und der zu beobachtenden Peakverbreiterung unter zunehmender Dehnung des Si-NW, die mit Hilfe der aktuellen Literatur diskutiert werden.

Abstract

The main focus of this thesis is the development of a strain device, as well as an appropriate sample design, which enables the application of mechanical strain on nanowires and subsequently allows their electrical & optical characterization. The key aspect of the experimental work is the determination of the necessary parameters for a growth process, that allows the monolithic integration of an individual Si-NW in the straindevice. Those single nanowires are then measured by microramanspectroscopy and in this way the influence of uniaxial mechanical stress on the ramansignal of a nanowire is analysed.

The thesis starts with a brief introduction about nanowires and their historical development as a field of scientific research. In the second chapter the theoretical foundations are treated which were used to develop the strain device and the measurements realized with it. The semiconductor silicon as well as the synthesis of epitaxial grown silicon nanowires via a VLS-process on a carrier substrat are described. In the following the basic concepts of the mechanical calculations and the solution to the differential equation for bending are given which are used for the laying up of the strain device. The chapter closes with the treatment of the physical fundamentals of ramanspectroscopy. Through the atomic composition of the solid state, phonons are derived and introduced as particle like quantities which describe the interaction of lattice vibrations with external radiation. Inelastic and elastic scattering is illustrated and the connection between the dispersionrelations of solids and the observable radiation intensities is described as scattering-process with phonons.

In the third chapter the experimental procedures and the processes necessary for specimen assembly are viewed in detail. The experimental set-up of the strain-device is overlooked and the model for estimating the achievable level of strain is discussed. An important result of these considerations is the approach to increase the achievable strain level through convenient modeling of the sample structure. The sample design derived from these considerations allows it to grow single nanowires and to measure them separate. These specimen can then be glued onto steel-springs and thus be bended in the strain device. In this way the bending of the steel spring can be converted into tensile stress on the nanowire located on the specimen, which is also electrically insulated and allows the electrical contacting of the nanowire. The structure of the specimen design is realized in three slightly different types with the intent to be able to exceed the maximum available level of strain.

In the last chapter, the conducted measurements and their results are discussed. The parameters and processes necessary to be able to grow single epitaxial-nanowires are given and the achieved results displayed. On the basis of unstrained silicon as reference the essential concepts of microraman spectroscopy are introduced. Furthermore the procedure to attain strain values through REM-measurements to the corresponding raman-spectra is described. As a main result of this thesis a correlation of the strain-level of a silicon nanowire and the shifted correlating ramanspectrum can be given. Also a splitting of the first order ramanpeak, which increases under increasing strain is observed and interpreted.

Danksagung

Großer Dank gilt meinem Betreuer Ass. Prof. Dr. Alois Lugstein für die vielen Besprechungen und seine Unterstützung. Seiner Spontanität, Begeisterungsfähigkeit und seinen Anstößen ist vorliegende Arbeit maßgeblich geschuldet. Weiters bedanke ich mich bei Prof. Dr. Emmerich Bertagnolli für die Möglichkeit als Physiker diese Diplomarbeit am Institut für Festkörperelektronik durchführen zu können.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an die ganze „Nanowire-Gruppe“ am FKE, allen voran Johannes Greil für die enge Zusammenarbeit, und den anderen Teamkollegen Amra Avdic, Manuel Gillinger, Markus Glaser, Martin Hetzel, Wolfgang Molnar, Florian Schmid, Stefan Wagesreither, Karl Winkler und Clemens Zeiner sowie meinen Zimmerkollegen Bassem Ismail, Simon Waid und Christina Zimmermann. Die Gespräche und das Philosophieren bei den abendlichen Treffen und vor allem die Selbstverständlichkeit mit der man sich der Probleme des Anderen angenommen hat, waren der Grundstein auf dem diese Arbeit aufgebaut ist. Auch Markus Schinnerl vom FKE sei hier bedankt für seine Hilfe.

Danke an meine Familie und meine Freunde die mich auf dem langen, langen Weg begleitet haben der schließlich zu dieser Arbeit geführt hat. Die geteilten Freuden aber auch die geteilten, weniger glücklichen Momente haben mich getragen.

An finaler Stelle, nochmals mein besonderer Dank an meine Eltern und meine Freundin Alexandra. Worte müssen an dieser Stelle versagen was auszudrücken hier angebracht wäre und mir auf dem Herzen liegt und so muss es bei einem einzigen Wort bleiben: DANKE.

Inhalt

1. Einleitung	11
2. Theoretische Grundlagen.....	13
2.1 Der Halbleiter.....	13
2.1.1 Silizium	15
2.2 Synthese von Nanowires	19
2.2.1 VLS-Wachstumsmechanismus.....	19
2.2.2 Epitaxie.....	21
2.3 Mechanik des Biegebalkens.....	22
2.3.1 Der Träger auf 2 Stützen	22
2.4 Ramanspektroskopie	27
2.4.1 Diatomare Kette	27
2.4.2 Gitterschwingungen - Phononen.....	30
2.4.3 Streuung von Licht	31
2.4.4 Der Ramaneffekt	33
2.4.5 Dispersionsrelation von Silizium	36
3. Experimentelle Durchführung.....	38
3.1 Versuchsaufbau.....	38
3.2 Mechanisches Spannungsmodul	41
3.3 Probenherstellung.....	48
3.3.1 Probendesign.....	48
3.3.2 Optische Lithographie.....	51
3.3.3 Ätzprozesse	53
3.3.4 Synthese der Nanowires	55
3.3.5 Probenaufbringung.....	59
3.4 Raman-Messplatz.....	61
3.4.1 Konfokale Ramanspektroskopie.....	61
3.4.2 Messanordnung für die Mikroramanspektroskopie an verspannten Si-NW.....	62
4. Ergebnisse und Diskussion	64

4.1 Synthese der Nanowires	64
4.1.1 Katalysatoraufbringung.....	64
4.1.2 Analyse der kristallographischen Orientierung.....	68
4.1.3 Analyse der Unterätzungsstrukturen	70
4.2 REM Messungen zur Dehnungsanalyse	73
4.2.1 Funktionsanalyse der 200µm Unterätzungsstruktur	73
4.2.2 Funktionsanalyse der 20µm Unterätzungsstruktur	75
4.3 Ramanuntersuchungen an Silizium.....	78
4.4 Kalibriermessungen verspannter Siliziumnanowires.....	80
4.5 Aufspaltung des Ramansignals von Silizium unter Verspannung.....	83
5. Zusammenfassung	87
Literaturverzeichnis	89

Abkürzungsverzeichnis

bcc	Body Centered Cubic –Kubisch Raumzentriert
BDG	Biegedifferentialgleichung
BHF	Buffered Hydrofluoric Acid
CCD	Charge-Coupled-Device
DEP	Dielektrophorese
fcc	Face Centered Cubic –Kubisch Flächenzentriert
HL	Halbleiter
ICP	Inductive Coupled Plasma
LO, LA	longitudinal optisch bzw. akustische Schwingung
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MFC	Mass Flow Controller
MOSFET	Metal-Oxid-Semiconductor-Field-Effect-Transistor
NA	Numerische Apertur
RB	Randbedingungen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz
RIE	Reactiv Ion Etching (Reaktives Ionen Ätzen)
RT	Raumtemperatur
SOI	Silicon on Insulator – Silizium auf Isolator
TO, TA	transversal optisch bzw. akustische Schwingung
VLS	Vapour Liquid Solid

1. Einleitung

Die moderne Wissens- und Informationengesellschaft basiert zu einem sehr großen Anteil auf den Fortschritten in der Computer- und Telekommunikationstechnik. Als Synonym für diesen beispiellosen Aufstieg kann wohl das berühmte empirische Moore'sche Gesetz angesehen werden. Im Jahr 1965 von Gordon Moore, einem Mitbegründer von INTEL, postuliert [1], sagt es eine Verdoppelung der Bauteile integrierter Schaltungen pro Flächeneinheit, für jedes Jahr bis 1975 bzw. angepasst auf die heutigen Verhältnisse, alle zwei Jahre voraus [2]. Diese stetige Miniaturisierung wurde bisher durch top-down Strukturierung von makroskopischen Substraten, sogenannter Wafer, erreicht, kann aber alternativ auch durch direktes Wachstum einzelner Bauelemente, ausgehend von einem atomaren Maßstab (bottom-up-Verfahren) verfolgt werden.

Die, in den 1960er Jahren als Nanowhiskers [3] vorgestellten Nanowires nehmen dabei, sowohl in der Grundlagenforschung zu Quantenstrukturen, wie auch als praktische Bauelemente eine zentrale Rolle ein. Veranschaulicht wird dieser Aufstieg durch den rasanten Anstieg der Publikationen zu diesem Thema seit den 1990er Jahren (Abbildung1).

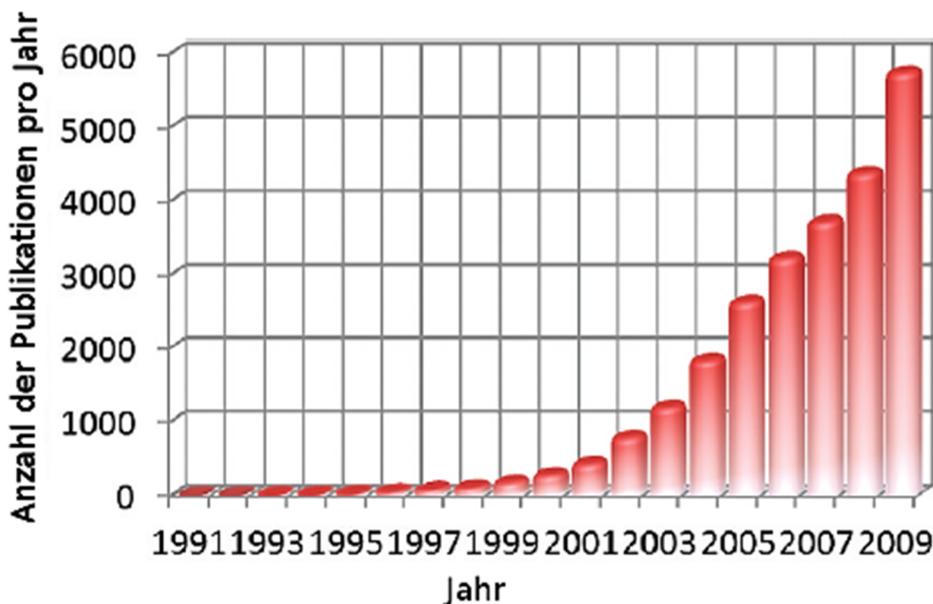


Abbildung 1: Zuwachs der Publikationen zum Thema Nanowires in den Jahren 1991 bis 2009 [4].

Der Vorstoß in immer kleinere Dimensionen führt dazu, dass Quanteneffekte auftreten und sich damit die elektro-optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien drastisch ändern können. Die dadurch erreichbaren Eigenschaften von mikro- und nanoskopischen Strukturen und vor allem die Möglichkeit diese gezielt zu manipulieren ermöglicht ein breites Anwendungsspektrum und reicht von der Kontaktierung lebender Zellen [4] über Halbleiter-Nanolaser [5] bis zur Zukunftstechnologie für die Solarindustrie [6].

Der Einfluss mechanischer Spannung auf Materialeigenschaften wie den Bandabstand eines Halbleiters, effektive Masse der Ladungsträger, Ladungsträgermobilität oder die Diffusion von Dotier-Elementen ist wohlbekannt und wird seit den 1950er Jahren erforscht [7][8]. Die Leistungssteigerung von Si-CMOS durch Verspannung auf Silizium-Germanium-Substraten hat sich mittlerweile flächendeckend durchgesetzt sodass praktisch jeder Hersteller seine Produktpalette entsprechend erweitert hat. Die Möglichkeiten Silizium und Germanium, als wichtigste Ausgangsstoffe der Halbleiterindustrie, durch Spannung zu modulieren sind aber durch deren hohe Sprödigkeit begrenzt. Es konnte aber gezeigt werden das z.B. Si-Nanowires eine, um bis zu 2-3 Größenordnungen, höhere Streckgrenze aufweisen als bulk-Si [9]. Auch weisen Si-NW einen extrem starken piezoresistiven Effekt auf [10] und es konnte eine Abnahme des elektrischen Widerstands mit zunehmender Verspannung um den Faktor 10 festgestellt werden [11].

Dadurch eignen sich Nanowires hervorragend um den Einfluss von mechanischer Spannung auf die physikalischen Eigenschaften eines Materials zu erforschen und die bisherigen Erfolge in der Leistungssteigerung zu prolongieren.

Um das volle Potential der Spannungs-Modulation von Halbleitern auszuschöpfen sind zwei Anforderungen zu erfüllen. Zum einen die präzise Kontrolle und Steuerung der Spannung im Material und zum anderen die berührungs- und zerstörungsfreie Messung des Spannungszustandes mit ausreichender Empfindlichkeit. Beide Aspekte werden in vorliegender Arbeit, durch die Konstruktion eines Versuchsaufbaus mit variablem Spannungszustand und der Bestimmung durch Ramanspektroskopie, untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Der Halbleiter

Bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit kann man Festkörper in Leiter, Isolatoren und Halbleiter (HL) einteilen. Ausschlaggebend für die Leitfähigkeit eines Festkörpers sind die Besetzungszahlen seiner Elektronenbänder (Abbildung 2) und die Mobilität der Ladungsträger. Elektrische Leiter besitzen aufgrund ihres kristallographischen Aufbaus schwach gebundene Elektronen welche sich im Festkörper praktisch frei bewegen können. Diese „beweglichen“ Elektronen entsprechen im Bändermodell einem teilweise besetzten Energieband, die Elektronen können also durch äußere Anregung auch höhere energetische Zustände im selben Band einnehmen. Bei HL und Isolatoren liegt ein vollständig besetztes Elektronenband (Valenzband) vor. Um in einen energetisch höheren Zustand übergehen zu können, also Strom leiten zu können, müssen die Elektronen zuerst in das nächste höher liegende Energieband (Leitungsband) gehoben werden. Ist der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband so gering ($\sim 1\text{-}3\text{eV}$), dass Elektronen durch thermische Anregung von einem Band ins andere gehoben werden können so spricht man von einem HL. Es können hierbei sowohl die Elektronen im Leitungsband als auch die Löcher im Valenzband zur Leitfähigkeit beitragen [12].

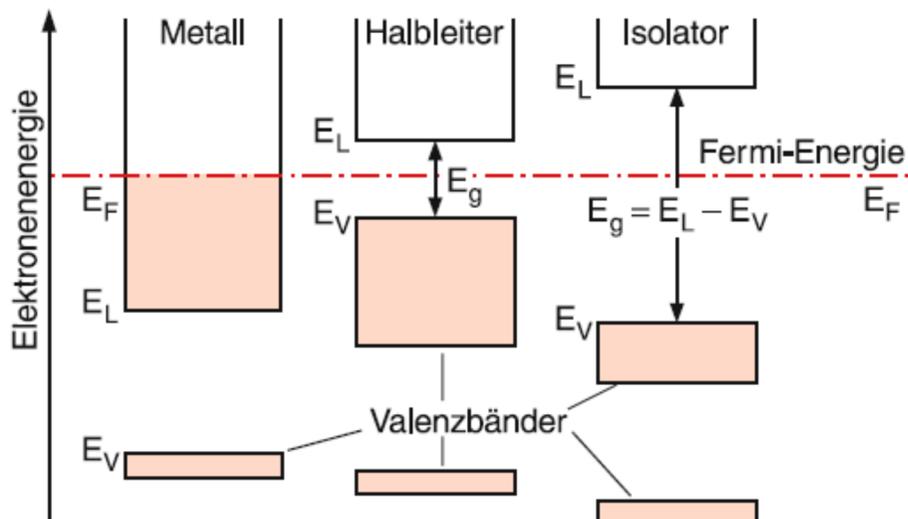


Abbildung 2: Vergleich zwischen den Bandschemata von Leitern, Halbleitern und Isolatoren. Bei Halbleitern ist die Lücke zwischen Valenz- und dem darüber liegendem Leitungsband klein genug, um Elektronen bei Raumtemperatur ins Leitungsband energetisch anzuheben [13].

Man unterscheidet zwischen Elementhalbleitern und Verbindungshalbleitern. Die wichtigsten Elementhalbleiter sind Si und Ge (Hauptgruppe IV) welche in der Diamantstruktur kristallisieren. Verbindungshalbleiter bestehen aus Kombinationen von Elementen der Hauptgruppen III und V (z.B. GaAs) bzw. II und VI (z.B. CdTe) und kristallisieren zumeist in der Zinkblendestruktur [14]. Ebenfalls möglich sind aber auch IV-IV Verbindungen wie etwa SiC.

	$E_g(T = 300 \text{ K}) / \text{eV}$	$E_g(T = 0 \text{ K}) / \text{eV}$	Natur der Lücke
Diamant	5,47	5,48	indirekt
Si	1,12	1,17	indirekt
Ge	0,66	0,75	indirekt
GaP	2,26	2,32	indirekt
GaAs	1,43	1,52	direkt
InSb	0,18	0,24	direkt
InP	1,35	1,42	direkt
CdS	2,42	2,58	direkt

Abbildung 3: Bandlücken einiger HL, zum Begriff direkte und indirekte Bandlücke siehe Abbildung 4 [14].

In der Nähe des absoluten Nullpunkts sind HL Isolatoren, da das Leitungsband leer und das Valenzband voll ist. Wird die Temperatur erhöht, so steigt die Leitfähigkeit, da Zustände im Leitungsband besetzt werden können. Eine andere Möglichkeit die Leitfähigkeit kontrolliert zu verändern, ist das Dotieren mit Fremdatomen, wodurch der Elektronen- oder Löchercharakter der Leitfähigkeit beeinflusst werden kann. Aufgrund dieser, um viele Größenordnungen gezielt modulierbare, Leitfähigkeit nehmen HL eine herausragende Stellung in der Elektrotechnik ein.

Anhand der Bandstruktur kann man weiters zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterscheiden. Für diese Unterscheidung werden die Elektronen als Wellen betrachtet denen ein bestimmter Impuls zugeordnet ist. Wenn nun ein Übergang vom Valenzbandmaximum ins Leitungsbandminimum bei unverändertem Impuls erfolgen kann so spricht man von einem direkten HL, sonst von einem indirekten HL (Abbildung 4). Im Falle des direkten HL kann die, für den Übergang erforderliche Energie, von einem Photon absorbiert werden. Im umgekehrten Fall, wenn das Elektron-Loch Paar zerfällt, kommt es

zur Emission eines Photons. Für einen indirekten HL muss zusätzlich noch der erforderliche Impuls aufgenommen bzw. abgegeben werden. Dieser kann betragsmäßig nicht mehr von einem Photon bereitgestellt werden und muss daher durch ein Phonon erfolgen (Kapitel 2.4.2 und 2.4.3).

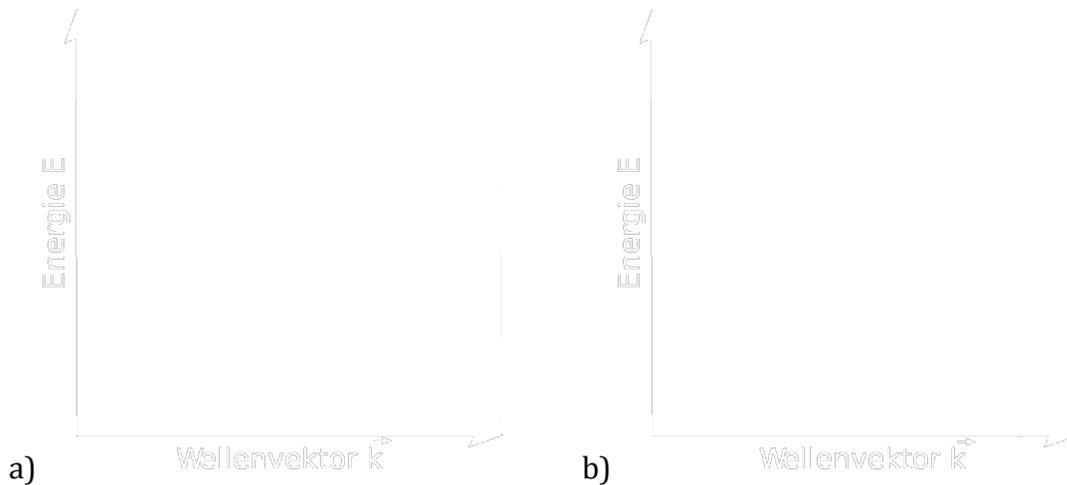


Abbildung 4: Qualitative Darstellung eines a) indirekten und b) direkten HL aus <http://de.wikipedia.org/wiki/Halbleiter> – Stand Nov 2011.

2.1.1 Silizium

Silizium ist mit 25.8 Gewichtsprozent an der Erdkruste, nach Sauerstoff, das zweithäufigste chemische Element. Eine frühe technologische Bedeutung erlangte Si als Baustoff in den silicathaltigen Materialien Lehm und Zement.

Heutzutage besteht die vorrangige Verwendung von Si in der Halbleiterindustrie und Photovoltaik. Silizium ist relativ günstig, als Rohstoff praktisch beliebig verfügbar und seine elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung über einen großen Bereich einstellbar.

Eine für die Herstellung hochintegrierter Schaltungen wesentliche Eigenschaft betrifft das Oxid von Silizium. Durch die extrem niedrige Zustandsdichte an Störstellen in der Grenzschicht Si-SiO₂ und seinen ausgezeichneten Eigenschaften als Dielektrikum ermöglicht es Millionen an MOSFETs auf einem einzigen Si-Wafer zu realisieren [15].

2.1.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Silizium

Unter Normaldruck kristallisiert Silizium in der Diamantstruktur welche aus 2, um $\frac{1}{4}$ entlang der Raumdiagonalen verschobenen fcc Gittern (face-centered-cubic – flächenzentriert kubisch) zusammengesetzt ist (Abbildung 5a), die Basis besteht daher aus 2 Atomen. Der Begriff Basis bezeichnet in der Kristallographie die minimale Anzahl an Atomen, die nötig ist um mit Kenntnis der Gitterstruktur den Kristall aufzubauen, im vorliegenden Fall der Diamantstruktur also jene 2 Atome die in Abbildung 5 die Koordinaten $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ besitzen und die Anfangspunkte der beiden fcc-Gitter darstellen [14]. Die Atome gehen kovalente gerichtete Bindungen ein und bilden mit ihren vier nächsten Nachbarn eine Tetraeder-Anordnung (Abbildung 5b). Jedes Atom liefert dabei je ein Elektron in jede der vier Bindungen, wobei eine Bindung aus 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin in einem sp^3 Hybrid Orbital entsteht. Die Elektronenkonfiguration der einzelnen ungebundenen Si-Atome ist $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Eine Übersicht einiger wesentlicher Materialparameter von kristallinem Silizium ist Tabelle 1 zu entnehmen.

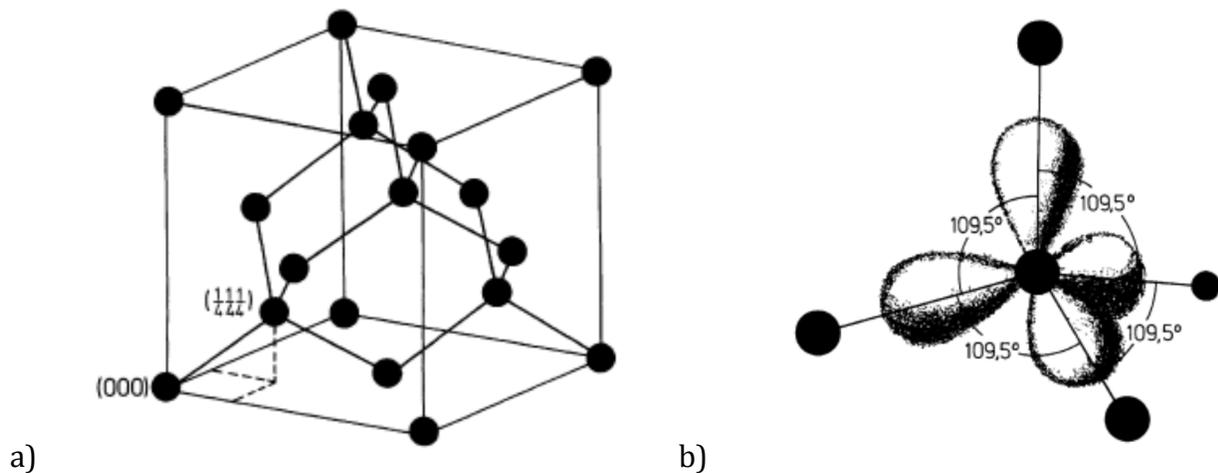


Abbildung 5: a) Diamantstruktur des kristallinen Siliziums, b) Tetraeder-Anordnung der vier nächsten Nachbarn in einem Siliziumkristall [14]

Eigenschaften Silizium		
Gruppe im Periodensystem		IV
Ordnungszahl		14
Gitterabstand	pm	543.1
Atomgewicht	kg mol ⁻¹	28,086*10 ⁻³
Molvolumen (Festkörper)	m ³ mol ⁻¹	1,22*10 ⁻⁵
Dichte (300K)	g cm ⁻³	2.329
E-Modul	G Pa	167.58
Schub-Modul	G Pa	68.76
Kompressions Modul	G Pa	57.98
Poissonzahl	1	0.218
Fliessgrenze	G Pa	1.9
Schmelztemperatur	°C	1414
thermische Leitfähigkeit (300K)	W m ⁻¹ K ⁻¹	156
thermischer Ausdehnungskoeffizient (300K)	K ⁻¹	2,616 10 ⁻⁶
spezifische Wärmekapazität (300K)	J K ⁻¹ g ⁻¹	0.713
Bandlücke (Gamma, 300K)	eV	1.12
Brechungsindex (1,1eV)	1	4

Tabelle 1: Physikalische und chemische Parameter von Silizium [16], [17].

2.1.1.2 Bandstruktur

Die Bandstruktur stellt die Dispersionsrelation der Elektronen im periodischen Potential eines Kristalls dar. Die Energie wird dabei über dem Wellenvektor k , in der ersten Brillouinzone aufgetragen. Die erste Brillouinzone enthält alle k Werte welche die periodischen Randbedingungen der Schrödingergleichung für ein Kristallpotential (Theorie der Blochwellen [18]) erfüllen.

In einer anschaulichen Betrachtungsweise kann die Bandstruktur als Aufeinanderfolge von erlaubten und verbotenen Energiebereichen für ein Kristallelektron aufgefasst werden. Die Bänder werden dabei durch die Energieniveaus der Atome gebildet welche sich durch die Wechselwirkung mit dem Kristallverbund der sie umgebenden Atome aufspalten [12]. Die Bandstruktur hängt eng mit der Zustandsdichte der Elektronen zusammen und lässt damit Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zu, d.h. die Übergangshäufigkeit wird dann groß sein, wenn die gegenüberliegenden Zustandsdichten von Anfangs- und

Endzuständen hoch sind, also wenn Valenz- und Leitungsband flach sind und denselben k-Wert besitzen [18].

Die Abbildung 6 zeigt die Bandstruktur von Silizium. Der Übergang mit der geringsten Energiedifferenz findet auf der Verbindungslinie ΓX_1 in der Nähe der Zonengrenze statt (X-Punkt, dies entspricht der [100] Richtung) und ist damit ein indirekter Übergang [19].

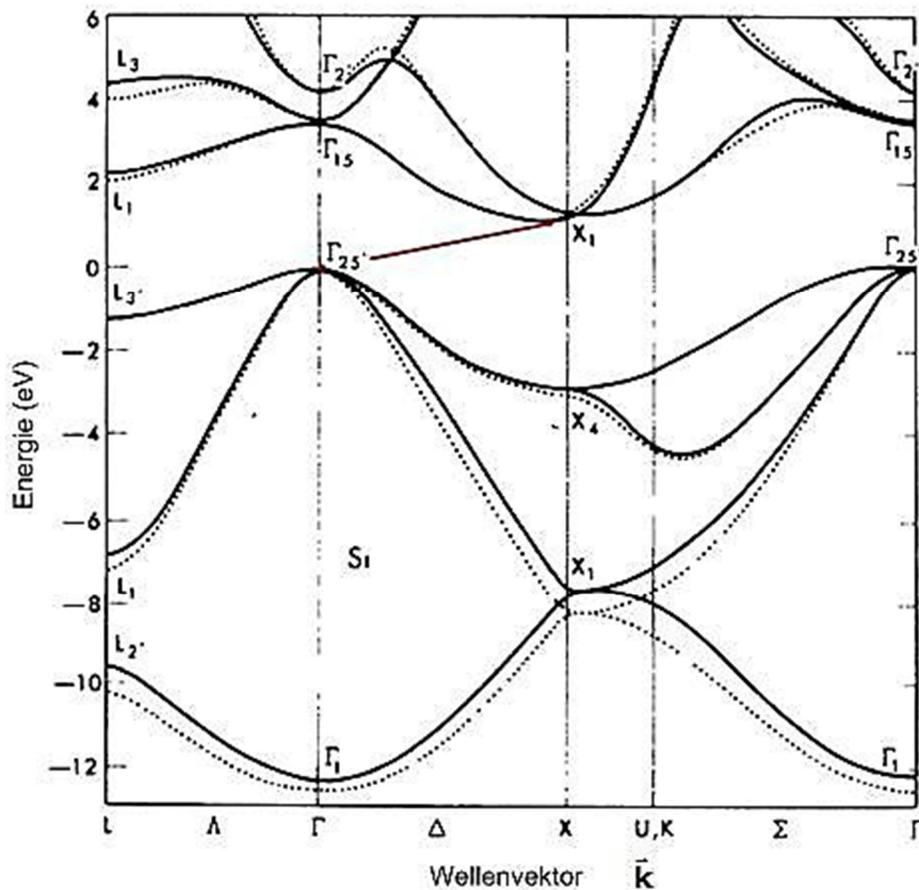


Abbildung 6: Bandstruktur von Silizium [20]. Der Übergang zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum ist rot eingezeichnet. Da sich beide Punkte nicht übereinander befinden sondern sich im k-Wert unterscheiden handelt es sich um einen indirekten Übergang.

2.2 Synthese von Nanowires

Zur Herstellung der in dieser Diplomarbeit untersuchten Si-NW wurde das sogenannte Vapor-Liquid-Solid Verfahren (VLS) angewandt, welches erstmals 1964 von Wagner und Ellis [3] vorgestellt wurde.

Im Folgenden soll ein Überblick über dieses Verfahren gegeben werden. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Anlage und der Prozessparameter erfolgt im Kapitel 3.3.4.

2.2.1 VLS-Wachstumsmechanismus

Beim VLS-Verfahren wird ein gasförmiger Precursor in eine Kammer geleitet in der sich die Probe mit einem Katalysatorstoff, z.B. Gold, befindetet. Die Kammertemperatur muss dabei so hoch sein, dass der Katalysator in flüssiger Phase vorliegt. In weiterer Folge sättigt sich der Katalysator mit dem Precursor an, bis es zu einer Übersättigung kommt und zu einer Abscheidung in fester Phase vom Katalysator. Dieser, als Übersättigung bezeichnete Zustand, stellt den wesentlichen Mechanismus des VLS-Verfahrens dar und wird charakterisiert durch

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$$

wobei μ_s das chemische Potential des abgeschiedenen Festkörpers und μ_l das chemische Potenzial des Tropfens der flüssigen Katalysator-Verbindung darstellt [21].

Reines Gold besitzt einen Schmelzpunkt von 1083°C bzw. reines Silizium von 1413°C. Entsprechend dem Phasendiagramm der Verbindung Si-Au (Abbildung 7a) bildet sich aber bei einer Zusammensetzung von 18.6% Silizium mit 81.4% Gold eine eutektische Legierung welche bereits ab einer Temperatur von 363°C schmilzt, wobei die Schmelze aus den Reinkomponenten und nicht aus Mischkristallen besteht [22]. Die niedrige Schmelztemperatur am eutektischen Punkt im Vergleich zu den Reinkomponenten stellt ein Charakteristikum eutektischer Legierungen dar. Unter Ausnutzung des Gibbs-Thomson Effektes kann diese minimale Prozesstemperatur noch weiter verringert werden wie von Bunzel [23] bzw. Cooper et al. [24] gezeigt wurde.

Der Durchmesser des so gewachsenen NW wird dabei hauptsächlich durch den Durchmesser des Katalysatortropfens bestimmt und hat einen wesentlichen Einfluss auf die Wachstumsrichtung des HL-NW [22].

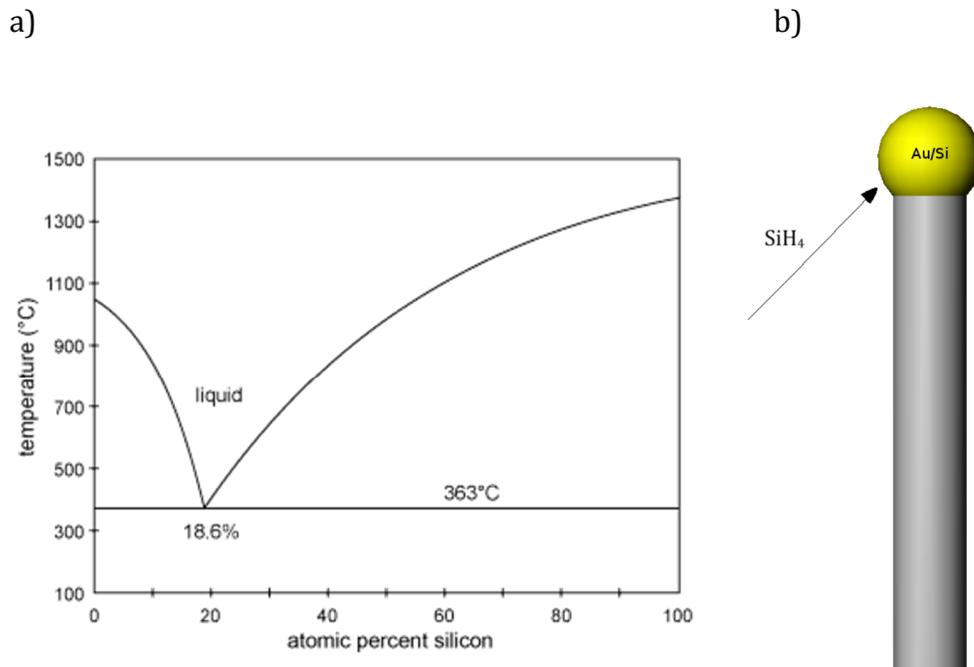


Abbildung 7: a) Au-Si Phasendiagramm [21], b) Si-NW mit charakteristischem Goldtropfen.

Der VLS-Mechanismus für das Wachstum eines Si-NW mit Gold als Katalysator und dem Precursor Silan SiH_4 lässt sich also in folgenden Schritten beschreiben:

1 Aufnahme des Siliziums am Katalysatortropfen

Bildung einer eutektischen Legierung an der Oberfläche des Gold-Katalysators, welche in der Lage ist den Precursor zu adsorbieren und durch einen katalytischen Prozess zu reduzieren ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$) und somit Si für den Wachstumsprozess zur Verfügung zu stellen.

2 Diffusion des Siliziums im Tropfen

Das aus dem Precursor reduzierte Si diffundiert durch den Tropfen zur Tropfen-Festkörper-Grenzfläche.

3 Übersättigter Zustand und Abscheidung

Bei Erreichen des übersättigten Zustandes beginnt sich Si aus der eutektischen Legierung an der Grenzfläche Tropfen-Festkörper abzuscheiden, der Flüssigkeitstropfen wächst von der Oberfläche und bildet einen NW.

2.2.2 Epitaxie

Epitaxie (griech. epi für „auf“ und taxis im Sinne von „ausrichten“) bezeichnet einen Wachstumsprozess bei dem auf einem Substrat schichtweise ein Kristall aufgewachsen wird welcher die kristallographische Orientierung des Substratkristalls aufweist. Man unterscheidet zwischen Homo- und Heteroepitaxie je nachdem ob Substrat und aufgewachsener Kristall die gleiche (homo) oder eine unterschiedliche (hetero) chemische Zusammensetzung aufweisen [25].

Um epitaktisches Wachstum zu erzielen muss die Oberfläche des Substrats vor Beginn des Wachstumsprozesses sorgfältig gereinigt werden, d.h. speziell im Fall von Si, eine eventuell vorhandene Oxidschicht weggeätzt werden. Die Wachstumsrichtungen für einen in $\langle 111 \rangle$ Richtung gewachsene NWs sind in Abbildung 8 für ein (111) orientiertes Si-Substrat dargestellt. In der Aufsicht beträgt der Winkel zwischen den möglichen $\langle 111 \rangle$ Wachstumsrichtungen 120° und in der Seitenansicht gemessen von der Substratoberfläche $19,47^\circ$ bzw. 90° .

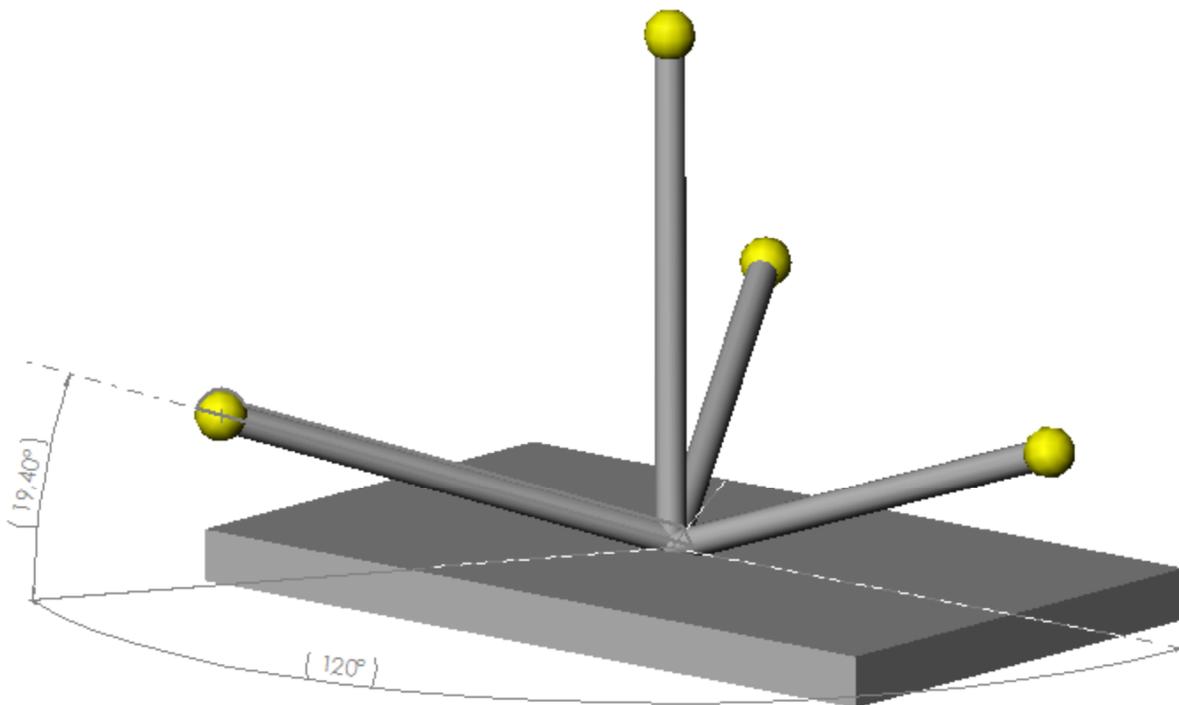


Abbildung 8: Wachstumsrichtungen eines epitaktisch gewachsenen $\langle 111 \rangle$ NWs auf einer $[111]$ orientierten Oberfläche. Die Winkel von $19,4^\circ$ bzw. 90° zur Oberfläche sowie 120° zueinander sind charakteristisch für Wachstum in $\langle 111 \rangle$ Richtung.

2.3 Mechanik des Biegebalkens

In diesem Kapitel soll ein Überblick über das mechanische Modell gegeben werden welches in dieser Arbeit verwendet wurde um die Längenänderung eines Si-NW auf einem Biegebalken abzuschätzen. Das Belastungsmodell entspricht dem Träger auf 2 Stützen und ist aus Abbildung 9 ersichtlich. Eine ausführlichere Beschreibung des zum Einsatz gekommenen Spannungsmoduls wird in Kapitel 3 gegeben. Es werden Beziehungen für die Auflagerkräfte und Schnittgrößen aufgestellt und die Durchbiegung in Abhängigkeit von der Position am Biegebalken abgeleitet. Diese Ergebnisse werden dann im Kapitel 3.2 anhand des tatsächlichen Probedesigns für die Dehnungsberechnung verwendet.

2.3.1 Der Träger auf 2 Stützen

Behandelt wird der in Abbildung 9a gezeigte Lastfall. In Abbildung 9b ist der schematische Querkraftverlauf im Balkenquerschnitt ersichtlich. Aus dem Verlauf der Biegelinie $w(x)$ ist intuitiv ersichtlich dass die oberen Fasern des Balkens gedehnt werden während die unteren Fasern gestaucht werden. Das bedeutet also, dass ausgehend von den oberen Randfasern eine Zugbeanspruchung in eine Druckbeanspruchung übergeht und es einen Übergangspunkt im Querschnitt geben muss an dem die Belastung Null ist. Dieser Punkt liegt für reine Biegung im Flächenschwerpunkt des Querschnitts und die Summe dieser Punkte entlang der Balkenachse wird neutrale Faser genannt welche nicht belastet und daher auch nicht gedehnt wird, ein Sachverhalt welcher in Kapitel 3.2 verwendet wird [26][27].

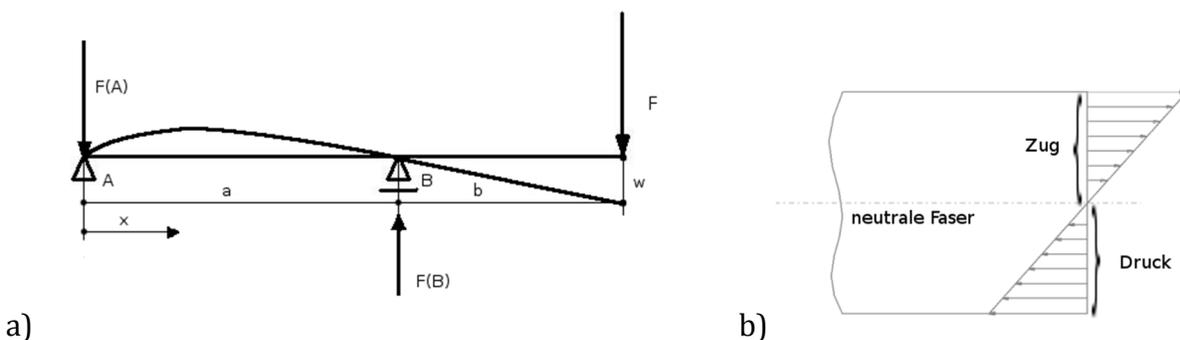


Abbildung 9: a) Träger auf 2 Stützen mit eingezeichneter Belastung F und den Auflagerkräften für die Lager A und B b) Querkraftverlauf im Balkenquerschnitt und daraus resultierende neutrale Faser.

Im folgenden werden nun für diesen Lastfall, im statischen Gleichgewicht (d.h. die Summe aller Kräfte ist gleich Null), die Auflager- und Schnittkräfte ermittelt. Diese werden benötigt um die Biegedifferentialgleichung (BDG) zu lösen und somit einen Zusammenhang zwischen Durchbiegung, Belastung und Balkenkonstanten (Material und Querschnittsform) zu erhalten.

Ermittlung der Auflagerkräfte:

Das Ansetzen der Gleichgewichtsbedingungen, Summe aller Kräfte in x- und y-Richtung sowie Summe aller Momente um einen beliebigen Punkt (hier Auflager B) ist null, ergibt

$$\sum_x F_x = 0 : F_{Ax} = 0$$

$$\sum_y F_y = 0 : F_B - F_A - F = 0$$

$$\sum_{M_B} M_B = 0 : F_A * a - F * b = 0$$

Auflösen nach F_A und F_B liefert die Auflagerkräfte zu:

$$F_A = F \frac{b}{a}$$

$$F_B = F \left(1 + \frac{b}{a}\right)$$

Ermittlung der Schnittkräfte:

Die Schnittkräfte sind in den zwei Bereichen I) $0 \leq x \leq a$ und II) $a \leq x \leq a+b$ definiert (Abbildung 10). Von Interesse ist hierbei nur das Biegemoment, wiederholtes Ansetzen der Schnittkräfte im Schnittpunkt liefert die Biegemomente zu:

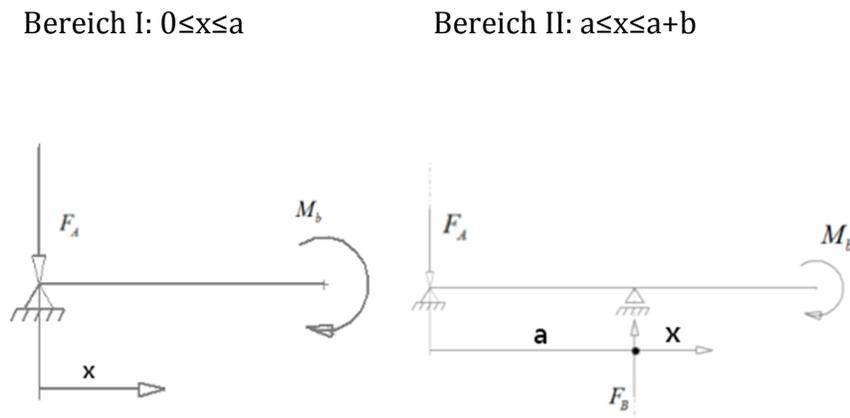


Abbildung 10: Freigemachter Träger mit Biegemoment für den Bereich I und II. Das Schnittufer im Bereich II läuft bis zum Trägerende $x=a+b$, (siehe auch Abbildung 9a)

$$\sum_{M_x} M_x = 0 : F_A * x - M_b = 0$$

$$M_b(x) = \frac{bx}{a} F$$

$$\sum_{M_x} M_x = 0 : F_A * x - F_B * (x-a) - M_b = 0$$

$$M_b(x) = F(a+b-x)$$

Lösen der Biegedifferentialgleichung:

Die Differentialgleichung der Biegelinie ist gegeben durch [26]:

$$w''(x) = -\frac{M_b(x)}{EI}$$

- E Elastizitätsmodul
- I Flächenträgheitsmoment 2. Ordnung des Querschnitts
- M_b Biegemoment

Durch zweimaliges Integrieren erhält man somit die Biegelinie $w(x)$. Die Integrationskonstanten werden durch die Randbedingungen (RB) bestimmt, welche durch die Art der Lagerung vorgegeben sind.

Bereich I: $0 \leq x \leq a$

$$w''(x) = -\frac{M_b(x)}{EI}$$

$$w''(x) = -\frac{F}{EI} \frac{bx}{a}$$

$$w'(x) = \int -\frac{F}{EI} \frac{bx}{a} dx$$

$$w'(x) = -\frac{F}{EI} \frac{b}{a} \frac{x^2}{2} + c_1$$

$$w(x) = \int \left(-\frac{F}{EI} \frac{b}{a} \frac{x^2}{2} + c_1\right) dx$$

$$w(x) = -\frac{F}{EI} \frac{b}{a} \frac{x^3}{6} + c_1 x + c_2$$

Bereich II: $a \leq x \leq a+b$

$$w''(x) = -\frac{M_b(x)}{EI}$$

$$w''(x) = -\frac{F}{EI} (a+b-x)$$

$$w'(x) = \int -\frac{F}{EI} (a+b-x) dx$$

$$w'(x) = -\frac{F}{EI} \left(ax + bx - \frac{x^2}{2}\right) + c_1$$

$$w(x) = \int \left(-\frac{F}{EI} \left(ax + bx - \frac{x^2}{2}\right) + c_1\right) dx$$

$$w(x) = -\frac{F}{EI} \left(a \frac{x^2}{2} + b \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6}\right) + c_1 x + c_2$$

Die Randbedingungen sind dadurch gegeben, dass die Durchbiegung an den Lagerstellen verschwinden muss und durch eine Stetigkeitsbedingung:

$$w_{\text{I}}(0) = 0$$

$$w_{\text{II}}(a) = 0$$

$$w_{\text{II}}(a) = 0$$

$$w_{\text{II}}'(a) = w_{\text{I}}'(a)$$

Einsetzen der RB und auflösen nach c_1 und c_2 ergibt:

$$c_2 = 0$$

$$c_2 = \frac{F}{6EI} (-2a^3 - 3a^2b - bac_1)$$

$$c_1 = \frac{F}{EI} \frac{ab}{6}$$

$$c_1 = \frac{F}{6EI} (-3a^2 - 4ab)$$

Die Biegelinie $w(x)$ ergibt sich damit zu

$$w(x) = \frac{F}{EI} \frac{abx}{6} \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)$$

$$w(x) = \frac{F}{6EI} a^2 (x-a) \left\{ \frac{2b}{a} + 3b - \frac{(x-a)^2}{a^2} \right\}$$

Dieses Ergebnis wird in Kapitel 3.2 verwendet werden um eine Abschätzung für die zu erwartende Dehnung eines Si-NW zu liefern der auf einem Biegebalken appliziert ist.

2.4 Ramanspektroskopie

2.4.1 Diatomare Kette

In der Born-Oppenheimer-Näherung der Festkörperphysik wird die potentielle Energie in einem Kristall durch das Potential der Atomrümpfe beschrieben. Die Elektronen, deren Bewegung wesentlich schneller als jene der Atomrümpfe ist, stellen sich quasi instantan auf deren veränderte Lage ein und relaxieren in den Grundzustand. Das Potential wird nun durch eine Reihenentwicklung der Lage der Atomrümpfe beschrieben. Unter der Annahme geringer Auslenkungen der Atome von ihren Gleichgewichtslagen und einer quasistatischen Zustandsänderung bleibt von dieser Reihenentwicklung nur ein Term zweiter Ordnung über. Dieser beschreibt einen harmonischen Oszillator, man spricht daher von harmonischer Approximation. Die Kopplungskonstanten dieses Terms besitzen die Dimension von Federkonstanten [N/m], d.h. man kann sich die Atome als, durch Federn verbundene Massen vorstellen welche um ihre Gleichgewichtslage schwingen [28].

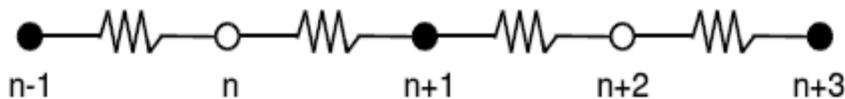


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer diatomaren Kette, verbunden mit Federn der Steifigkeit D [12].

Abbildung 11 zeigt schematisch eine diatomare Kette, d.h. die Basis des Kristalls besteht aus zwei Atomen (z.B. Silizium in der Diamantstruktur - zum Begriff Basis siehe Kapitel 2.1.1.1). Es ist dabei unerheblich ob die Atome gleichartig (gleiche Masse) oder unterschiedlich sind da die Kopplungskonstanten sowohl von der Masse als auch den Bindungsenergien abhängen – im Modell der diatomaren Kette entspricht dies unterschiedlichen Federkonstanten zwischen $n-1$ und n -ter Masse sowie n und $n+1$ -ter Masse. Dadurch ist auch ersichtlich, dass sich die gezeigten Relationen ebenfalls für die unterschiedlichen Richtungen im Kristall unterscheiden, da für diese die Abstände und Bindungsverhältnisse der n und $n+1$ -ten Masse variieren können. Für die weitere Betrachtung ist es jedoch anschaulicher von unterschiedlichen Massen auszugehen.

Die Bewegungsgleichung des Systems lässt sich durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen anschreiben als:

$$m_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = D[(v_{n+1} - u_n) + (v_n - u_n)]$$

$$m_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = D[(u_{n-1} - v_n) + (u_n - v_n)]$$

wobei u_n und v_n die Auslenkungen und m_1, m_2 die Massen des jeweils n -ten Atoms beschreibt und D die Federkonstante einer masselosen Feder zwischen ihnen entspricht. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall kann man als Lösungen ebene Wellen ansetzen:

$$u_n = u_0 e^{i(kna - \omega t)}$$

$$v_n = v_0 e^{i(kna - \omega t)}$$

n ist hier eine natürliche Zahl, a der Gitterabstand und k bzw. ω sind Wellenvektor und Frequenz der ebenen Welle. Durch Einsetzen der Lösung in die gekoppelten Differentialgleichungen erhält man ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten u_0 und v_0 welches nur dann nichttriviale Lösungen besitzt wenn die Koeffizienten-Determinante verschwindet. Dies ergibt für ω :

$$\omega^2 = D \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right]$$

Für kleine Werte von k (d.h. $ka \ll 1$) erhält man die Lösungen:

$$\omega_O \approx \sqrt{2D \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

$$\omega_A \approx ka \sqrt{\frac{D}{2(m_1 + m_2)}}$$

Der obere Ausdruck wird als optischer, der untere als akustischer Zweig bezeichnet (Abbildung 13). Dies lässt sich veranschaulichen indem man das Amplitudenverhältnis betrachtet welches man erhält wenn man die Lösungen mit ω_O bzw. ω_A in die Differentialgleichungen einsetzt. Während u_0/v_0 für den akustischen Zweig positiv ist, wird es für den optischen Zweig negativ zu $-m_2/m_1$ (wobei m_2 die schwerere bzw. stärker gebundenere der beiden Massen darstellt), d.h. also dass für den akustischen Zweig die Atome in Phase und für den optischen Zweig in Gegenphase schwingen. In Phase schwingende Atome mit einem linearen Zusammenhang zwischen ω und dem Wellenvektor

k verhalten sich wie Schallwellen, daher die Bezeichnung als akustischer Zweig. In Gegenphase schwingende Atome, denen man unterschiedliche Ladungen zuordnen kann, entsprechen einem oszillierendem Dipol, der mit externen oszillierenden Feldern (z.B. Licht, also optischer Strahlung) wechselwirken kann.

Abbildung 12 zeigt optische und akustische Longitudinalschwingungen wobei den Atomen unterschiedliche Ladungen zugeordnet sind.

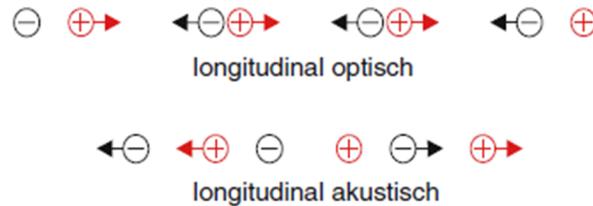


Abbildung 12: Longitudinal-Schwingungen, optisch d.h. in Gegenphase und akustisch d.h. in Phase schwingend. In der Abbildung sind den Atomen Ladungen zugewiesen was im Allgemeinen nicht der Fall sein muss [13].

Entsprechend der drei Auslenkungsrichtungen eines Atoms gibt es eine longitudinale (LA) und zwei transversale (TA) akustische Moden, gleiches gilt für die optischen Moden (LO und TO) wobei es mit jedem zusätzlichen Atom in der Basis drei zusätzliche optische Moden gibt. Für r Atome in der Basis existieren also $3r-3$ optische und 3 akustische Zweige.

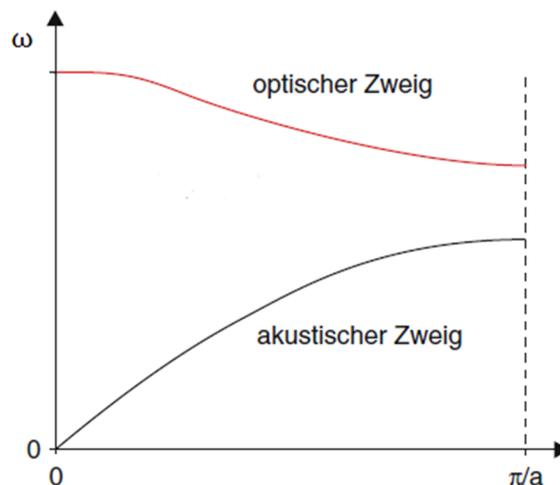


Abbildung 13: schematische Darstellung der Dispersionsrelation, optischer und akustischer Ast sind eingezeichnet [13].

2.4.2 Gitterschwingungen - Phononen

Wie gezeigt wurde, kann man die Atome eines Kristalls als harmonische Oszillatoren mit $3rN$ Schwingungsmoden auffassen, wobei $3r$ das Ergebnis des vorigen Kapitels für die Anzahl der Schwingungsarme in der Dispersionsrelation ist und N die Anzahl der Atome in einer Ausbreitungsrichtung. Diese Erweiterung ergibt sich aus den periodischen Randbedingungen des Problems [18]. Diesen möglichen Schwingungsmoden entsprechen also $3rN$ unabhängige innere Bewegungszustände des Kristalls mit einer harmonischen Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ wobei die Frequenz ω durch die Dispersionsrelation gegeben ist. Jede dieser voneinander unabhängigen Normalschwingungen kann Energie aufnehmen oder abgeben, wobei die Energie analog zum harmonischen Oszillator gequantelt ist. Durch diese Quantisierung liegt es nahe, in Übereinstimmung zu den Photonen des elektromagnetischen Feldes, sogenannte Phononen als Schwingungsquanten des Kristalls einzuführen. Diese Phononen besitzen einen zugeordneten Quasiimpuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, auch Kristallimpuls genannt. Die Bezeichnung als Quasiimpuls ergibt sich daher, dass die Koordinaten der Phononen mit den Relativkoordinaten der Atome verknüpft sind und sich daher, außer für eine Translation des gesamten Kristalls, der Gesamtimpuls zu null ergibt. Trotzdem ist es sinnvoll den einzelnen Moden einen Impuls zuzuordnen wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

Da Phononen, als nichtwechselwirkende Teilchen, genau wie Photonen, durch die Bose-Statistik beschrieben werden, kann ein Zustand welcher durch den Wellenvektor \mathbf{k} und den Zweig der Dispersionsbeziehung gegeben ist durch beliebig viele Phononen besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Phonon in einem Zustand mit der Energie E_n befindet ist gegeben durch [29]:

$$P_n = \frac{e^{\frac{-E_n}{k_B T}}}{Z}$$

wobei Z die kanonische Zustandssumme darstellt. Das Verhältnis zwischen zwei Zuständen mit den Energien E_1 und E_0 ergibt sich damit zu:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{\frac{-E_1}{k_B T}}}{e^{\frac{-E_0}{k_B T}}} = e^{\frac{-(E_1 - E_0)}{k_B T}}$$

Daran erkennt man, dass die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines angeregten Zustandes stark von der Temperatur abhängt bzw. wesentlich kleiner als jene des Grundzustandes ist.

2.4.3 Streuung von Licht

Zu Beginn dieses Kapitels sollen einige grundlegende Überlegungen zur Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie angestellt werden und die Begriffe elastische, superelastische und inelastische Streuung erklärt werden.

Betrachtet wird der allgemeine Fall eines einfallenden Photons mit Impuls \mathbf{k}_0 und Frequenz ω_0 . Trifft das Photon auf einen Kristall, so kann es zu einem Streuprozess kommen (Abbildung 14). Unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung kann die Beziehung zwischen einfallendem und gestreutem Photon gegeben werden als:

$$\omega_0 \hbar = \omega_s \hbar + \Omega \hbar$$

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_s + \vec{K}$$

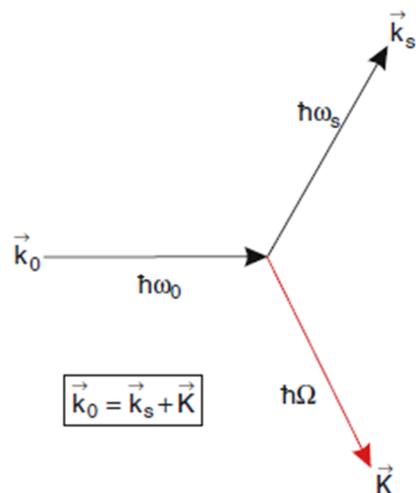


Abbildung 14: Streuung von Photonen an Materie. Einfallendes Photon mit \mathbf{k}_0 geht nach dem Streuprozess in ein gestreutes Photon mit Impuls \mathbf{k}_s über, der Impulsübertrag auf das Streuzentrum ist mit \mathbf{K} bezeichnet.

wobei der Index s die Größen des gestreuten Photons bezeichnet und K und Ω den Impuls- bzw. Energieübertrag auf den Kristall angeben. Man kann nun, abhängig von den gemessenen Werten für ω_s , drei Fälle unterscheiden:

- $\omega_s = \omega_0$ elastische oder Rayleigh-Streuung,
- $\omega_s < \omega_0$ inelastische oder Stokes-Streuung,
- $\omega_s > \omega_0$ superelastische oder Antistokes-Streuung,

Für die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im optischen Wellenlängenbereich mit kristalliner Materie sollen nun noch einige praktische, für die vorliegende Diplomarbeit relevante, Abschätzungen gemacht werden [13]. Angenommen wird eine Anregungswellenlänge von 532nm (Nd:YAG-Laser) und ein Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 0.5\text{nm}$ (entspricht etwa dem Gitterabstand in Silizium). Der maximale Impulsübertrag

$$\Delta \bar{p}_{\max} = \hbar(\bar{k}_0 - \bar{k}_s) = \hbar \bar{K} = 2\hbar \bar{k}_0$$

erfolgt bei Rückwärtsstreuung und ergibt daher mit $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, für $K = 4\pi/\lambda \sim 2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ wohingegen der Betrag des reziproken Gittervektors mit $|\mathbf{a}^*| = 2\pi/a \sim 1,2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ sehr viel grösser ist. Das heißt es können nur Kristallzustände mit sehr kleinem Kristallimpuls also solche im Zentrum der Brillouinzone (siehe Kapitel 2.1.1.2) angeregt werden.

Eine weitere Abschätzung betrifft die Frequenz der anregbaren Zustände im Kristall. Mit den Beziehungen

$$\begin{aligned}\Omega &= v_s K \\ \omega_0 &= k_0 c \\ K_{\max} &= 2k_0\end{aligned}$$

wobei v_s die Gruppengeschwindigkeit im Kristall und c die Lichtgeschwindigkeit ist und $v_s \ll c$ gilt, ergibt sich unter Berücksichtigung, dass $K = 2k_0$ für Rückwärtsstreuung eingesetzt werden kann, dass $\Omega \ll \omega_0$ gelten muss. Die Frequenz Ω der durch sichtbares Licht anregbaren Zustände also sehr klein gegen die Lichtfrequenz ω_0 ist und daher auch die Frequenz $\omega_s = \omega_0 - \Omega$ des gestreuten Lichts nur gering von der Anregungsfrequenz abweicht. Daher ergibt sich die Notwendigkeit eine Lichtquelle mit schmaler Frequenzbreite (Laser) zu verwenden.

2.4.4 Der Ramaneffekt

Der Ramaneffekt wurde erstmals 1928 von C.Raman und K.Krishnan entdeckt [30] und beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Materie. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 beschrieben wurde, kann es dabei zu einer Zu- oder Abnahme der Frequenz, und damit der Energie, des gestreuten Lichts kommen. Abbildung 15 zeigt eine schematische Darstellung des Linienspektrums bei Ramanstreuung.

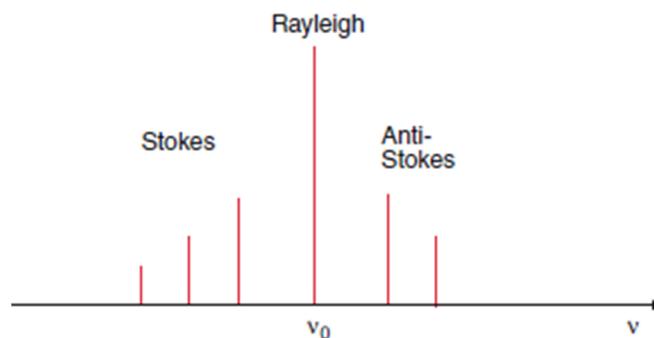


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Raman-Spektrums. Links vom Rayleigh-Peak der elastischen Streuung, zu niedrigeren Frequenzen ν , befindet sich die inelastisch gestreute Stokes-Banden, rechts, hin zu höheren Frequenzen, die superelastisch gestreute Anti-Stokes-Banden[13].

Ausgehend vom Hauptpeak der elastischen Rayleighstreuung ist eine Verschiebung von Nebenmaxima sowohl zu höheren (superelastische Antistokeslinien) als auch niedrigeren Frequenzen (inelastische Stokeslinien) zu beobachten. In den Intensitäten ergibt sich ein Unterschied für die Stokeslinie von ca. $10^{-6} I_0$ und für die Antistokeslinie von $10^{-9} I_0$ der Intensität des eingestrahnten Lichts und hängt mit den unterschiedlichen Streuquerschnitten und Besetzungszahlen (Kapitel 2.4.2) der jeweiligen Prozesse zusammen [31]. Eine nähere Erläuterung der Stokes- und Antistokeslinien soll anhand von Abbildung 16 erfolgen.

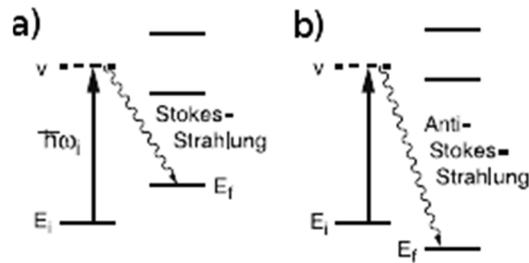


Abbildung 16: Termschema: **a)** Stokes- **b)** Antistokesübergang. Die strichlierte Linie v bezeichnet das virtuelle Niveau welches aus dem Initial-Zustand angeregt wird und in den Final-Zustand relaxiert. Im Falle der Stokesstreuung ist der Initialzustand der Grundzustand nicht jedoch für Antistokesstreuung [32]

Bei der Stokes-Ramanstreuung kommt es, ausgehend vom Grundzustand mit der Energie E_i , durch ein einfallendes Photon der Energie $\hbar\omega_i$ zur Anregung eines virtuellen Zustandes. Dieser virtuelle Zustand geht unter Aussendung eines Streuphotons der Energie $\hbar\omega_s$ in den angeregten Zustand E_f über. Die zu beobachtenden Verschiebungen im Ramanspektrum der Stokes- zur Rayleighlinie entsprechen dabei Rotations- und Schwingungsübergängen.

Im Fall der superelastischen Antistokes-Streuung trifft das einfallende Photon auf einen bereits angeregten Zustand (Energie E_i). Es kommt wieder zur Bildung eines virtuellen Niveaus, welches aber nun in den Grundzustand (Energie $E_f < E_i$) relaxiert, wodurch das erzeugte Streuphoton nun eine höhere Energie als das einfallende Photon besitzt. Der Vollständigkeit halber sei hier ebenfalls erwähnt dass es noch den Fall der resonanten Ramanstreuung gibt bei welcher der Übergang nicht in ein virtuelles sondern ein reales Niveau erfolgt, eine genauere Darstellung kann der Quelle [33] entnommen werden.

In einer klassischen Beschreibung des Ramaneffektes geht man von einer einfallenden Lichtwelle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ aus, welche in einem Molekül mit dem eventuell bereits vorhandenem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ und der Polarisierbarkeit α_{ij} ein oszillierendes Dipolmoment induziert

$$\bar{\mathbf{p}} = \bar{\boldsymbol{\mu}} + \bar{\boldsymbol{\alpha}} \bar{\mathbf{E}} \quad (1)$$

wobei die Komponenten von α_{ij} , dem Tensor der Polarisierbarkeit, von den Rückstellkräften in den einzelnen Richtungen und damit von der Position der oszillierenden Ladungen abhängen. Geht man davon aus, dass sich die Elektronen praktisch instantan auf die geänderten Kernkoordinaten einstellen und die Auslenkungen genügend klein sind, so kann man p_0 und α_{ij} nach den Auslenkungen der Normalschwingungen q_n der Kerne entwickeln und erhält

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \bar{\mu}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_n}\right)_0 q_n + \dots \\ \bar{\alpha} &= \bar{\alpha}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_n}\right)_0 q_n + \dots\end{aligned}\quad (2)$$

wobei die Taylorentwicklung nach dem linearen Term abgebrochen wurde und sich $\mu(0)$ und $\alpha_{ij}(0)$ auf die Gleichgewichtslage beziehen. Wegen der geringen Auslenkungen kann man $q_n = q_{n0} \cos(\omega_n t)$ anschreiben und erhält mit dem Cosinusadditionstheorem durch einsetzen von (2) in (1) das gesamte zeitabhängige Dipolmoment:

$$\bar{p} = \bar{\mu}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_n}\right)_0 q_{n0} \cos(\omega_n t) + \bar{\alpha}(0) \bar{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_n}\right)_0 \bar{E}_0 q_{n0} [\cos((\omega + \omega_n)t) + \cos((\omega - \omega_n)t)] \quad (3)$$

$\bar{\mu}(0)$...	permanentes Dipolmoment
$\sum_n \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_n}\right)_0 q_{n0} \cos(\omega_n t)$...	Infrarotstreuung
$\bar{\alpha}(0) \bar{E}_0 \cos(\omega t)$...	Rayleighstreuung
$\frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_n}\right)_0 \bar{E}_0 q_{n0} [\cos((\omega + \omega_n)t) + \cos((\omega - \omega_n)t)]$...	Ramanstreuung

Der erste Term beschreibt ein permanentes Dipolmoment in der Gleichgewichtslage während der zweite Term den mit der Normalschwingungsfrequenz ω_n oszillierenden Anteil zeigt, der für das Infrarot-Spektrum verantwortlich ist. Der dritte Term beschreibt einen, mit der Frequenz des einfallenden Lichtes ω oszillierenden Dipol abhängig vom externen Feld E_0 , und entspricht daher der elastischen Rayleighstreuung. Die mit $\omega + \omega_n$ und $\omega - \omega_n$ schwingenden Dipolterme entsprechen einer, zum einfallenden Licht um die Frequenz der n -ten Normalschwingung ω_n verschobenen Strahlung und beschreiben daher die Antistokes- respektive die Stokes-Komponente der gestreuten Strahlung. Ebenfalls zu beachten ist die Abhängigkeit von der Ableitung des Polarisierungstensors. Ändert sich die Polarisierbarkeit unter Normalschwingungen nicht so ist der jeweilige Stoff Ramaninaktiv.

2.4.5 Dispersionsrelation von Silizium

Wie bereits in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde, kann man bei der spektroskopischen Untersuchung von Silizium das Auftreten von 6 unterschiedlichen Moden erwarten: 3 akustischen und, da es sich bei Si um eine 2-atomige Basis handelt, 3 optischen Moden. Aufgrund von Symmetrieeigenschaften sind die optischen Moden, welche mit der Ramanspektroskopie untersucht werden, am Γ -Punkt dreifach entartet [34]. Diese Entartung der optischen Moden am Γ -Punkt kann aber durch Dehnung des Kristalls aufgehoben werden [35].

Abbildung 17 zeigt die Dispersionskurven für Silizium, wobei für diese Arbeit die $[111]$ Richtung, also der Γ -L Abschnitt, von Interesse ist [36].

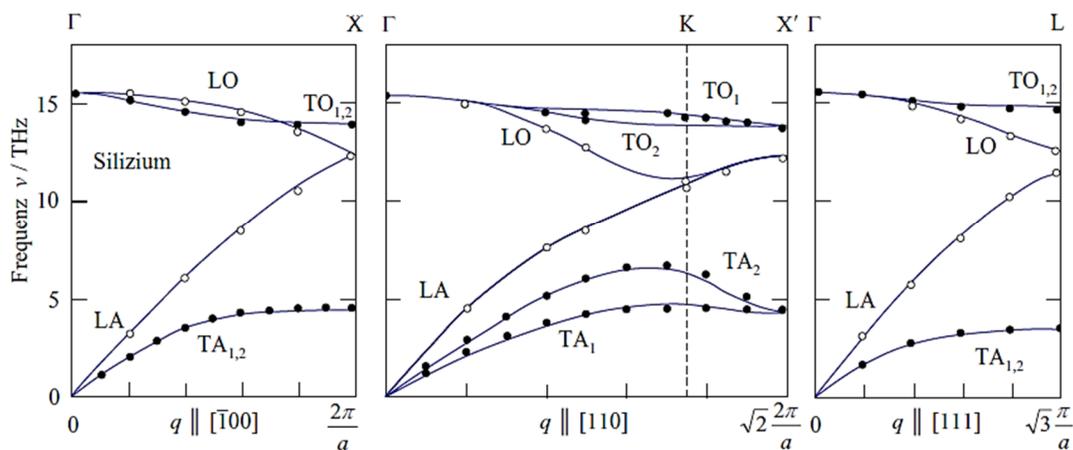


Abbildung 17: Dispersionskurven für Silizium in den einzelnen kristallographischen Richtungen. Für die, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\langle 111 \rangle$ orientierten Si-NW, ist der Γ -L Abschnitt relevant [14].

Die Abbildung 18 zeigt ein Ramansignal aus der Literatur von Silizium bei Raumtemperatur, die Kurven welche im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden können Kapitel 4 entnommen werden. Entsprechend dem Dispersionsdiagramm ist im Zentrum der Brillouinzone nur ein einziger Peak zu sehen. Die drei akustischen Moden sind ramaninaktiv gemäß Gleichung 4 da die einzelnen Gitteratome in Phase schwingen und sich die Polarisierbarkeit nicht ändert. Die verbleibenden 3 optischen Moden vereinigen sich zu einem einzigen Peak welcher dreifach entartet ist.

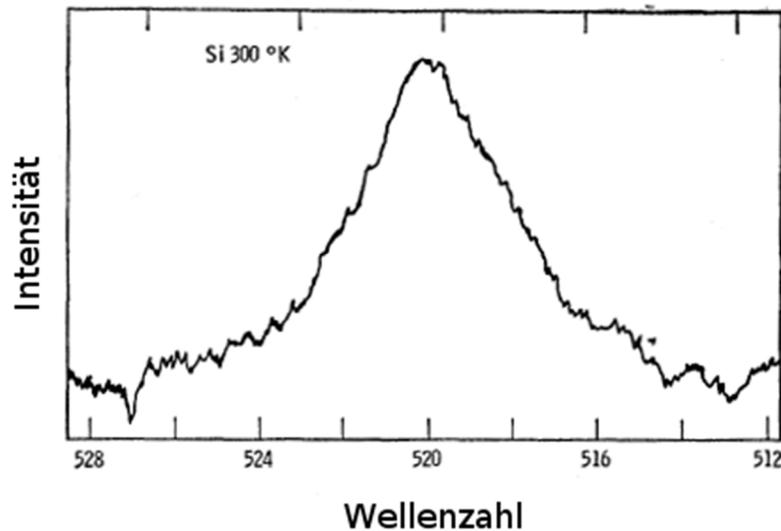


Abbildung 18: Ramansignal von Silizium. Die Ordinate ist, wie in der Ramanspektroskopie üblich, in Wellenzahlen relativ zur Anregungsfrequenz des Rayleighpeaks dargestellt [37].

3. Experimentelle Durchführung

In den folgenden Kapiteln soll der Versuchsaufbau und -ablauf erklärt werden. Im ersten Unterkapitel wird ein grober Überblick über den experimentellen Aufbau vermittelt und die wichtigsten Merkmale des Versuchsaufbaus vorgestellt. Darauf folgend wird das Berechnungsmodell erläutert, welches den Experimenten zu Grunde liegt und die Probenherstellung detailliert beschrieben. Eine Beschreibung der verwendeten Apparaturen und Prozeduren für die Nanowiresynthese und die Vermessungen des Ramanspektrums bilden den Abschluss dieses Kapitels.

3.1 Versuchsaufbau

Gebräuchliche Methoden verspannte Nanostrukturen herzustellen sind das heteroepitaktische Aufwachsen dünner Schichten [38] oder die Manipulation durch MEMS (Micro-electro-mechanical Systems) [11]. Beide Methoden sind aufwändig, entweder in Bezug auf den Herstellungsprozess oder aber hinsichtlich dem Aufbringen der mechanischen Spannung. Ziel dieser Diplomarbeit war es daher eine Versuchsanordnung zu entwickeln, welche beide Probleme umgehen sollte. Das Probendesign wurde so gewählt, dass die Strukturierung mit lithographischen Standardverfahren (siehe dazu Kapitel 3.3 Probenherstellung) erzielt werden kann, während die Spannungsbeaufschlagung in einem makroskopischen, mechanischen Modul erfolgt. Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 19 ersichtlich.

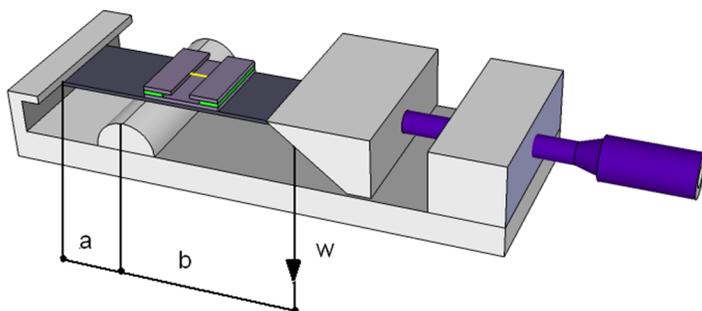


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Spannungsmoduls mit eingebauter Probe. Ein Keil, bewegt durch eine Mikrometerschraube, verbiegt einen als Stahlfeder ausgeführten Biegebalken, auf dem eine SOI-Struktur mit Si-NWs verklebt ist.

Der Biegebalken wird durch Vorschub des Keils, mittels einer Mikrometer-Schraube, deformiert, abhängig von der Lage relativ zur neutralen Faser (Kapitel 2.3) kommt es zu einer x -abhängigen Zug- oder Druckbeanspruchung, wobei die Durchbiegung w am Balkenende (am Ansatzpunkt des Keils) als Parameter dient welcher den Spannungszustand charakterisiert. Eine, entlang des Balkens, geeignet platzierte Struktur kann somit verspannt oder gestaucht werden.

Nachteil obiger Anordnung ist die geringe zu erzielende Dehnung selbst bei hoher Durchbiegung, da Silizium äußerst spröde ist, d.h. leicht bricht und daher nur geringe Verformungen zulässt.

Beide Probleme konnten jedoch durch ein entsprechendes Probendesign umgangen werden (Abbildung 20). Zur Verbesserung der Handhabung wurde der Biegebalken als Stahlfeder realisiert, auf den ein 12mm x 12mm großes SOI-Plättchen (Silicon On Insulator – Silizium auf Isolator) aufgeklebt ist. Auf dem SOI-Plättchen befindet sich eine Mikrostruktur, auf welcher NW mittels VLS-Prozess aufgewachsen werden. Die Struktur erlaubt es, die geringe makroskopische Dehnung zu verstärken (für eine genauere Beschreibung siehe Kapitel 3.2). Durch die Reduzierung des spröden Siliziumbestandteils an der Probe kann somit ein unabsichtliches Beschädigen oder Brechen beim Verspannen verhindert werden. Die Verwendung von SOI erlaubt zusätzlich eine gute Isolierung der Struktur für eventuelle elektrische Messungen und bietet Vorteile in Bezug auf die, für die Strukturierung nötigen, Ätzprozesse.

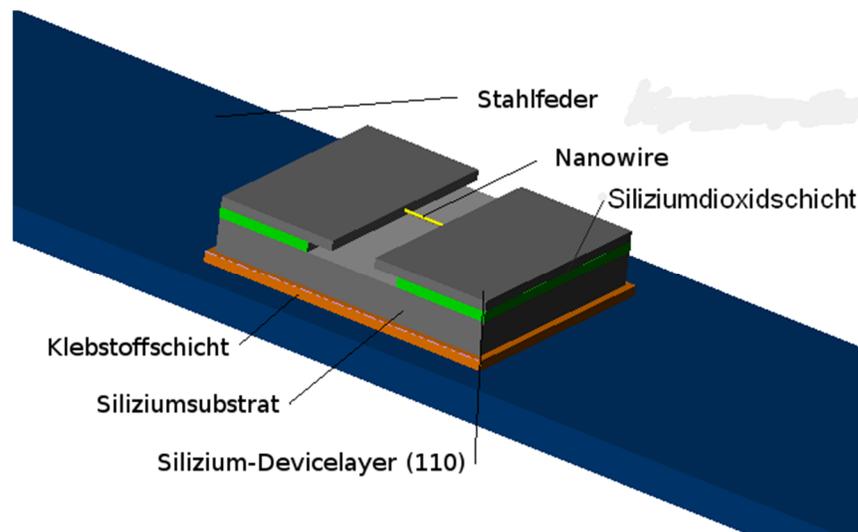


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines, auf einer Silizium-Probenstruktur aufgewachsenen und auf einer Stahlfeder verklebten, Si-NW. Schema der SOI-Probe mit aufgewachsenem NW welche auf einer Stahlfeder verklebt ist.

Diese Versuchsanordnung erlaubt es die Dehnung in einem großen Bereich zu variieren und die mechanische Spannung ohne Zuhilfenahme von MEMS-Vorrichtungen zu applizieren. Die dadurch erreichte einfache Bedienbarkeit erlaubt es, solche verspannten Nanostrukturen auch in REM oder Raman-Mikroskopen zu untersuchen und damit den Spannungszustand mittels Spektroskopie zu charakterisieren.

Ein Bild des verwendeten Spannungs-Moduls ist in Abbildung 21 ersichtlich. Die Kraft auf den Biegebalken wird durch einen Keil aufgebracht, welcher durch eine Mikrometerschraube verfahren werden kann. Der Biegebalken ist als Stahlfeder ausgeführt auf den mittels Epoxidharzkleber ein prozessiertes Silizium-Plättchen appliziert wird auf dem zuvor, wie in Abbildung 20 dargestellt, Si-NW aufgewachsen wurden.



Abbildung 21: mechanisches Spannungsmodul mit verspannter Probe und beigelegtem Kugelschreiber zum Größenvergleich.

3.2 Mechanisches Spannungsmodul

Mit Hilfe der in Kapitel 2.3 ermittelten Biegelinie soll hier, für den im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchsaufbau, eine Abschätzung für die zu erwartende Dehnung im Si-NW gemacht werden. Dazu werden zwei Punkte auf der Oberfläche des Balkens betrachtet und ihre Abstandsänderung $A'B'$ unter Durchbiegung des Balkens untersucht (Abbildung 22).

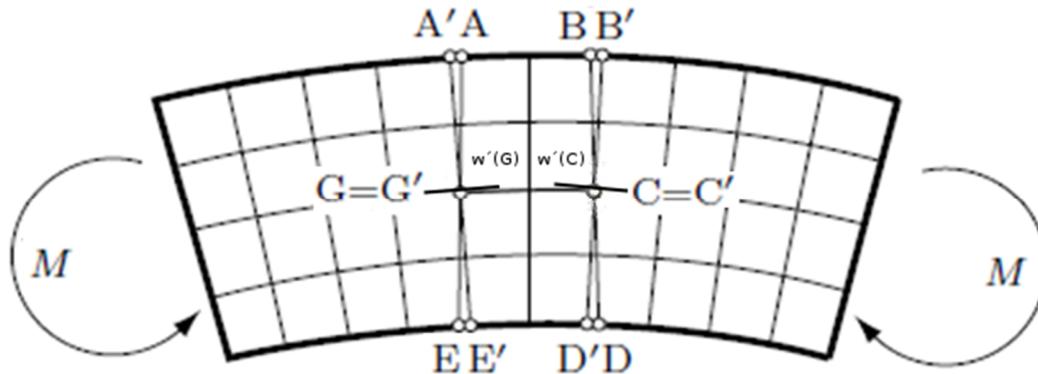


Abbildung 22: Durch Biegung verursachte Verformung. Die Punkte C und G bzw. C' und G' liegen auf der neutralen Faser, gegeben durch die Biegelinie $w(x)$. A' bzw. B' werden durch das Anlegen einer Normalen an die Tangente der Biegelinie $w'(x)$ in den Punkten G bzw. C erhalten [26].

Zur Berechnung des Abstandes $A'B'$ am verformten Träger wird in jeden der beiden, durch die Biegelinie $w(x)$ gegebenen und auf der neutralen Faser liegenden, Punkte G und C eine Normale auf die Tangente $w'(G)$ bzw. $w'(C)$ der Biegelinie gelegt und somit die Punkte A' und B' erhalten. Der Abstand wird dann mittels Vektorsubtraktion ermittelt.

Da es einen erheblichen Mehraufwand darstellen würde in die beschriebene Versuchsanordnung eine Vorrichtung zur Kraftmessung zu integrieren bzw. die Querschnitt- und Materialverhältnisse (Übergang Stahl-Epoxidharzklebstoff-Silizium) an der Position des Si-NW nicht hinreichend bekannt sind, wird das Produkt $F/(E \cdot I)$ in der Gleichung der Biegelinie, durch Vorgabe einer maximalen Durchbiegung am Balkenende, ermittelt. Der Spannungszustand wird somit durch die Durchbiegung an der Stelle $x=a+b$ (Angriffspunkt der Kraft bzw. des Keils – Abb. 23) beschrieben. Durch die Verwendung eines 45° Keils entspricht somit der Vorschub der Mikrometerschraube der Durchbiegung am Balkenende.

Berechnung der Längenänderung $A'B'$ in Abhängigkeit von der Durchbiegung am Balkenende $w(a+b)$:

Hier soll, mit Hilfe der in Kapitel 2.3 erhaltenen Ergebnisse, eine Abschätzung für die auftretende Dehnung eines Si-NW auf einem Biegebalken berechnet werden. Abbildung 23 veranschaulicht nochmals den Zusammenhang zwischen dem angenommenen Belastungsfall (Kapitel 2.3) und dem realen Versuchsaufbau.

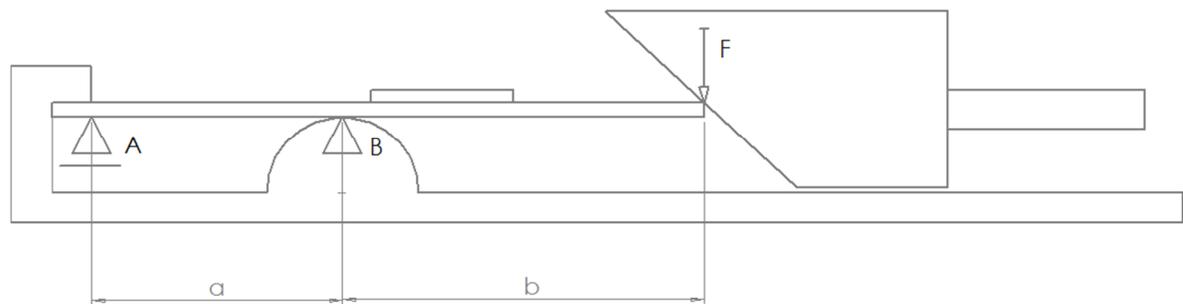


Abbildung 23: Mechanisches Spannungsmodell. Zu sehen ist eine schematische Darstellung des verwendeten Spannungsmoduls und des angenommenen Lastfalls.

Die Parameter welche in diese Berechnung einfließen sind:

$w(a+b)$	Durchbiegung am Balkenende
a, b	Abstand der Auflager und der angreifenden Kraft
x_b	Position des NW am Balken (Abbildung 24)
d	Abstand zur neutralen Faser, gegeben durch die Dicke der Stahlfeder bzw. des SOI-Plättchens (Abbildung 24)

Es sei hier angemerkt, dass sich der in Kapitel 2.3 berechnete Lastfall von der vorliegenden Belastung wie sie Abbildung 23 zeigt, durch das Angreifen einer schiefen Last unterscheidet (Kraftangriff unter 45° Keilneigung). Dieser Unterschied wird aber vernachlässigt, da die x-Komponente der auftretenden Last nur Einfluss auf die Auflagerreaktion im Punkt A hat, nicht aber auf das Biegemoment. Ausgehend vom in Kapitel 2.3 erhaltenen Ergebnis für die Biegelinie werden daher die unbekanntes Größen $F/(E \cdot I)$, durch Vorgabe der Biegung am Balkenende ermittelt.

Gleichung 1 in Kapitel 2.3 gibt einen Zusammenhang zwischen den Materialgrößen und der Durchbiegung:

$$w(x) = \frac{F}{6EI} a^2 (x-a) \left\{ \frac{2b}{a} + 3b - \frac{(x-a)^2}{a^2} \right\}$$

Auflösen nach $F/(E \cdot I)$ ergibt:

$$\frac{F}{EI} = \frac{6 \cdot w(a+b)}{a^2 b \left\{ \frac{2b}{a} + 3b - \frac{b^2}{a^2} \right\}}$$

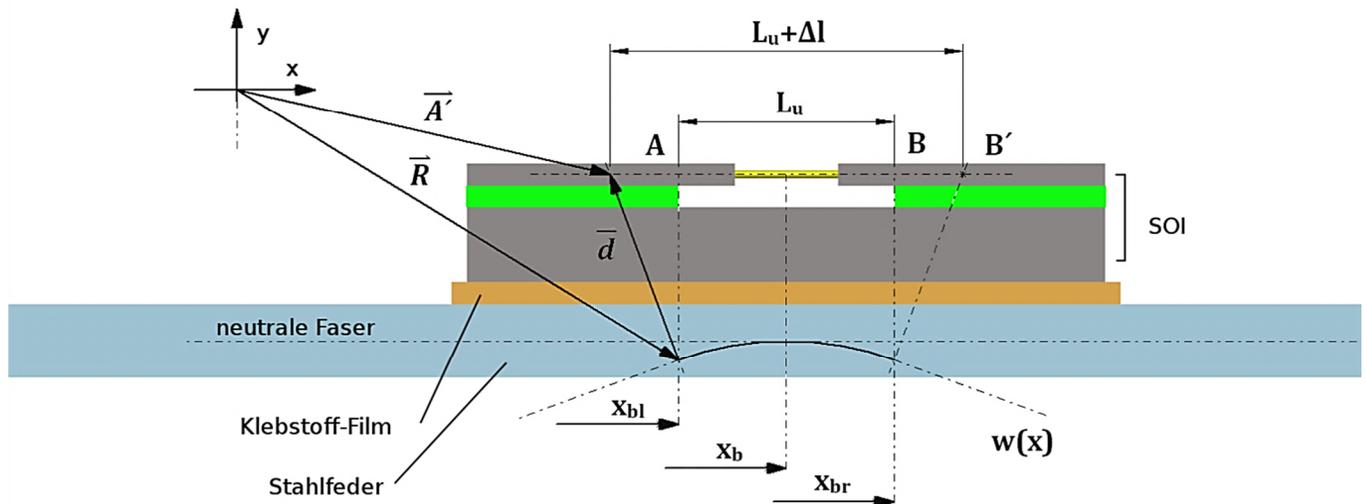


Abbildung 24: schematische Darstellung der Dehnung eines NW durch Verformung einer, auf einer Stahlfeder applizierten, Siliziumstruktur.

Die Ermittlung der Dehnung eines NW auf der Balkenoberfläche soll anhand von Abbildung 24 genauer erläutert werden. Zur besseren Veranschaulichung ist die Kurve der Durchbiegung $w(x)$ stark übertrieben dargestellt. Zu sehen ist der NW auf der SOI Struktur an der Stelle x_b (Mitte des NW). Die Punkte A und B befinden sich links und rechts von der Mittenposition an den Stellen x_{bl} respektive x_{br} . Wird die Stahlfeder, auf der die SOI-Struktur verklebt ist, gebogen, so bewegt sich der Punkt A an die Stelle A'. Das gleiche gilt für den Punkt B' womit die Subtraktion der Ortsvektoren von A' und B' die Längenänderung der Strecke AB durch Biegung angibt, welche dieselbe ist die auch der aufgewachsene NW erfährt.

Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems, i.e. Ursprung im Auflagerpunkt des Festlagers A in Abbildung 23, erhält man die Koordinaten des Vektors R zu

$$\vec{R} = \begin{Bmatrix} x_{bl} \\ w(x_{bl}) \end{Bmatrix}$$

wobei x_b frei wählbar ist (Parameter siehe oben) und sich x_{bl} ergibt aus $x_{bl} = x_b - L_u/2$. Die Durchbiegung an der Stelle x_{bl} ergibt sich aus Formel 1 und den, durch die Vorgabe von $w(a+b)$ ermittelten Konstanten. Für den Vektor \vec{d} wird im Punkt x_{bl} die Ableitung $w'(x_{bl})$

berechnet was der Steigung der Tangente in diesem Punkt entspricht und daraus die Steigung der Normalen der Tangente k bestimmt. Die Koordinaten des Faservektors \mathbf{d} erhält man daher mit den Beziehungen in Abbildung 25 zu

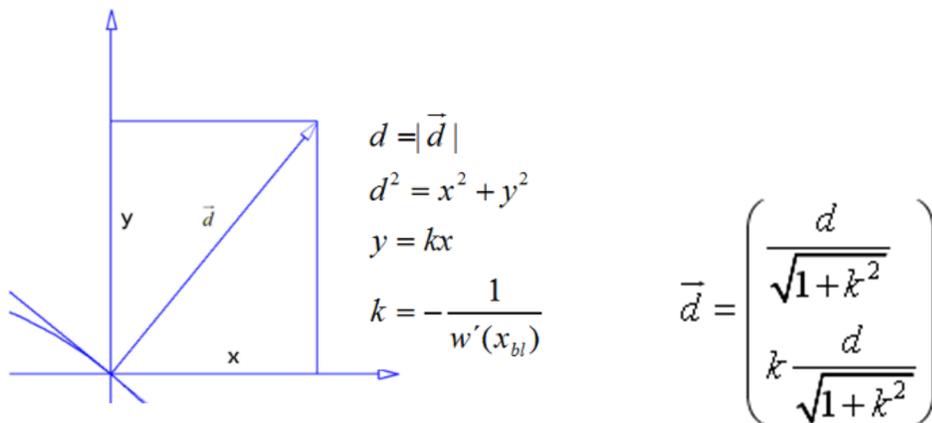


Abbildung 25: Ableitung der Beziehungen für den Faservektor \mathbf{d} .

Die Länge des Faservektors, d.h. der Randfaserabstand, ist aus der Geometrie bekannt (Dicke der SOI-Struktur bzw. Dicke der Stahlfeder – die Dicke des Klebstofffilms mit wenigen μm wird vernachlässigt).

Aus diesen Beziehungen kann der Ortsvektor A' der verspannten Struktur durch Vektoraddition $A' = R + d$ ermittelt werden. Analoges Vorgehen und Ersetzen von x_{bl} durch $x_{br} = x_b + L_u/2$, ergibt den Vektor B' . Die absolute Längenänderung bzw. die Dehnung bezogen auf die Länge des NW, L_{NW} , ergibt sich daher zu:

$$\Delta l = |\overline{A'} - \overline{B'}| - L_u$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_u}$$

$$\varepsilon_{NW} = \frac{\Delta l}{L_{NW}}$$

Die zu erwartende Dehnung ε , für die angenommenen Parameter und einer Durchbiegung von 2mm am Balkenende beträgt laut dieser Berechnung in etwa 0.3%. Dieser Wert ist um eine Größenordnung zu gering um bereits bestehende Messresultate an verspannten Si-NW

zu überprüfen [11] bzw. Dehnungen zu erreichen welche mit MEM-Systemen erreicht werden können. Eine Steigerung kann, wie bereits im vorigen Kapitel angedeutet, erreicht werden, wenn der Abstand AB in obiger Berechnung vergrößert wird. Durch diese Vergrößerung wird die konstante Dehnung des Balkens auf ein größeres Linienelement bezogen und die absolute Längenänderung steigt. Im Verhältnis auf die Länge des Si-NW bewirkt diese größere absolute Längenänderung eine höhere Dehnung. Die Abbildung 26 bzw. Glg. 5 veranschaulichen diesen Zusammenhang nochmals.

$$\begin{aligned}\Delta l &= \varepsilon * L_u \\ \varepsilon_{NW} &= \frac{\Delta l}{L_{NW}} \\ \varepsilon_{NW} &= \varepsilon * \frac{L_u}{L_{NW}}\end{aligned}\quad (5)$$

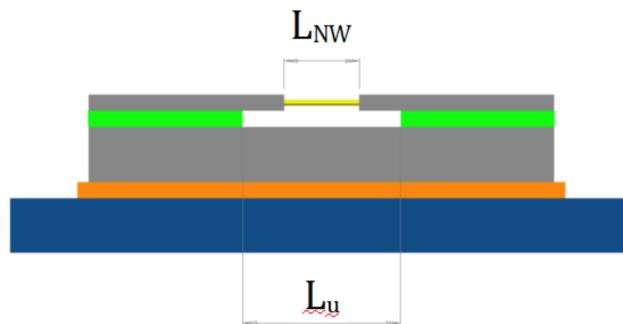


Abbildung 26: Unterätzung der Si-NW Trägerstruktur zur Dehnungs-Verstärkung. Die Dehnung des Linienelements L_u wird auf einen Si-NW der Länge L_{NW} übertragen. Typische Werte für L_{NW} in dieser Arbeit betragen 3-4 μm bzw. für L_u von 20 bis 200 μm .

Realisiert wird diese „Hebelung“ der Dehnung mittels einer Unterätzung der Siliziumspitzen. Der Verstärkungsfaktor ist dabei gleich dem Verhältnis der Längen L_u (Länge der Unterätzung) zu L_{NW} (Länge des NW). Damit ist es möglich mittels geeigneter Wahl der Unterätzung die verfügbare Dehnung in einem großen Intervall zu variieren. Im Rahmen dieser Diplomarbeit konnten Siliziumstrukturen mit 20, 200 und 400 μm Unterätzung mit lithographischen Standardverfahren hergestellt werden (siehe Kapitel 3.3). Abbildung 27 zeigt die berechneten Dehnungswerte für verschiedene Unterätzungen L_u und Durchbiegungen. Durch die Möglichkeit auch freistehende Strukturen mit 400 μm

Unterätzung herzustellen können theoretisch beliebig hohe Dehnungen erzielt werden. Die Empfindlichkeitssteigerung bzw. die Steigerung des Messbereichs die dadurch gewonnen werden kann ist allerdings mit einer teils drastisch reduzierten Auflösung verbunden.

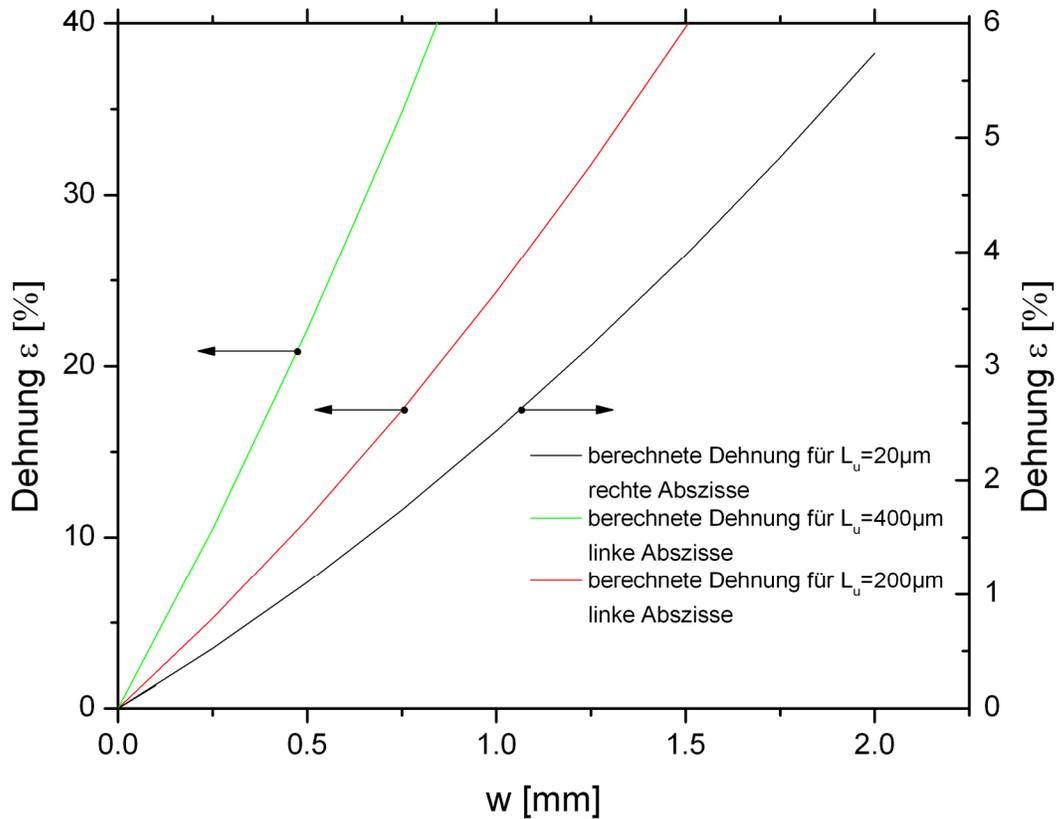


Abbildung 27: Berechnete Dehnungswerte für Strukturen mit $L_u=40, 200$ und $400\mu\text{m}$ und einer Nanowirelänge L_{NW} von $3\mu\text{m}$ als Funktion der Durchbiegung w am Balkenende. Die Kurven für 200 und $400\mu\text{m}$ Unterätzung beziehen sich auf die linke die Kurve für $20\mu\text{m}$ auf die rechte Abszisse.

3.3 Probenherstellung

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln der Versuchsaufbau vorgestellt und das mechanische Spannungsmodul erklärt wurde soll in diesem Abschnitt das Probendesign und der Herstellungsprozess behandelt werden. Die Funktionalität des verwendeten Designs wird erklärt und die unterschiedlichen Ausführungen – abhängig von der verwendeten Unterätzung - vorgestellt.

3.3.1 Probendesign

Die Anforderungsspezifikationen welche das Probendesign erfüllen bzw. ermöglichen sollte umfassten:

- Untersuchung einzelner NW sowie die Möglichkeit diese zu dehnen
- Wachstum epitaktischer Si-NW in $\langle 111 \rangle$ Richtung
- elektrische Kontaktierbarkeit

Die Anforderung, einzelne NW zu vermessen, legt es nahe den Au-Katalysator durch auftropfen einer Kolloidlösung mit anschließender Dielektrophorese (DEP) zu applizieren. Durch die daraus resultierenden Anforderungen an die Probengeometrie ergibt sich die Ausführung in Form von Spitzen-Paaren (Abbildung 29). Durch die Notwendigkeit die geringe mechanische Dehnung, wie in Kapitel 3.2 ausgeführt, zu „hebeln“, ist ein mehrschichtiges Probenmaterial erforderlich, welches selektive Unterätzungen zulässt. Der Anforderung der elektrischen Kontaktierbarkeit bzw. auch eines kontrollierteren NW Wachstums wird durch die Ummantelung der fertigen Probe in eine Siliziumoxidschicht Rechnung getragen welche die Spitzen voneinander elektrisch isoliert.

Abbildung 29 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Designs einer fertig prozessierten Probe. Die Struktur wird durch lithografische Verfahren auf ein 12mm x 12mm großes, (110) orientiertes SOI-Plättchen übertragen und besteht aus einem 1mm breiten Rahmen, welcher ein besseres Hantieren erlaubt, und 32 Paar Si-Spitzen, mit einer Breite von 5 μ m an den Enden und einem Spaltabstand von 3 μ m. Die spitz zulaufende Form ist bedingt durch die DEP (Kapitel 3.4), wodurch Goldkolloide auf die Spitzen aufgebracht werden für das spätere VLS-Wachstum. Die geringe Breite der Spitze ist ebenfalls durch die DEP bedingt und soll außerdem das Wachstum und die Vermessung einzelner NW ermöglichen.

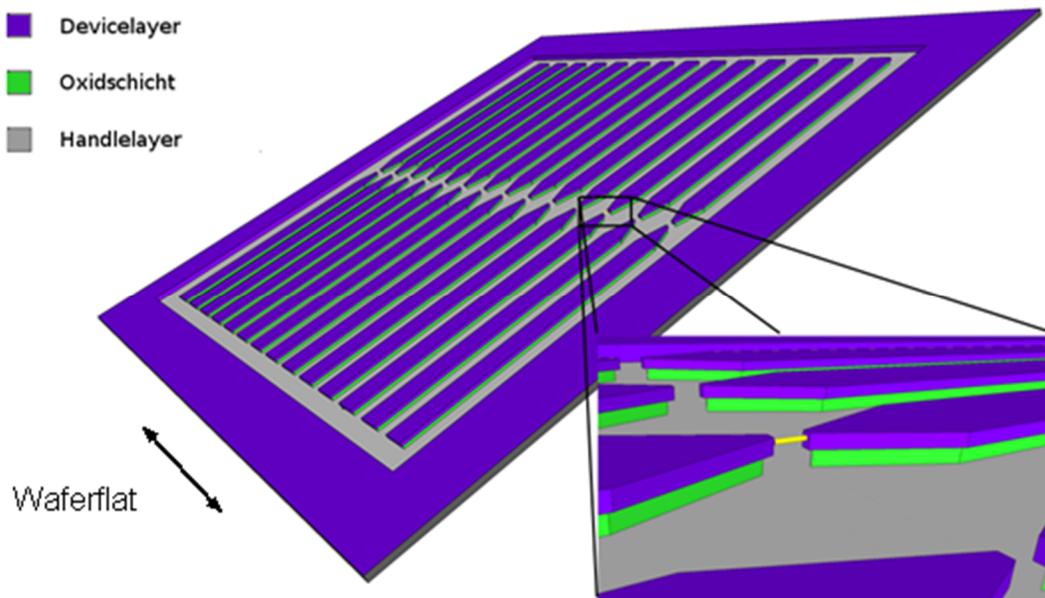


Abbildung 29: Schematische Darstellung der SOI-Probenstruktur. Das Design besteht aus 32 Spitzenpaaren auf einer (110) orientierten Strukturschicht ($2\mu\text{m}$). Die Spitzenpaare ruhen auf einer unterätzten ($2\mu\text{m}$) dicken Oxidschicht und sind damit zur (100) orientierten Substratschicht ($400\mu\text{m}$) elektrisch isoliert.

Wird die Struktur von der lithographischen Maske auf das SOI-Plättchen so übertragen, dass das Flat des SOI-Wafers (SOI-Scheibe aus der die Plättchen gesägt werden) welcher parallel zum Spalt zwischen den Spitzen steht (Abbildung 29) so sind die Stirnflächen der Spitzen in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert wodurch das Wachstum epitaktischer, in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientierter Si-NW erreicht werden kann (siehe auch Kapitel 3.3.2).

Die SOI-Struktur der Probe erlaubt es, nachdem die Struktur von der lithographischen Maske auf die Strukturschicht des SOI-Plättchens übertragen worden ist, diese mit gepufferter Flußsäure (BHF) zu unterätzen, welche eine hohe Selektivität gegenüber Si aufweist (Kapitel 3.3.3). Die BHF greift die Oxidschicht an und löst diese vollständig auf wo sie nicht von der Strukturschicht abgedeckt wird. Die dadurch entstehende Unterätzung erlaubt es, wie in Kapitel 3.2 ausgeführt, die erzielbare Dehnung des NW zu erhöhen.

Die in Abbildung 30b und 30d gezeigten Abbildungen zeigen Proben deren in Abbildung 29 ersichtliche Struktur um Ätzfenster ergänzt wurde, durch welche der Vorgang maßgeblich beschleunigt wird und das Eigengewicht der frei hängenden Spitzen verringert wird. Um einen möglichst großen Bereich an erzielbaren Spannungen zu erreichen wurde das

Probendesign mit drei unterschiedlichen Unterätzungen L_u ausgeführt, nämlich $20\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ und $400\mu\text{m}$. Da durch das Unterätzen der Probe die Oxidschicht entfernt wird kann es nach dem NW-Wachstum zu Kurzschlüssen kommen verursacht durch, zwischen Substrat und Spitzen gewachsenen NW (Abbildung 30a). Um dieses unerwünschte Wachstum möglichst zu unterbinden bzw. das Substrat wieder flächig zu isolieren wird die Probe nach der Unterätzung durch nasse Oxidation mit einem Oxidmantel umgeben. Dieser Oxidmantel wird mit Hilfe einer Lackmaske und einem Nassätzschritt an den Spitzen bzw. am vorderen und hinteren Ende der Spitzen (Kontakte für Bonddrähte bzw. DEP-Spitzen) wieder entfernt (Abbildung 30c,d).

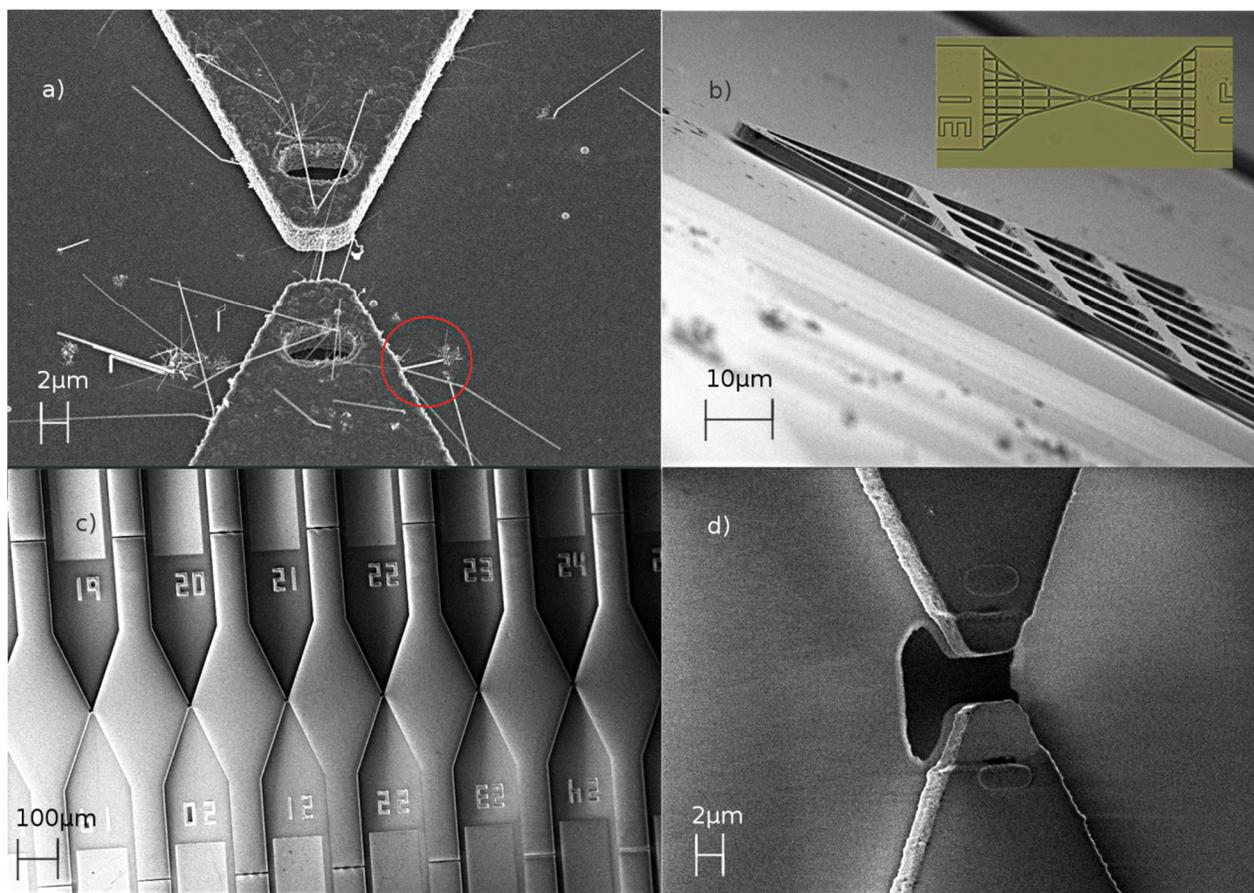


Abbildung 30: (a) Substratkurzschlüsse anhand einer Probe mit $20\mu\text{m}$ Unterätzung (b) Probe mit $200\mu\text{m}$ Unterätzung nach Bruchversuch weshalb die Oberfläche stark verunreinigt ist. Im rechten oberen Bildausschnitt ist das Bild einer Struktur mit $400\mu\text{m}$ Unterätzung zu erkennen. (c) REM Aufnahme einer vollständig prozessierten Probe (d) Nahaufnahme der Spitzen mit Oxidfreisetzung.

3.3.2 Optische Lithographie

Die in Kapitel 3.3.1 vorgestellte Struktur wird mittels optischer Lithographie und anschließendem Ätzen auf ein SOI-Plättchen übertragen. Die Abmessungen betragen 12mm x 12mm, bei einer Schichtdicke von Substrat-, Oxid- und Strukturschicht von 400µm, 2µm bzw. 2µm. Abbildung 31 zeigt den schematischen Prozessablauf. Das SOI-Plättchen wird zuerst mit einer Lackschicht überzogen. Durch Belichtung, Image-Reversal und anschließendes Entwickeln wird das Negativbild einer Chrommaske auf die Lackschicht übertragen und durch Aufspütern einer Ni- bzw. Cr-Schicht an den entwickelten Stellen in das Positivbild, der auf der Chrommaske enthaltenen Struktur, umgewandelt. Anschliessend wird die Lackschicht entfernt und die darunter liegende Siliziumschicht entfernt.

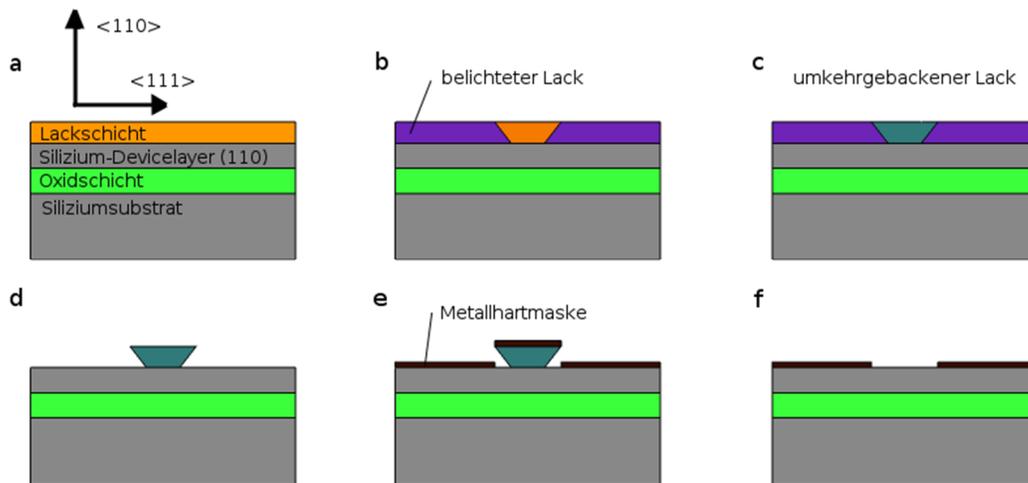


Abbildung 31: Lithographische Prozessschritte zur Herstellung einer Hartmaske auf der Probenoberfläche. **a)** Aufbringen von Fotolack **b)** Belichten **c)** Image-Reversal Prozess **d)** Entwickeln **e)** Aufspütern der Hartmaske **f)** Lift off.

a) Aufbringen von Fotolack

Fotolack der Firma MicroChemicals, mit der Bezeichnung AZ5214 E, unverdünnt, wird auf das SOI-Plättchen aufgespinn (35s bei 7000U/min) und die Probe anschließend auf eine Heizplatte bei 100°C für eine Minute gelegt (prebake).

b) Belichten

Die mit Lack beschichtete Probe wird in einem Mask-Aligner positioniert und belichtet sodass die auf der Maske enthaltene Struktur auf die Lackschicht übertragen wird. Die Orientierung der Maske relativ zum Waverflat ist hierbei wesentlich um zwischen den Spitzen (111) Oberflächen zu erzielen welche für das epitaktische Wachstum nötig sind (Kapitel 3.3.1). Die Belichtungszeit beträgt 4 Sekunden bei einer Lampenleistung von $12\text{mW}/\text{cm}^2$.

c) Image-Reversal Prozess

Die belichtete Probe wird für eine Minute auf eine Heizplatte bei 120°C gelegt womit ein Image-Reversal-bake erfolgt. Anschließend wird für 20 Sekunden Flutbelichtet. Dieser Umkehrschritt macht die in Schritt b) belichteten Teile unlöslich für den Entwickler respektive die nicht belichteten Teile löslich, das. Durch diese Umkehr bilden sich überhängende Lackkanten, wodurch ein präziseres aufbringen des Metalls der Hartmaske, und ein besseres Funktionieren des Lift-offs erzielt werden können.

d) Entwickeln

Der Fotolack wird für 20s mit MIF726 entwickelt und anschließend 20s gewässert wobei H_2O als Stopper fungiert. Ein Negativbild der Struktur befindet sich jetzt in Form einer Lackschicht auf der Probe.

e) Aufsputtern der Hartmaske

Zur Herstellung der Hartmaske wird die Probe in eine Sputteranlage eingeschleust. Als Material kommt Ni oder Cr in Frage wobei Ni vor allem für die Strukturen mit $200\mu\text{m}$ und $400\mu\text{m}$ Unterätzung bessere Eigenschaften für den Lift-off aufweist, Cr hingegen ein wesentlich schnelleres Entfernen der Hartmaske erlaubt.

Im ersten Schritt wird das Target mit 100W für eine Minute von Oxidschichten gereinigt. Dann wird das Metall schichtweise in Intervallschritten von 60s aufgetragen um kritischen Hitzeeinfluss zu vermeiden.

	Leistung [W]	Schichtdicke [nm]	Anzahl der Schichten
Nickel	50	80	4
Chrom	50	60	3

Tabelle 2: Sputterdaten für die verwendeten Ni- und Cr-Hartmasken.

f) Lift off

Der Lift-off erfolgt in Aceton bei 50°C für 60min. Dabei kann die, am Lack aufliegende, Metallschicht im Ultraschallbad entfernt werden. Um Schäden an der Hartmaskenstruktur zu vermeiden sollte eine Dauer von 40s und 20% Leistung nicht überschritten werden.

Nach Abschluss des Lift-offs befindet sich ein Positivbild der Struktur in Form einer Metallschicht auf der Probe welches durch einen Ätzprozess übertragen, und dann durch einen weiteren Ätzprozess entfernt werden kann.

3.3.3 Ätzprozesse

Ausgehend von der in Abbildung 31f dargestellten Struktur wird nun die Hartmaskenstruktur auf den Devicelayer des SOI-Plättchens mittels RIE übertragen (Abbildung32a). Im Anschluss wird die Hartmaske entfernt (Abbildung32b) und die Struktur im BHF-Bad unterätzt (Abbildung32c). Die einzelnen Prozessschritte sind im Folgenden näher erklärt.

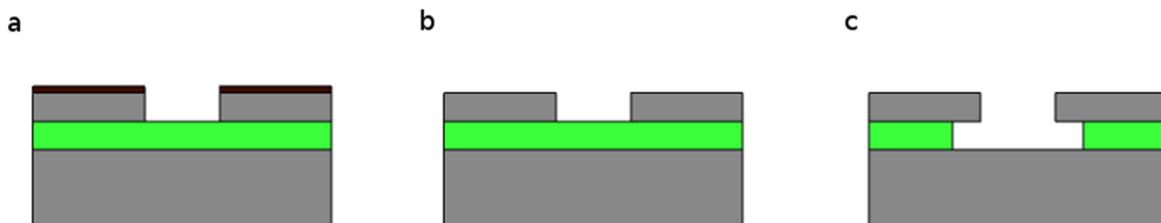


Abbildung 32: Ätzschritte zur Fertigstellung der Probenstruktur. **a)** Übertrag der Hartmaskenstruktur auf den Devicelayer **b)** Entfernen der Hartmaske **c)** Unterätzung der Oxidschicht.

a) Reaktives Ionenätzen (RIE – Reaktiv Ion Etching)

Durch reaktive Ionenätzung wird die Hartmaskenstruktur auf die Probe übertragen. Die Probe liegt dabei auf einer, mittels Flüssigstickstoff auf -108°C gekühlten Elektrode auf. Ein angelegtes RF-Feld erzeugt aus dem Prozessgas durch Stoßionisation ein Plasma. Durch Ansammlung von Elektronen lädt sich die Elektrode negativ auf (BIAS-Spannung) und die Ionen werden auf die Probe hin beschleunigt. Durch die kinetische Energie der auftreffenden Ionen wird Material aus der Oberfläche gelöst (physikalisches Ätzen) bzw.

auch eine chemische Ätzreaktion ausgelöst (chemisches Ätzen) und das flüchtige Ätzprodukt abgepumpt. Bei geringem Druck überwiegt der physikalische Anteil und die Ätzung ist stark anisotrop [39]. Die, für die praktische Umsetzung verwendeten Ätzparameter sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

set pressure	strike pressure	RF-Power	ICP-Power	SF6	O2	He
10 mtor	35 mtor	20W	100W	50 sccm	10 sccm	5 sccm

Tabelle 3: Prozessparameter für den RIE-Prozess.

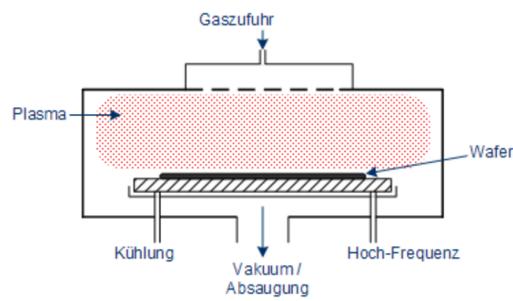


Abbildung 33: schematische Darstellung der RIE-Prozesskammer beim RIE-Prozess [40].

b) Nassätzen von Ni und Cr

Die Probe wird zum Auflösen der Ni-Hartmaske für 30 Minuten bei 50°C in verdünnte Salzsäure gelegt, Mischungsverhältnis 1:1, H₂O mit HCl (40-prozentig). Die Ätzung der Cr-Hartmaske erfolgt mittels Chrome Etch 18 der Firma OSC für 45 sec bei Raumtemperatur und einer Ätzrate von ca. 2.5nm/sec. Beide Ätzlösungen weisen für kristallines Silizium eine hohe Selektivität auf.

c) Nassätzen von SiO₂

Das Unterätzen erfolgt mit gepufferter 4% Flußsäure (Verhältnis 7:1 von NH₄F zu 40-prozentiger HF) wodurch ebenfalls eine hohe Selektivität zu kristallinem Silizium gegeben ist (>100:1). Die BHF wird während des 40 minütigen Ätzvorgangs von einem Magnetrührer mittels Pille umgewälzt. Die Ätzrate beträgt bei Raumtemperatur ca. 1nm/sec.

3.3.4 Synthese der Nanowires

Die Synthese der Nanowires unterteilt sich in zwei Schritte. Erstens das Positionieren der, als Wachstumskatalysatoren dienenden, Goldkolloide, auf definierten $\langle 111 \rangle$ Oberflächen auf der Struktur um epitaktische $\langle 111 \rangle$ Si-NW aufwachsen zu können. Abschließend erfolgt ein epitaktischer VLS-Wachstumsprozess. Abbildung 34 veranschaulicht diesen Ablauf nochmals.

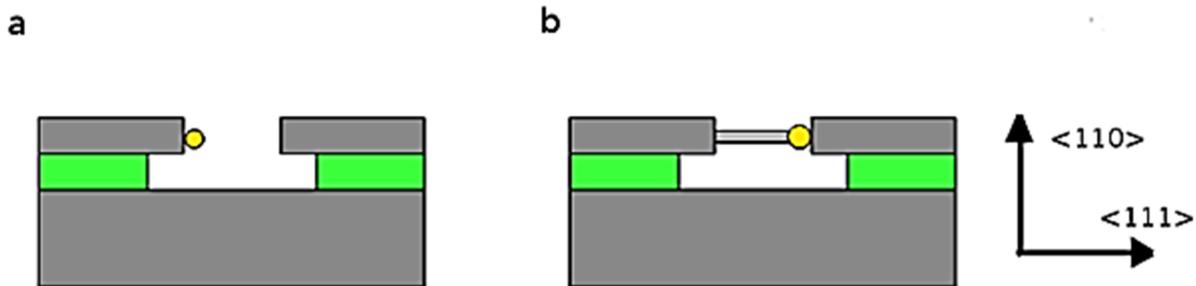


Abbildung 34: Nanowiresynthese **a)** durch Dielektrophorese werden Goldkolloide mit einem Durchmesser von 80nm an den $\langle 111 \rangle$ orientierten Stirnflächen lokalisiert **b)** Nach dem VLS-Prozess gewachsene Si-NW mit charakteristischem Goldkolloid am Ende des NW.

3.3.4.1 Aufbringen des Katalysators mittels Dielektrophorese

Um das Wachstum einzelner, lokalisierter NW zu erreichen, ist ein flächiges Aufspütern der Au-Katalysatorschicht nicht möglich. Stattdessen kann der Katalysator in Form von Goldkolloiden bereitgestellt werden, welche mittels Dielektrophorese (DEP) positioniert werden. Dazu wird eine Wechselspannung an die Probenspitzen (Abbildung 35) angelegt, welche geometriebedingt zu einer inhomogenen Feldverteilung im Spalt zwischen den Spitzen führt. Dieses inhomogene Feld induziert in den Goldkolloiden und den Molekülen des Trägermediums ein Dipolmoment und führt, abhängig vom Verhältnis der dielektrischen Leitfähigkeit der Kolloide und des Mediums, zu einer Bewegung entlang oder entgegengesetzt zum Feldgradienten.

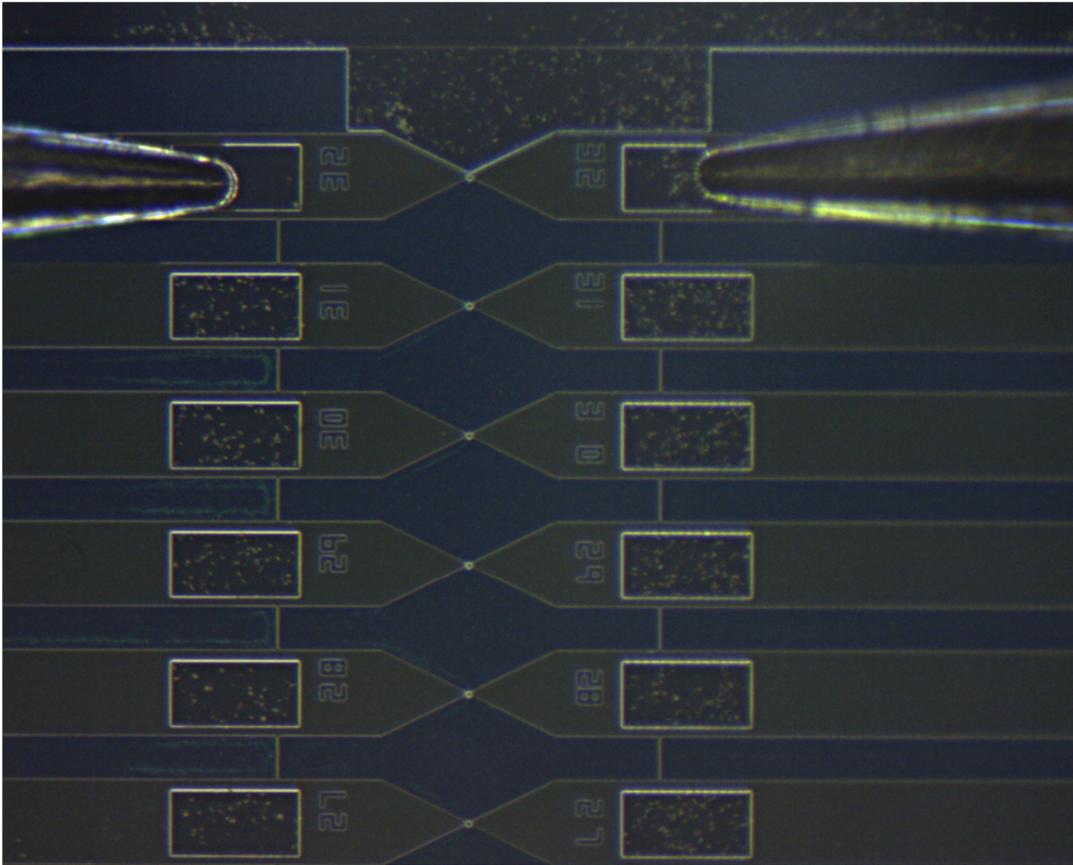


Abbildung 35: Spitzennessplatz zum Kontaktieren der Probe für die Dielektrophorese. Die Probe ist in einen Oxidmantel eingehüllt mit Fenstern zum kontaktieren bzw. an den Spitzen für das NW Wachstum.

Für die DEP der Proben, wurden diese zuerst in BHF für wenige Sekunden geätzt um die native Oxidschicht zu entfernen und dann auf einem Spitzennessplatz kontaktiert. Die Goldkolloidlösung (Kolloiddurchmesser 80nm) wurde mit einer Pipette aufgebracht und eine Wechselspannung von 20V bei 100kHz mit einer geringen überlagerten Gleichspannung von 3V angelegt. Abbildung 36 zeigt eine REM-Aufnahme von Spitzen auf denen ein Goldkolloid mittels DEP an den $\langle 111 \rangle$ orientierten Stirnflächen der Spitzen appliziert wurde.

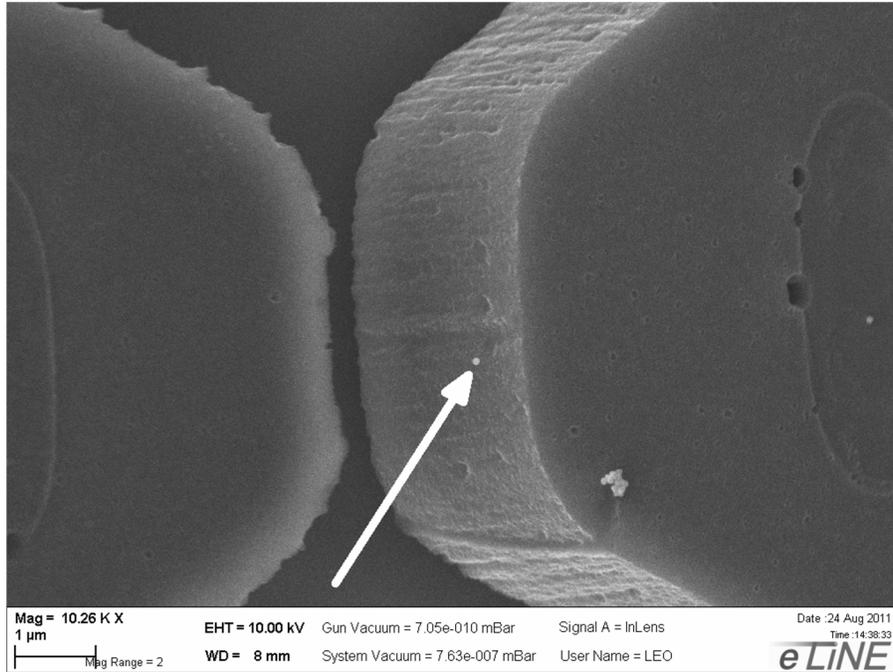


Abbildung 36: Spitzen mit aufgebrachtem Au-Kolloid welches als Katalysator für das NW Wachstum beim VLS-Prozess fungiert. Das Au-Kolloid auf der $\langle 111 \rangle$ orientierten Oberfläche ist mit rotem Pfeil markiert.

3.3.4.2 Niederdruck Gasphasenabscheidung

Der für das Nanowirewachstum verwendete Niederdruckgasabscheideofen (Low Pressure Chemical Vapor Deposition - LPCVD) ist in Abbildung 37 gezeigt. Die prozessierten Si-Plättchen werden vor dem Wachstum, zum Entfernen der Oxidschicht, in BHF getaucht und mit deionisiertem Wasser abgespült. Für das Wachstum werden die Proben dann in den Quarzglasreaktor geschoben und der Röhrenofen mittig über den Proben positioniert

Über einen Massenflusscontroller (MFC) werden die Prozessgase Wasserstoff (H_2 -10sccm) und verdünntes Silan (2% SiH_4 und 98% He -100sccm) gesteuert. Wasserstoff dient dazu ein übermäßiges radiales Wachstum der NW durch Terminierung der Si-Oberfläche zu verhindern. Die Gase werden bereits während des Aufheizens auf die Wachstumstemperatur von $515^\circ C$ bereitgestellt. Der Druck von 3mbar wird per Hand über ein Nadelventil, welches das Quarzglasrohr mit einer Drehschieberpumpe verbindet, zu Beginn des Aufheizvorgangs eingestellt und bis zum Erreichen der Zieltemperatur überwacht.

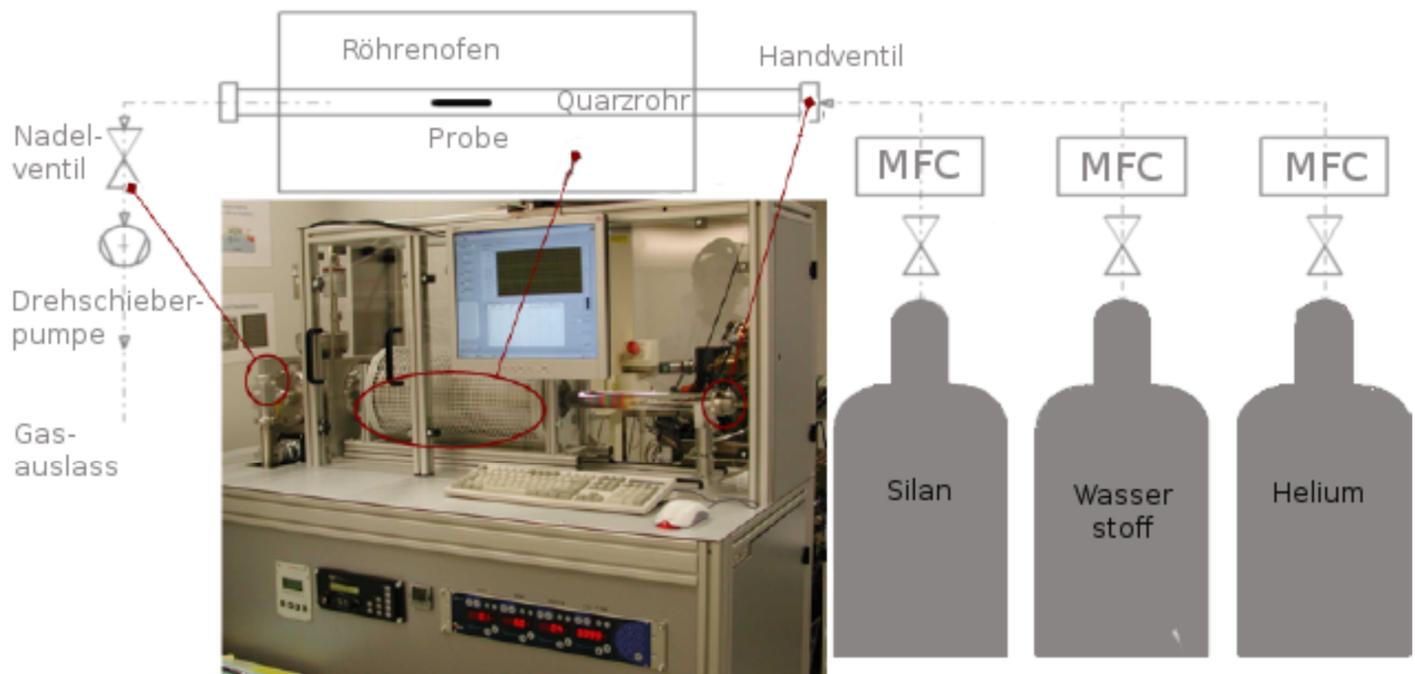


Abbildung 37: LPCVD-Ofen-setup. Ein Röhrenofen heizt die, in einem Quarzglasrohr befindliche Probe auf $515^\circ C$. Über mehrere MFC-Einheiten wird das Prozessgas bereitgestellt welches über die Probe strömt und von einer Drehschieberpumpe abgesaugt wird. Der Druck wird über die Stellung eines Nadelventils eingestellt.

3.3.5 Probenaufbringung

Nach Durchlaufen der Prozessschritte welche in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, ist die Strukturierung der Probe vollständig. Abschließend werden die Proben noch auf Stahlfedern verklebt. Die wesentlichen Daten des Klebstoffs können Tab. 4 entnommen werden. Abbildung 38 zeigt eine verklebte- bzw. eine im Spannungsmodul eingebaute Probe. Die Klebe-Prozedur enthält folgende Schritte:

- Einlegen der Stahlfeder in das Spannungsmodul und mehrmaliges anfahren auf maximale Durchbiegung zur Verhinderung von Hysterese-effekten aufgrund plastischer Verformungen.
- Anrauen der Stahloberfläche mit SiC-Schleifpapier (Rauheit 600)
- Säuberung der Oberfläche mit Aceton und Isopropanol, abblasen der Probe mit Stickstoff
- Auftragen einer großflächigen möglichst dünnen Klebstoffschicht
- Auflegen und Positionieren der Probe
- Auflegen der verklebten Probe auf eine Heizplatte bei RT und aufheizen auf 180°C bei 100% Leistung – entspricht einer max. Temperaturrate von 10°C/min
- Nach Erreichen der Maximaltemperatur aushärten der Probe bei RT für mind. 12 Stunden

Epoxidharzkleber UHU plus endfest 300	
Zugscherfestigkeit [N/cm ²]	1200
Endfestigkeit [N/cm ²]	3000
Mischungsverhältnis (Volumen)	1:1
Mischungsverhältnis (Gewicht)	100:80
Funktionsfestigkeit nach	12h
Endfestigkeit nach	24h

Tabelle 4: Technische Daten des verwendeten Klebstoffes zur Probenapplizierung auf einer Stahlfeder.

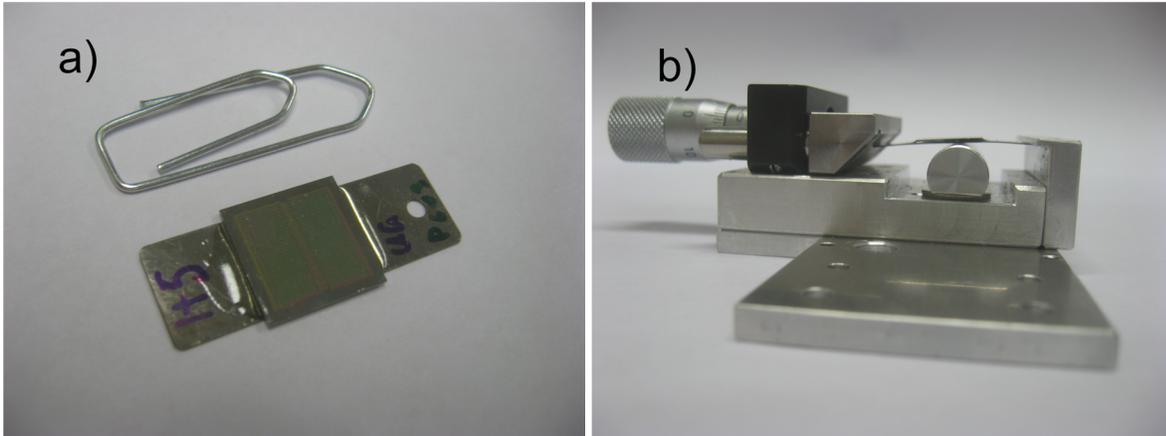


Abbildung 38: Bild einer vollständig prozessierten Probe (Siliziumplättchen mit Mikrostruktur) **a)** vollständig prozessiert, mit Si-NW bewachsen und aufgeklebt auf einer Stahlfeder **b)** im Spannungsmodul eingebaute und verspannte Probe.

3.4 Raman-Messplatz

3.4.1 Konfokale Ramanspektroskopie

Im Gegensatz zu konventionellen Lichtmikroskopen wird bei einem Konfokal-Mikroskop die Probe nicht ganzflächig beleuchtet, sondern nur ein sehr kleiner punktförmiger Teilbereich. Durch eine geeignete Strahlführung wird sichergestellt, dass Information welche nicht aus der Fokusebene stammt unterdrückt wird und den Analysator nicht erreicht. Daraus ergibt sich ein hohes Auflösungsvermögen, sowohl lateral als auch entlang der optischen Achse, wobei 2D und 3D-Bilder der Probe durch abrastern derselben möglich sind.

Abbildung 39 zeigt den Strahlengang eines konfokalen Ramanmikroskops. Das, von links kommende Laserlicht passiert zuerst die Lochblende D_1 . Dies führt zur Filterung von Rauschsignalen und Beugungsringen um einen möglichst scharf begrenzten Laserpunkt auf der Probe zu erhalten. Das an der Probe gestreute Licht passiert über einen Strahlteiler ein Objektiv in dessen Fokus eine zweite Lochblende D_2 liegt. Diese zweite Lochblende lässt nur Licht zum Analysator passieren welches aus dergleichen Fokusebene kommt wie das Licht welches vom Mikroskop-Objektiv auf die Probe fokussiert wurde, daher auch der Name Konfokal. Die genaue Anordnung der Lochblenden D_1 und D_2 in Bezug auf die Fokusebenen des Mikroskops ist daher essentiell für die korrekte Funktionsweise eines Konfokal-Mikroskops [31].

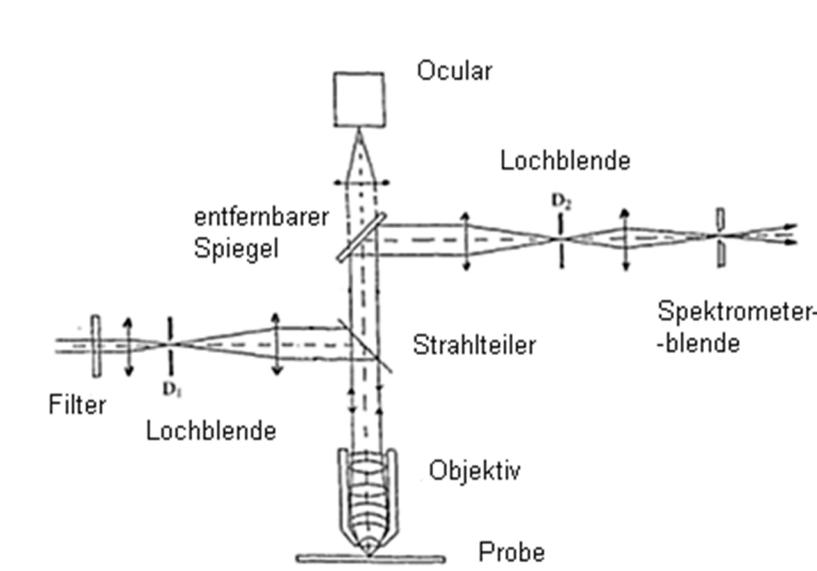


Abbildung 39: Strahlengang eines Konfokalmikroskops[31].

3.4.2 Messanordnung für die Mikroramanspektroskopie an verspannten Si-NW

Zur Vermessung der Ramanspektren von verspannten Si-NW wurde ein WITec Alpha300 konfokal-Mikroskop verwendet, gesteuert über die WITec Control Software. Die technischen Daten des Systems sind in Tab. 5 ersichtlich. Eine Beschreibung des Systems soll anhand von Abbildung 40 erfolgen.

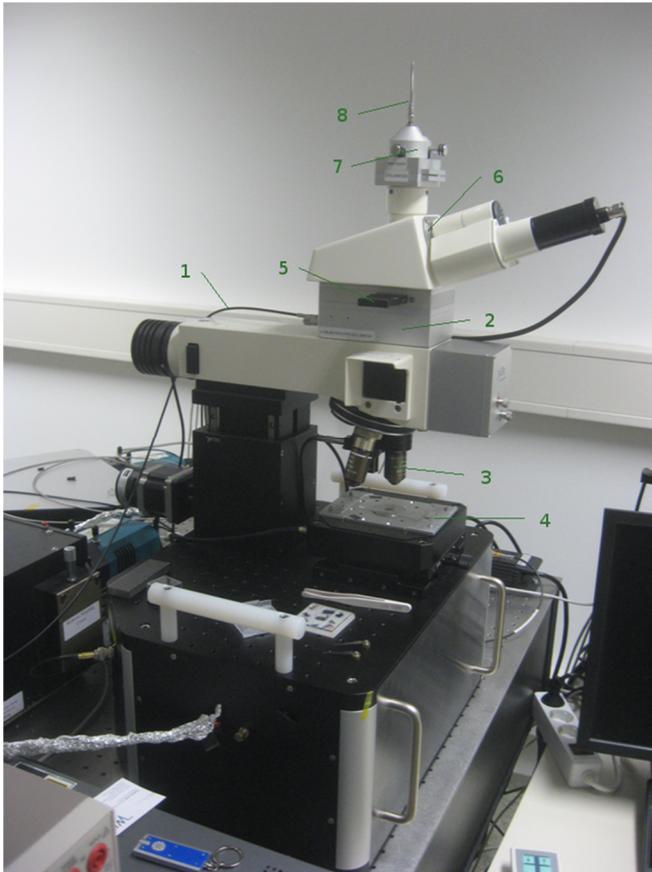


Abbildung 40: μ Ramanmikroskop WITec alpha300 mit den wesentlichen Komponenten. (1) Glasfaser (2) Strahlteiler (3) Objektiv (4) Probentisch (5) optischer Filter (6) Prisma (7) Kollimatorschrauben (8) Glasfaser.

Das Licht eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 532nm wird über eine Single-Mode-Faser (1) eingekoppelt und fokussiert (siehe D_1 in Kapitel 3.4.1). Durch den Strahlteiler (2) gelangt das Licht zum Objektiv (3) und wird auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser des Laserspots beträgt dabei ca. 360nm. Die Probe befindet sich auf einem piezoelektrisch steuerbaren Tisch (4) welcher in x- und y-Richtung 100 μ m und in z-Richtung 20 μ m verfahrbar ist. Das gestreute Licht gelangt wieder über das Objektiv zurück und passiert einen Langpassfilter (5) welcher den Rayleigh-Peak herausfiltert. Dies ist notwendig da die Intensität der elastischen Streuung jene der

inelastischen um den Faktor 10^6 übersteigt. In Abbildung 40-6 ist ein verschiebbares Prisma enthalten, welches den Strahl wahlweise zum Detektor oder zu einer Farbvideokamera führt um auf der Probenoberfläche navigieren zu können. Die Auskoppelung erfolgt über eine Multimodenfaser (8) welche eine Dicke von $100\mu\text{m}$ aufweist und als konfokale Lochblende fungiert (siehe D_2 in Kapitel 3.4.1), welche über zwei Mikrometerschrauben (7), positioniert werden kann. Die Auswertung erfolgt durch spektrale Trennung des Lichtstrahls an einem Strichgitter und Intensitätsmessung mittels CCD-Detektoren.

Laserspot	360nm (Durchmesser)	
Objektiv	EPI- E-Plan 100x Objektiv, NA=0.9	
Filter	532nm: Semrock 532nm RazorEdge Langpass-Filter; LP03-532RE-25	
Spektrograph	WITec UHTS300: 1800g/mm, Zentrale Wellenlänge (CCD-Chip) 548nm, Andor iDus DV401A-BV CCD-Detektor, thermoelektrisch gekühlt auf -60°C	
	Brennweite	300mm
	Apertur-Verhältnis	f/4
	Transmission	>60%

Tabelle 5: Technische Daten des WITec alpha300.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Messdaten und Ergebnisse präsentiert. Zuerst wird das Nanowirewachstum behandelt und auf die damit verbundenen Fragestellungen eingegangen. Es wird die Messprozedur erklärt, um durch REM-Messungen den jeweiligen Ramanspektren, Dehnungswerte zuordnen zu können. Diese Dehnungswerte werden dann mit den berechneten Werten aus dem Kapitel 3.2 verglichen. Anhand von unverspannten bulk-Silizium als Referenz werden dann die wesentlichen Aspekte des Ramanspektrums vorgestellt. In weitere Folge wird schließlich ein Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Ramanpeaks erster Ordnung unter Verspannung und der Dehnung eines Si-NW hergestellt. Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der Form der gemessenen Intensitätsverteilungen und der zu beobachtenden Peakverbreiterung unter zunehmender Dehnung des Si-NW. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit Hilfe der aktuellen Literatur, interpretiert.

4.1 Synthese der Nanowires

4.1.1 Katalysatoraufbringung

Wesentlich für die Vermessung verspannter Si-NW ist das Wachstum einzelner Nanowires an definierter Stelle zwischen den dafür vorgesehenen Spitzen der Probe. Da aufgrund dieser Anforderung und der Geometrie der Probe ein Aufspüttern des Katalysators nicht möglich ist, muss dieser in Form einer Kolloidlösung aufgebracht werden und mittels Dielektrophorese (Kapitel 3.3.4.1) positioniert werden. Um einzeln identifizierbare Nanowires zu erhalten und trotzdem eine ausreichend hohe Ausbeute an passend bewachsenen Spitzen zu erhalten mussten verschiedene Parameter wie Kolloidverdünnung und Spannung bei der Dielektrophorese optimiert werden.

4.1.1.1 Verdünnung der Kolloidlösung

Abbildung 41 zeigt Aufnahmen von Proben die mit unterschiedlicher Kolloidverdünnungen hergestellt wurden. Die Kolloidlösung wurde in den Verhältnissen 1:0, 1:1 sowie 1:2 mit Isopropanol verdünnt und auf die Probe mittels einer Pipette aufgebracht sodass alle Probenspitzen benetzt wurden. Darauf folgend wurde an einem Spitzenmessplatz eine Wechselspannung von 20V, mit einer überlagerten Gleichspannung von 1.5V bzw. 3V, angelegt. Abschließend wurde die Trägerflüssigkeit auf einer Ofenplatte verdampft. Die übermäßige Anhäufung von Katalysatorkolloiden welche in Abbildung 41a zu sehen ist konnte durch Verdünnung (Abbildung 41b) vermindert werden und schließlich mit einer Mischung der Kolloidlösung von 1:2 mit Isopropanol soweit reduziert werden, dass es möglich wurde einzelne Kolloide auf den Spitzen anzubringen (Abb. 41c).

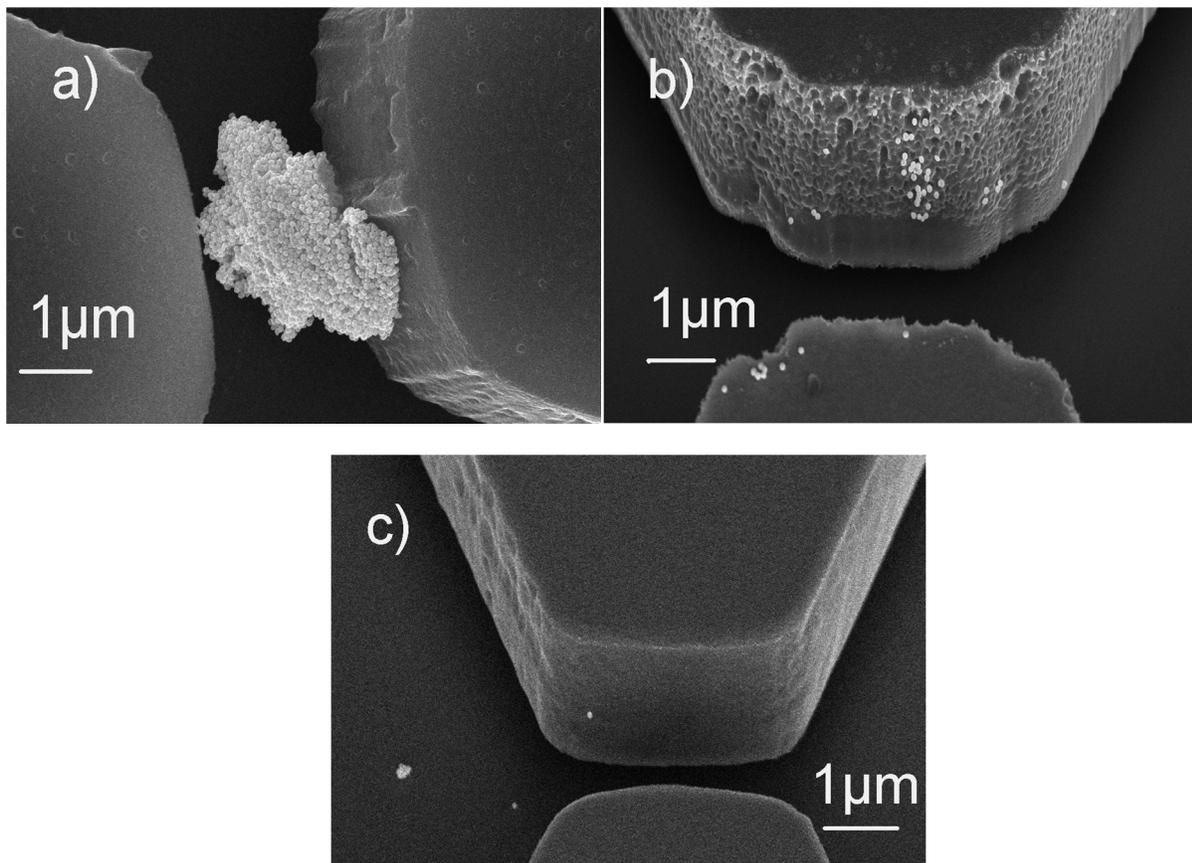


Abbildung 41: REM-Aufnahmen nach Aufbringen unterschiedlicher Verdünnung der Katalysatorlösung und anschließender Dielektrophorese für 10 sec und einer Wechselspannung von 20V. **a)** unverdünnte Katalysatorlösung (3V Gleichspannung) **b)** Verdünnung der Katalysatorlösung von 1:1 mit Isopropanol (1.5V Gleichspannung) **c)** Verdünnung der Katalysatorlösung von 1:2 mit Isopropanol (3V Gleichspannung).

4.1.1.2 Gleichspannungsüberlagerung bei der DEP

Im Zuge der Versuche zur Optimierung der Parameter für die Kolloidaufbringung wurde ebenfalls während der Dielektrophorese eine Gleichspannung den 20V Wechselspannung überlagert. Es konnte dabei beobachtet werden, dass die Überlagerung einer Gleichspannung eine bessere Lokalisierung der Kolloide an den Spitzen ermöglichen dürfte, wie aus dem Unterschied der Kolloidkonzentration von Abbildung 42a bzw. Abbildung 42b ersichtlich ist.

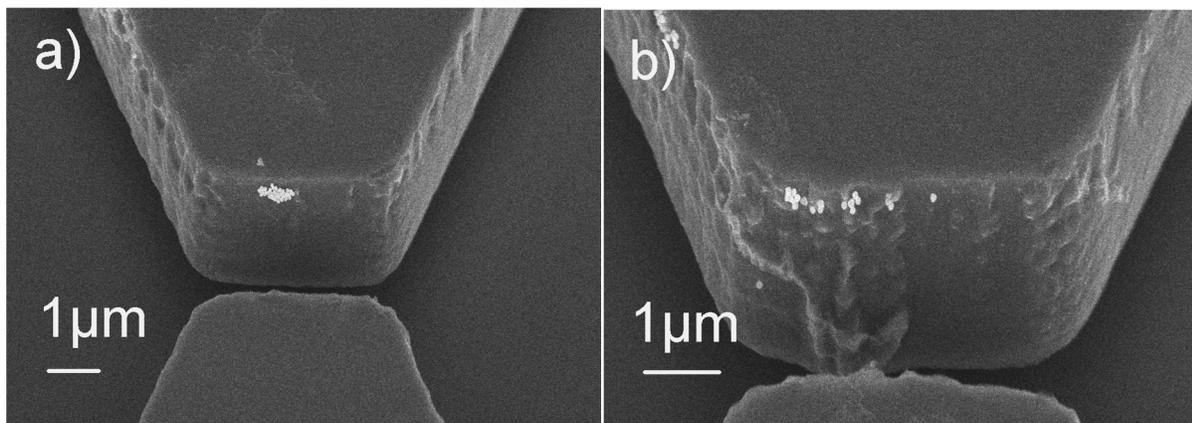


Abbildung 42: REM-Aufnahmen nach aufbringen des Katalysators in einer Verdünnung von 1:2 und anschließender Dielektrophorese für 10 sec und einer Wechselspannung von 20V wobei eine überlagerte Gleichspannung von **a)** 3V bzw. **b)** 1.5V angelegt wurde.

Abbildung 43a-c zeigt das Wachstum welches für die unterschiedlichen Prozessparameter beobachtet werden konnte bei einem Druck von 3mbar und einer Temperatur von 515°C für 110min. Der Einfluss der angelegten Gleichspannung ist sehr gut am Übergang von Abbildung 43a (0VDC, Verdünnungsverhältnis 1:0) auf 43b (3.5VDC, Verdünnungsverhältnis 1:1) erkennbar. Das Kollektiv an epitaktisch gewachsenen Nanowires zwischen den Spitzen erlaubte bereits erste Messungen und qualitative Aussagen über die Veränderung des Ramansignals unter Verspannung. Als optimale Parameter für das Nanowirewachstum an den, in dieser Arbeit entwickelten Strukturen stellte sich eine Verdünnung der Au-Katalysatorlösung von 1:2 mit Isopropanol heraus welche mittels Dielektrophorese für 10sec und 20V mit einer überlagerten Gleichspannung von 3.5V an den Spitzen lokalisiert

wurde. Diese Parameter ermöglichten das Wachstum einzelner Nanowires zwischen den Messspitzen.

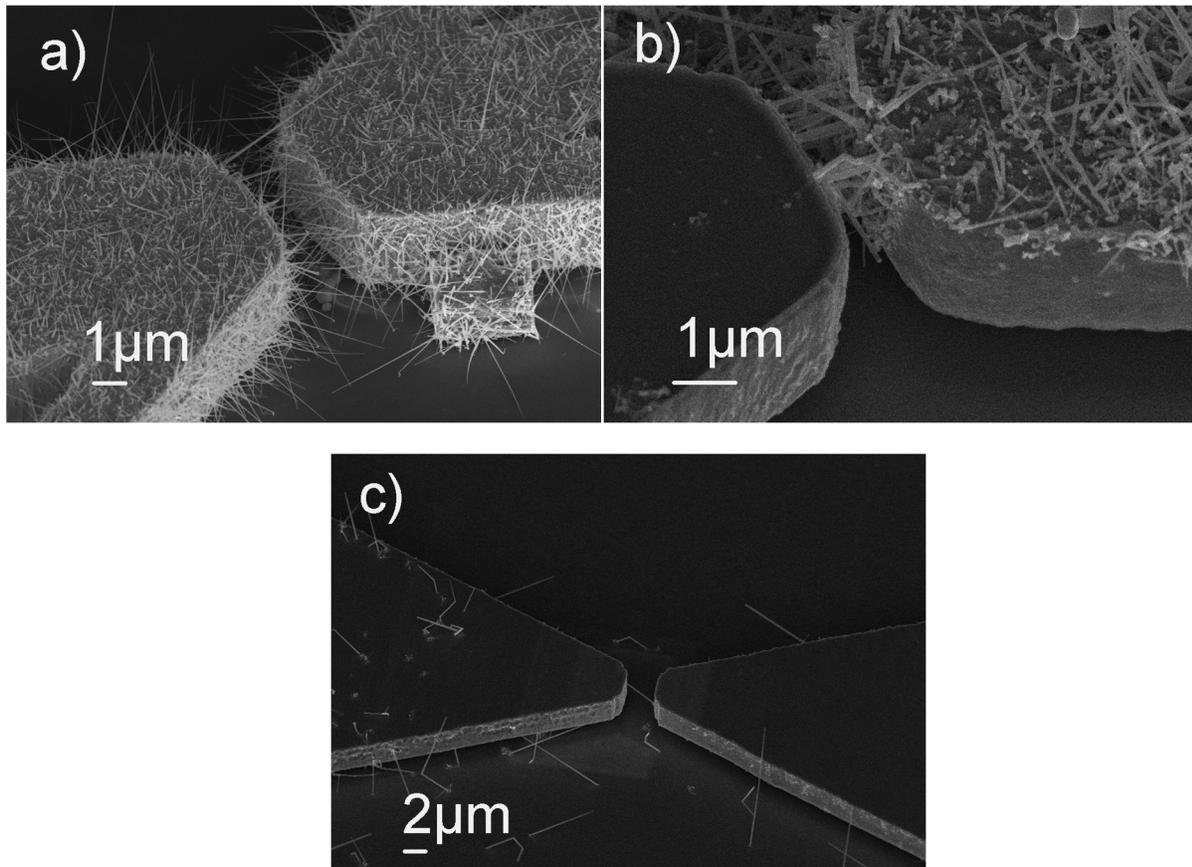


Abbildung 43: Wachstum von Si-NW bei einem Druck von 3mbar und 515°C, bei einer Dauer von 110 min unter Verwendung unterschiedlicher Parameter für die Kolloidapplizierung. **a)** Mischungsverhältnis 1:0, Gleichspannung von 0V **b)** Mischungsverhältnis 1:1, Gleichspannung von 3.5V **c)** Mischungsverhältnis 1:2, Gleichspannung von 3.5V.

4.1.2 Analyse der kristallographischen Orientierung

Die Silizium-Nanowires wurden, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, in einem Niederdruckgasabscheideofen durch einen VLS-Prozess, mit Hilfe von Silan als Precursor, synthetisiert. Dabei wurde ein Druck von 3mbar und eine Temperatur von 515°C bei einer Wachstumsdauer von ca. 110 Minuten als Wachstumsparameter verwendet. Als Katalysator wurden Au-Kolloide mit einem Durchmesser von 80nm verwendet, als Precursor Silan (2% SiH₄ in He) und das Substrat wies eine Orientierung in <110> Richtung auf, wobei die, normal auf die Probenoberfläche und parallel zum Waferflat orientierten, Stirnflächen der Spitzen eine Orientierung in <111> Richtung aufweisen. Auf dem REM-Bild in Abbildung 44 sieht man einen Nanowire welcher unter 90° zur [111] orientierten Stirnfläche der Spitzen gewachsen ist was einer Orientierung in die <111> Richtung entspricht (Kapitel 2.2.2). Die Länge der gewachsenen Nanowires reichte von 2 bis 8µm, wobei der Durchmesser im Bereich von 80 bis zu 250nm lag.

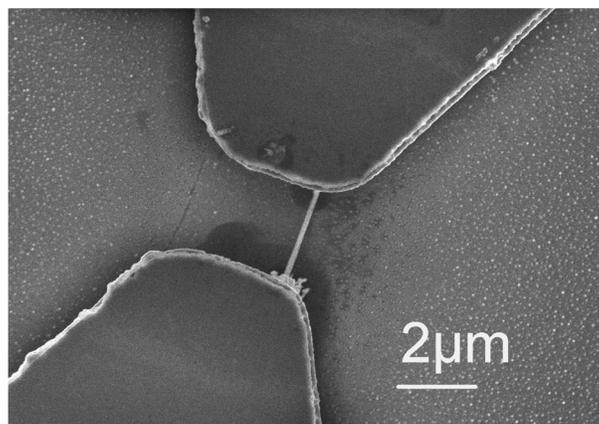


Abbildung 44: REM-Aufnahme eines, auf einem [111] orientierten Substrat, epitaktisch gewachsenen Silizium Nanowires bei einem Druck von 3mbar, einer Temperatur von 515°C und einer Wachstumsdauer von 110 Minuten.

Die Abbildung 45a zeigt ein TEM-Bild eines, mit dem oben angeführten Prozess gewachsenen, Si-Nanowires. Die Struktur ist monokristallin, ohne erkennbare Defekte und der Übergang zwischen Si-Nanowire und dem Au-Katalysator erfolgt sehr scharf über wenige Gitterebenen. Der Si-NW sowie der Au-Katalysatortropfen sind mit einer dünnen Oxidschicht überzogen (Abbildung 45b) und es finden sich, aufgrund des geringen Drucks während des Wachstums, Goldrückstände entlang des NW (Abbildung 45c).

Aus der HRTEM-Aufnahme (Abbildung 45d) lässt sich ein Gitterabstand von $d=0,314\text{nm}$ bestimmen, was gut mit den Literaturwerten übereinstimmt [41] und das Beugungsbild (Abbildung 45e) zeigt die Reflexe der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ und (111) Ebenen. Die Orientierung der, mit diesem Prozess gewachsenen Si-NWs kann dadurch mit der $\langle 111 \rangle$ Richtung bestimmt werden.

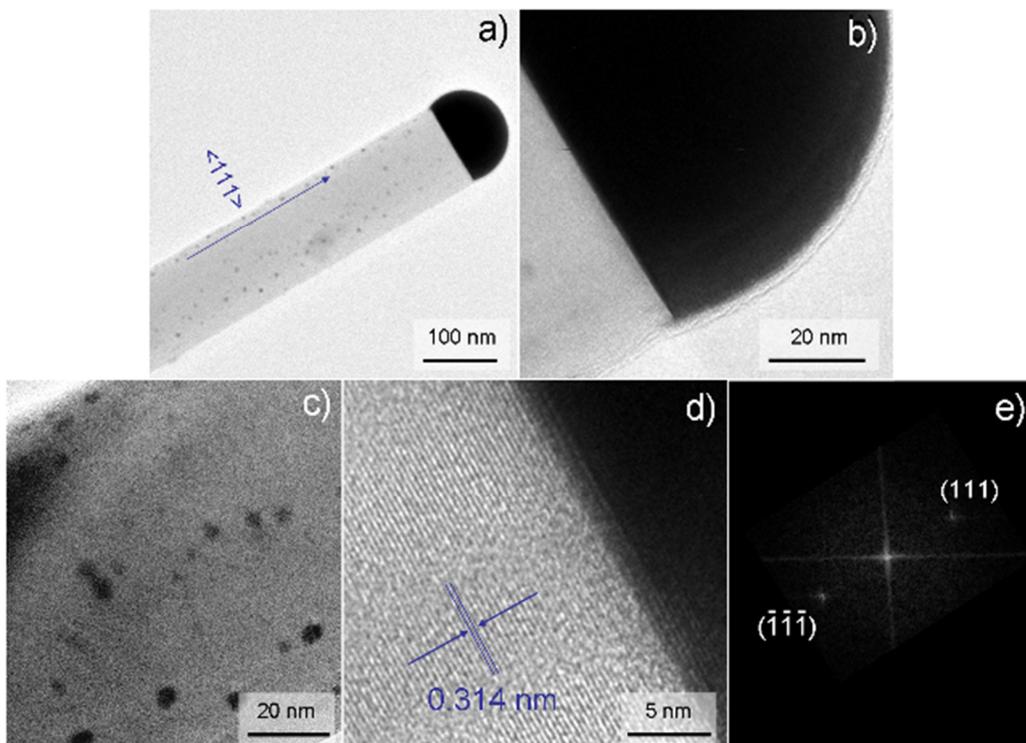


Abbildung 45: HRTEM-Aufnahmen eines VLS-gewachsenen Nanowires unter einem Druck von 3mbar und bei einer Temperatur von 500°C. **a)** Übersicht **b)** Oxidschicht welche den Nanowire und den Au-Katalysatortropfen überzieht. **c)** Goldrückstände welche entlang des Si-Nanowires zu erkennen sind. **d)** HRTEM des Übergangs zwischen Si-NW und Goldkatalysator. **e)** Beugungsbild des Si-NW Kristalls mit den Reflexen der (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Ebenen [42].

4.1.3 Analyse der Unterätzungsstrukturen

In diesem Abschnitt sollen die in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Strukturen des Probendesigns für die unterschiedlichen Unterätzungen von $20\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ und $400\mu\text{m}$ behandelt werden. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal bilden hierbei die Ätzfenster, welche die benötigte Zeit zum Unterätzen in BHF unter 1 Stunde halten sollen sowie das Eigengewicht verringern helfen. Ausgehend von dem Basisdesign der $20\mu\text{m}$ Unterätzungsstruktur (Abbildung 46a), sollte anhand der in Kapitel 3.2 angestellten Überlegungen, durch erweiterte Unterätzung, die erzielbare Dehnung erhöht werden. Die dafür nötigen Strukturen mit $200\mu\text{m}$ Unterätzung (Abbildung 46b) bzw. $400\mu\text{m}$ Unterätzung (Abbildung 46c) wurden durch Anpassung der Ätzfenster erstellt und wurden mit den gleichen Prozessen wie die Basisstruktur mit $20\mu\text{m}$ Unterätzung hergestellt.

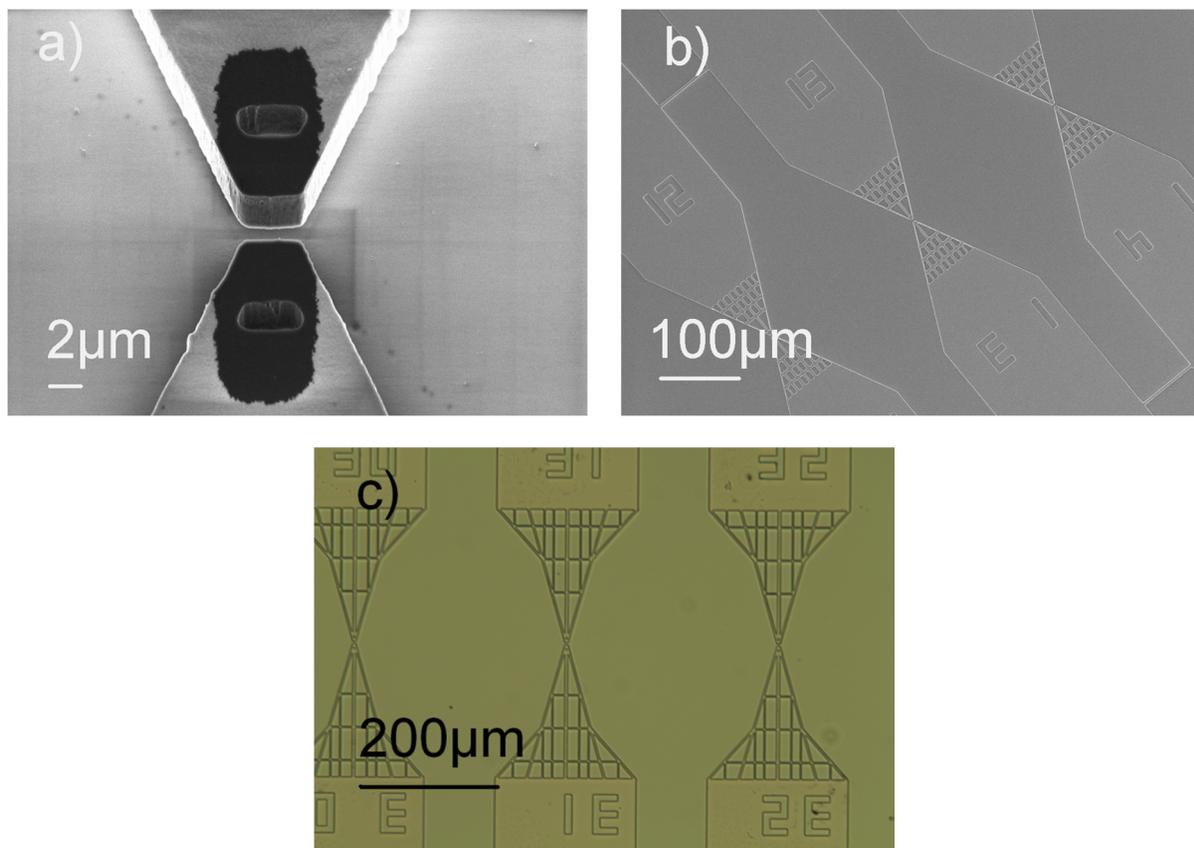


Abbildung 46: Übersicht der verwendeten Strukturen für die unterschiedlichen Unterätzungen. **a)** $20\mu\text{m}$ Unterätzung - Basisstruktur **b)** $200\mu\text{m}$ Unterätzungsstruktur **c)** $400\mu\text{m}$ Unterätzungsstruktur

4.1.3.1 200 μm Unterätzungsstruktur

Die Prozessparameter für die Lithographie und Ätzprozesse konnten für die 200 μm Unterätzungsstruktur von der Basisstruktur, mit 20 μm Unterätzung, übernommen werden (Abbildung 47a). Das, für die Oxidummantelung, erforderliche aufbringen einer Lackschicht, welche auf der fertig strukturierten Probe durchgeführt werden muss, kann allerdings zu einer Beschädigung führen (Abbildung 47b). Im Zuge der Dielektrophorese ist ebenfalls ein ungünstiger Einfluss der Probengeometrie auf die Ansammlung von Kolloiden an den Ausnehmungen der Ätzfenster festzustellen (Abbildung 47c) was gemeinsam mit der höheren Bruchanfälligkeit während der Prozessierung zu einem erhöhten Ausschuss führt. Weiters macht das dichte Auftreten der Nanowires an der Struktur der Ätzfenster die Probe für eine Messung unbrauchbar.

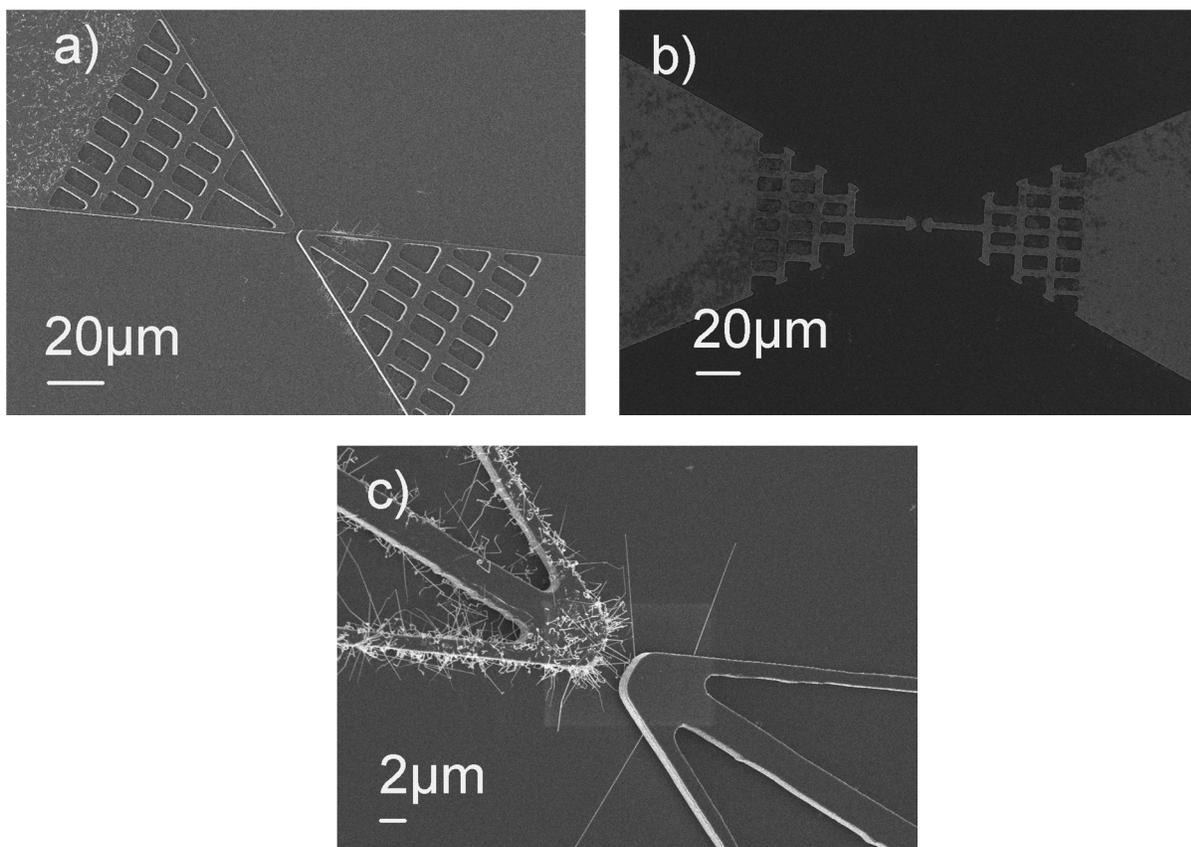


Abbildung 47: Überblick der 200 μm Unterätzungsstruktur in unterschiedlichen Phasen des Probenherstellungsprozesses. **a)** fertig prozessierte und bewachsene Struktur ohne Oxidummantelung. **b)** Defekte Probe nach dem Aufbringen und Entfernen der Lackmaske zur Strukturierung der Oxidummantelung. **c)** Nahaufnahme, nach durchgeführtem Wachstumsprozess.

4.1.3.2 400 μm Unterätzungsstruktur

Die 400 μm Unterätzungsstruktur hat sich mit den in dieser Arbeit ermittelten Parametern nur unzureichend herstellen lassen. Geringe Stabilität (Abbildung 48a) und schlechte Eigenschaften für das Aufbringen der Oxidummantelung (Abbildung 48b), verbunden mit daraus resultierenden ungünstigen Bedingungen für das Aufbringen des Katalysators (Abbildung 48c) lassen das Design für diese Struktur als ungeeignet erscheinen. Um eine Unterätzung von 400 μm mit verwertbarer Wachstumsqualität und einer ausreichenden Stabilität der Struktur, zu realisieren erscheint der in dieser Arbeit verwendete Ansatz daher als unbrauchbar.

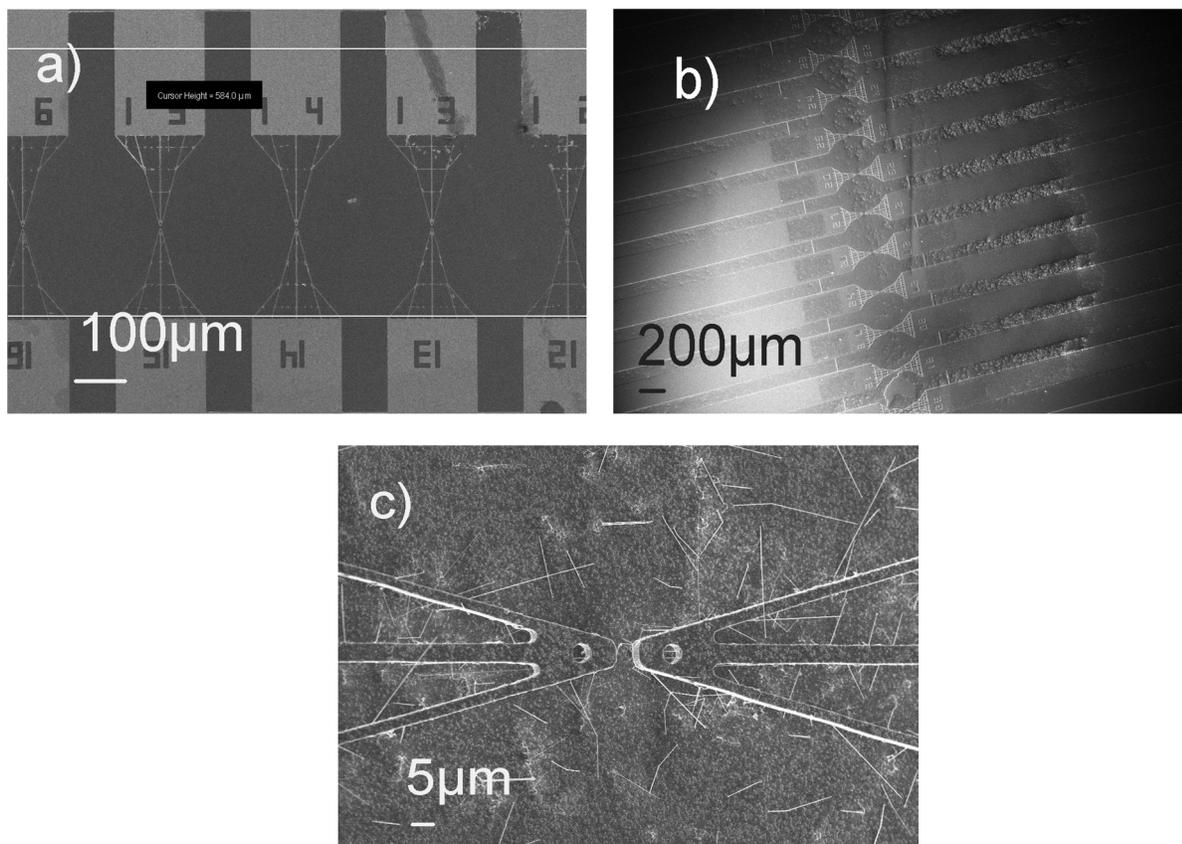


Abbildung 48: Überblick der 400 μm Unterätzungsstruktur in unterschiedlichen Phasen des Probenherstellungsprozesses. **a)** fertig prozessierte Struktur ohne Oxidummantelung. Die Messspitzen sind bereits im Zuge des abschließenden RIE-Ätzprozesses gebrochen **b)** Probe mit Oxidummantelung, welche sehr ungleichmäßig bzw. teilweise unvollständig erfolgte und negative Folgen für das Aufbringen des Katalysators mit sich bringt. **c)** Nahaufnahme, nach erfolgtem Wachstumsvorgang, welcher sich für eine Messung nicht eignen.

4.2 REM Messungen zur Dehnungsanalyse

Um die Dehnung des verspannten Si-NW zu bestimmen wurden REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Längenänderungen gemacht. Dazu wurde der Abstand L_0 der unverspannten, freiliegenden, also nicht im Spannungsmodul eingebauten, Probe als Nullpunkt-Referenz aufgenommen sowie REM-Aufnahmen der, im Modul verspannten Probe, mit den Längen L_w gemacht (siehe auch Abbildung 49 und 50). Die Durchbiegung w am Balkenende, welche über den 45° Keil dem Vorschub der Mikrometerschraube entspricht (Kapitel 3.1) wurde als Parameter herangezogen um den Spannungszustand zu charakterisieren.

Die Dehnung des Si-NW wurde dann bestimmt mit:

$$\varepsilon = \frac{L_w - L_0}{L_0} ,$$

wobei sich der Index 0 auf die Längen des unverspannten Nanowires, und der Index w auf, unter der Durchbiegung w , gedehnte, gemessene Längen bezieht.

4.2.1 Funktionsanalyse der 200 μ m Unterätzungsstruktur

Um die erreichbare Dehnung der 200 μ m-Unterätzungsstruktur zu überprüfen wurde, die Struktur verspannt und vermessen. Dazu wurden, wie am Beginn des Kapitels beschrieben, eine Nullpunkt-Referenzmessung (Abbildung 49a) gemacht und diese mit den Aufnahmen der verspannten Struktur (Abbildung 49b) verglichen.

Die erwartete höhere erreichbare Empfindlichkeit lässt sich dabei in den REM-Messungen (Abbildung 49) bestätigen und beträgt ca. 2,67% Dehnung bei einer Durchbiegung von $w=0.2\text{mm}$ was den theoretischen Voraussagen in Abbildung 27 (Kapitel 3.2) gut entspricht. Für einen effizienten Einsatz, wären allerdings noch Anstrengungen erforderlich die Wachstumseigenschaften, vor allem hinsichtlich der Kolloidaufbringung, zu verbessern. Durch die geringe Ausbeute an passend gewachsenen Si-NW war die 200 μ m Unterätzungsstruktur für die Ergebnisse dieser Arbeit zur Vermessung der Ramanspektren verspannter einzelner Si-NW leider nicht verwendbar.

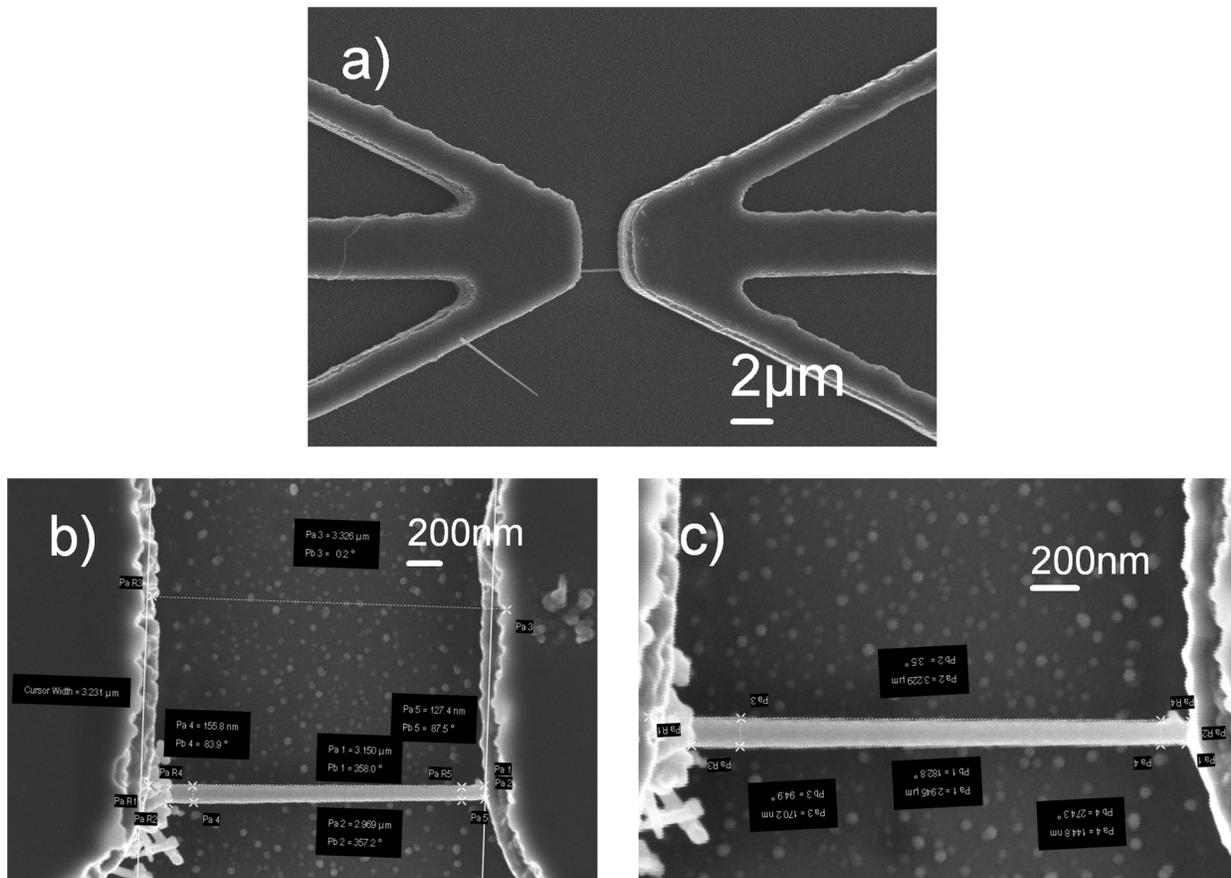


Abbildung 49: Messung der Längenänderung eines Si-NW durch Vergleich der REM-Aufnahmen der unverspannten Probe mit REM-Aufnahmen der verspannten Probe. **a)** Übersichtsbild eines Spitzenpaares mit Nanowire, aufgewachsen auf einer 200µm Struktur **b)** Vermessung der REM-Aufnahme einer unverspannten Probe. Vermessen wurden dabei der Querschnitt des Si-NW auf beiden Seiten, die Länge des Si-NW, welche für die Bestimmung der Längenänderung herangezogen wurde sowie die Abstände markanter Strukturformen um die Positionierung zu erleichtern **c)** verspannte Probe unter einer Durchbiegung von $w=0.2\text{mm}$.

4.2.2 Funktionsanalyse der 20µm Unterätzungsstruktur

In Abbildung 50a ist eine 20µm Unterätzungsstruktur mit epitaktisch gewachsenen Si-NW zu sehen bzw. dessen Nullpunkt-Referenzaufnahme (Abbildung 50b). Um das Verhalten der Struktur unter Verspannung mit den berechneten Werten aus Kapitel 3.2 zu vergleichen wurde aus den einzelnen Messpunkten, welche aus den REM-Aufnahmen entnommen werden konnten, eine Messgerade extrapoliert und der theoretischen Dehnungskurve gegenübergestellt.

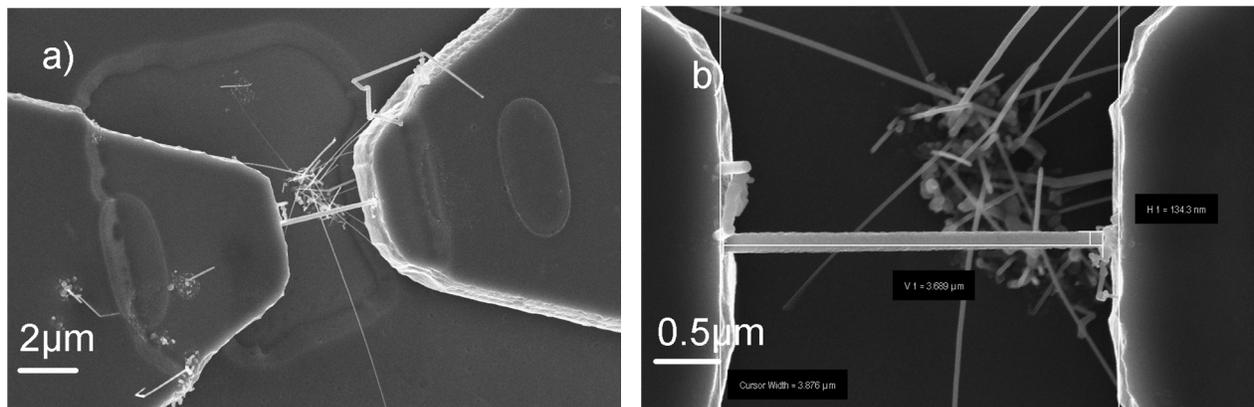


Abbildung 50: REM-Aufnahmen zur Längenänderung an einer 20µm Unterätzungsstruktur. **a)** Übersichtsbild der Spitzen mit epitaktisch gewachsenem Si-NW **b)** Nullpunkt-Referenzaufnahme des in a) zu sehenden Si-NW.

Abbildung 51 zeigt die Zusammenstellung mehrerer Messreihen des in Abbildung 50 zu sehenden Si-NW, wobei in einer Messreihe vom unverspannten Zustand ausgehend, die Durchbiegung sukzessive erhöht worden ist. Die Dehnung, berechnet durch die gemessenen Längen bzw. Längenänderungen ist aufgetragen über der Durchbiegung, wobei durch die einzelnen Messpunkte eine Messgerade extrapoliert wurde.

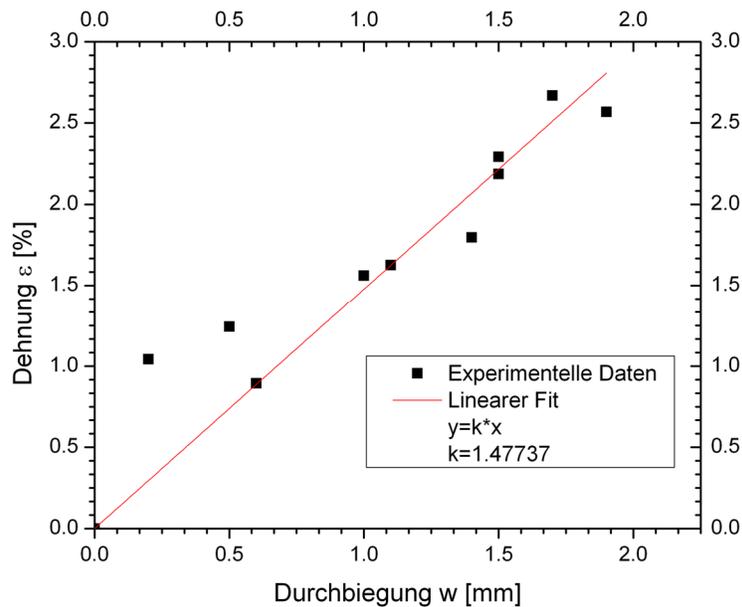


Abbildung 51:Lineare Approximation für die durch REM-Messungen bestimmten Dehnungsdaten in Abhängigkeit vom Spannungszustandes, gegeben durch die Durchbiegung am Balkenende.

Abbildung 52 zeigt die Gegenüberstellung mit den theoretisch berechneten Dehnungswerten für den Spitzenspalt der L_{II} -20 Struktur. Die Diskrepanz zwischen dem linearen Verhalten der gemessenen Werte und dem quadratischen Verhalten der berechneten Kurve könnte mit dem Einfluss der Klebschicht zwischen verbogener Stahlfeder und appliziertem Silizium-Plättchen erklärt werden.

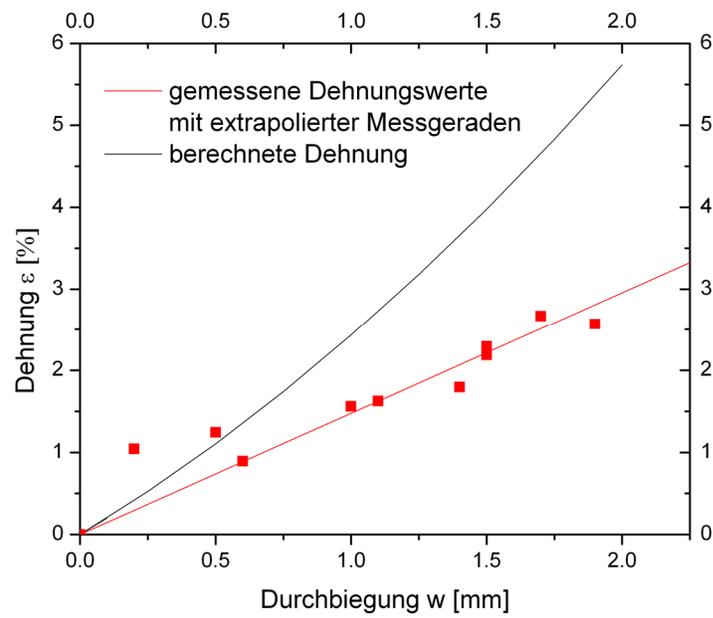


Abbildung 52: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Dehnungswerte für eine Probenstruktur mit L_u -20 μ m Unterätzung.

4.3 Ramanuntersuchungen an Silizium

Zur korrekten Einstellung aller Parameter und zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Anlage wurde vor jeder Messreihe, das Ramansignal einer unverspannten Si-Referenzprobe aufgenommen. Abbildung 53 zeigt ein solches Spektrum, aufgenommen mit einer Laserleistung von $236\mu\text{W}$. Die Ordinate ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] relativ zur Anregungsfrequenz aufgetragen und gespiegelt dargestellt, d.h. die Verschiebung ist nach rechts dargestellt. Absolut ist das inelastisch gestreute Stokesignal natürlich nach links, zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Zu erkennen ist das Maximum der Stokeslinie erster Ordnung bei $520,36\text{cm}^{-1}$ was gut mit den Werten der Literatur übereinstimmt ([37] und [43]). Ebenfalls zu erkennen ist der Peak der zweiten Ordnung bei ca. 980cm^{-1} welcher aber eine wesentlich geringere Intensität aufweist.

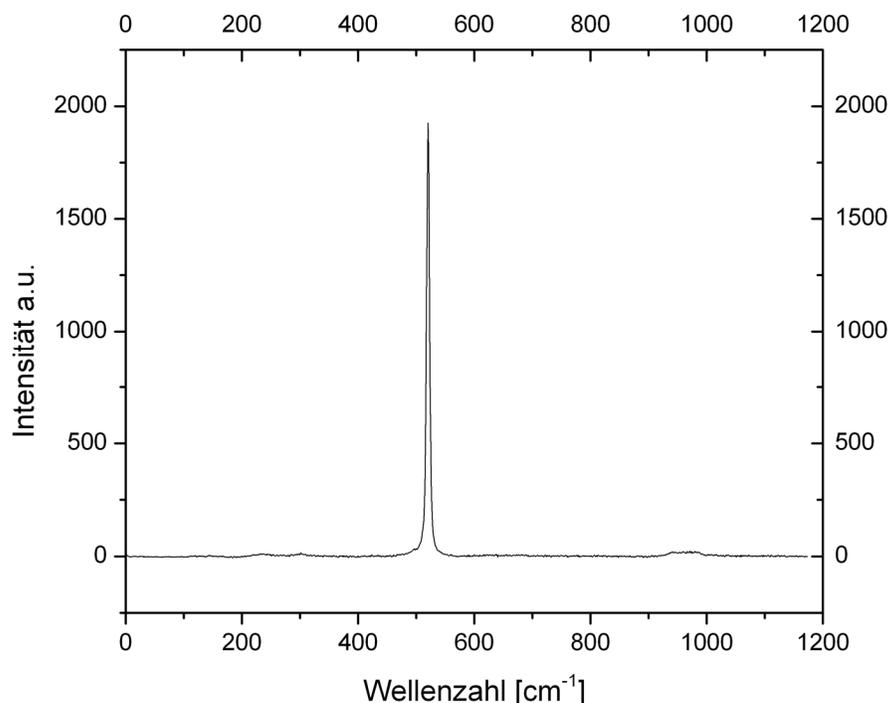


Abbildung 53: Ramanspektrum einer unverspannten Si-Bulk-Referenzprobe mit erster (520.3cm^{-1}) und zweiter Schwingungsmode (980cm^{-1}). Die Ordinate ist in absoluten Wellenzahlen relativ zur Anregungsfrequenz (gefilterter Rayleighpeak im Nullpunkt) aufgetragen. Die tatsächliche Verschiebung des inelastisch gestreuten Ramansignals erfolgt natürlich zu kleineren Wellenzahlen (wie in Kapitel 2.4 gezeigt).

In Abbildung 54 ist eine vergrößerte Darstellung der ersten Schwingungsmode zu sehen. In allen weiteren Graphen wird sich die Darstellung auf diesen Bereich beschränken da nur die Verschiebung des Peaks $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_w$ zwischen dem unverspannten Ramansignal ω_0 und dem Signal der verspannten Probe mit ω_w von Interesse ist. Der Index w steht hier für die Durchbiegung welche den Spannungszustand charakterisiert. Die zweite Schwingungsmode bei ca. 980cm^{-1} ist für Messungen an NW nur sehr schwer zugänglich da ihre Intensität aufgrund des Verhältnisses der Besetzungszahlen wesentlich geringer ist. In den Messungen an Si-NWs wird in dieser Arbeit eine Laserleistung von $40\mu\text{W}$ verwendet um ein Aufheizen des NW und damit eine Verfälschung der Messung zu verhindern. Dadurch ist das zu erhaltende Signal der zweiten Schwingungsmode praktisch nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden und kann daher nicht für eine Auswertung herangezogen werden.

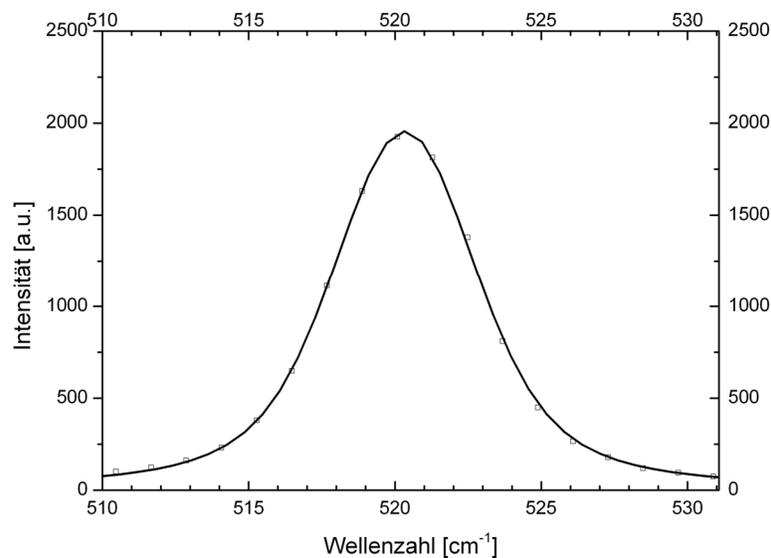


Abbildung 54: Vergrößerte Darstellung des Ramanpeaks erster Ordnung. Die weitere Darstellung beschränkt sich auf diesen Bereich da die Verschiebung der Peakposition unter Verspannung untersucht werden soll.

4.4 Kalibriermessungen verspannter Siliziumnanowires

Um einen Zusammenhang zwischen Dehnung und Ramanpeakshift zu erhalten, wurden Messreihen, ausgehend von einer Referenzmessung im unverspannten Zustand, durch sukzessive Steigerung der Durchbiegung w durchgeführt. Jeder Messpunkt ist einer Durchbiegung zugeordnet und enthält ein Ramanspektrum und ein REM-Bild der Probe vor und nach der Ramanmessung. Abbildung 55 zeigt die aufgenommenen Ramanspektren für verschiedene Werte der Durchbiegung w bzw. der aus den REM-Bildern gemessenen Spannung.

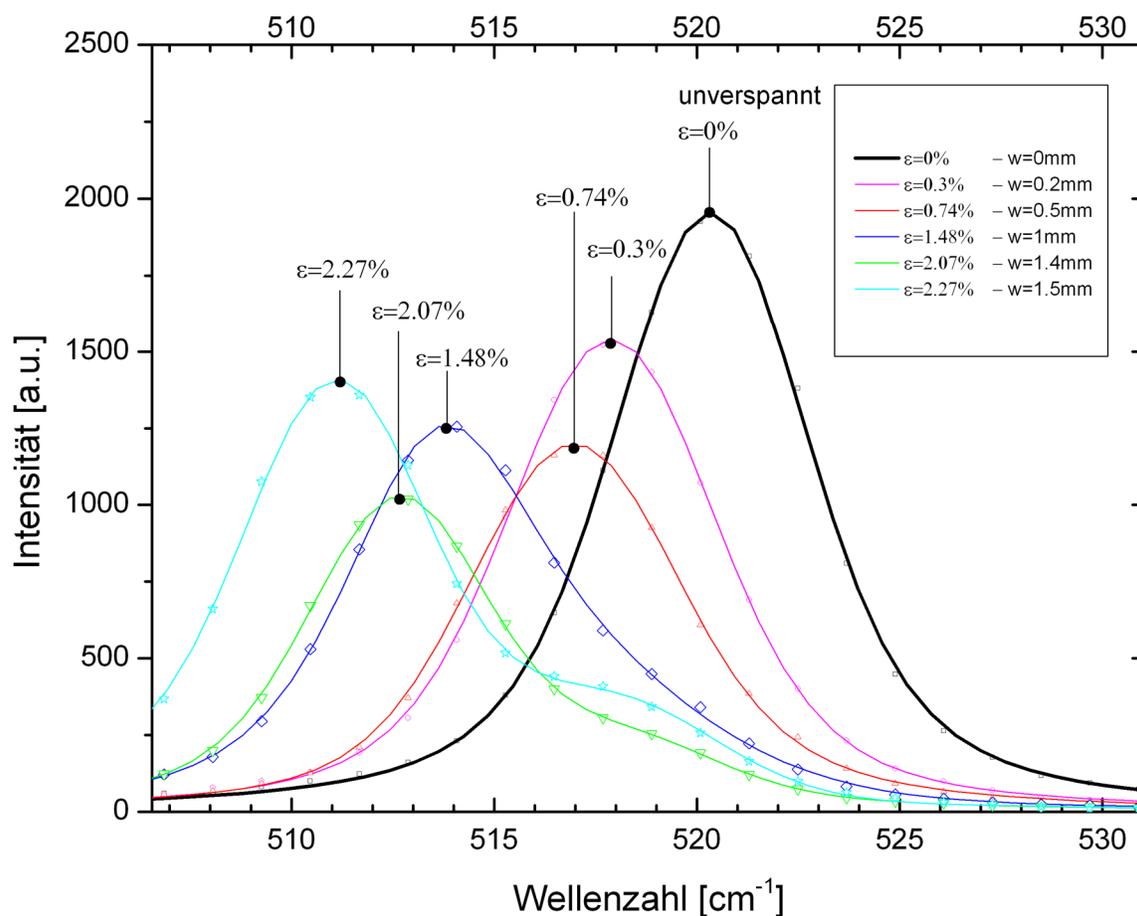


Abbildung 55: Raman-Messreihe eines verspannten Si-NW. Die gemessenen Kurven entsprechen unterschiedlichen Spannungszuständen. Deutlich zu erkennen ist der Shift des Ramanpeaks unter zunehmender Dehnung. Die unterschiedlichen Intensitäten der Kurven sind durch die extreme Empfindlichkeit der konfokalen Messanordnung bedingt und hier nicht von Belang.

Die in Abbildung 55 enthaltenen Ramanspektren zeigen eine deutliche Verschiebung der Peakpositionen wenn der Si-NW verspannt wird. Die offensichtliche Deformation der gemessenen Spektren, spätestens ab einer Dehnung von ca. 2%, wird in Kapitel 4.5 näher diskutiert.

Um nun einen Zusammenhang zwischen dem Ramanpeakshift und der Verspannung zu erhalten wurden die REM-Bilder zu den jeweiligen Ramanspektren ausgewertet und die Peakposition über der so erhaltenen Dehnung aufgetragen. Durch diese Messpunkte wurde dann mittels linearer Regression eine Gerade gelegt. In Abbildung 56 sind die Messpunkte und der dadurch erhaltene lineare Zusammenhang dargestellt. Das Resultat dieser Untersuchungen ist ein Peakshift von 3.78 Wellenzahlen bei einer Dehnung von einem Prozent.

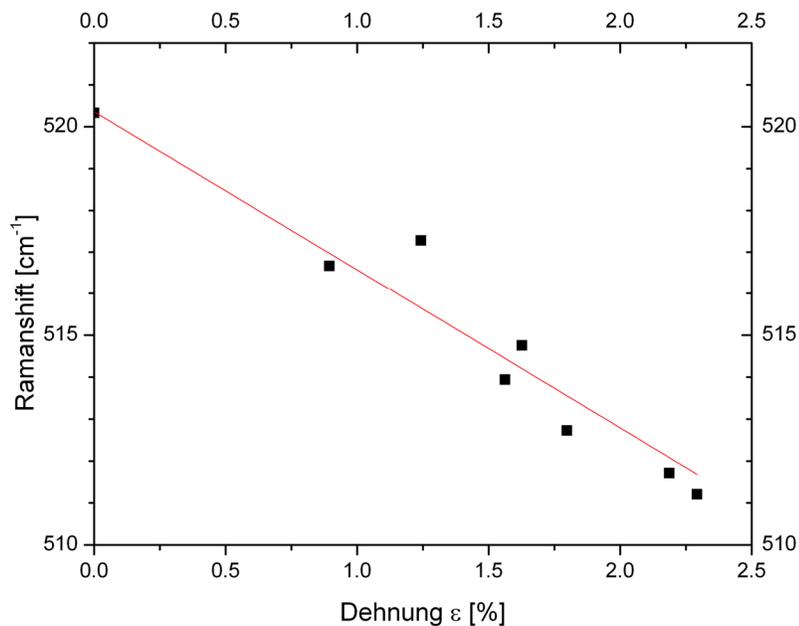


Abbildung 56: Lineare Regression von Ramanpeakshift und Dehnung eines Siliziumnanowires aus den gemessenen Ramanspektren und den aufgenommenen REM-Messungen.

Abbildung 57 zeigt die Werte der gemessenen Intensitätsmaxima für die in Abbildung 55 gezeigten Kurven über der Durchbiegung w . Die Parameter der Fit-Geraden sind der Abbildung zu entnehmen. Die Grafik ist primär für die praktische Arbeit mit dem Spannungsmodul von Interesse, da die Dehnung nur über zeitaufwändige REM-Messungen verfügbar ist, und damit nicht direkt zugänglich ist, somit erleichtert Abbildung 57 die praktische Arbeit mit dem, in dieser Arbeit verwendeten Spannungsmodul.

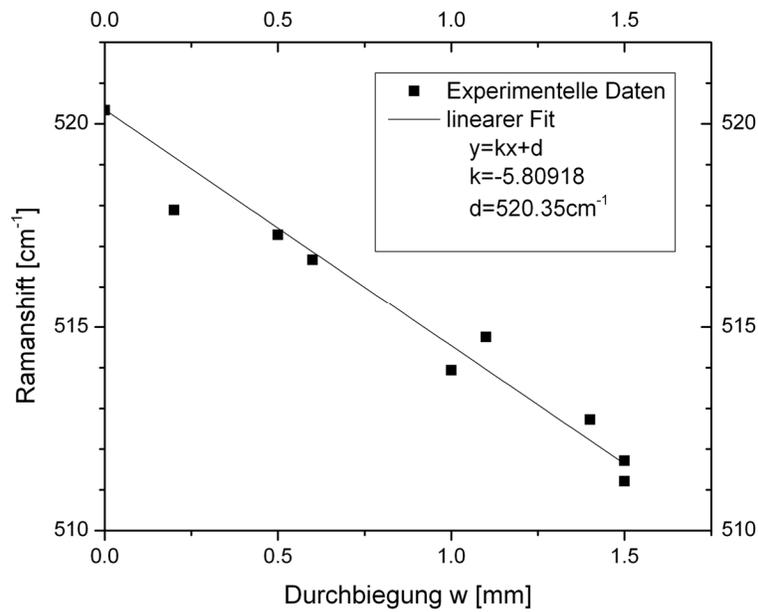


Abbildung 57: Lineare Regression für den gemessenen Ramanpeakshift bei vorgegebener Durchbiegung w .

4.5 Modenabhängigkeit des Silizium-Ramansignals unter Verspannung

In diesem Kapitel soll die gemessene Verbreiterung des Raman Peaks von Si-NW unter Verspannung diskutiert werden. Die in Abbildung 55 dargestellten Intensitätsverteilungen sind in Abbildung 58 auf einen gemeinsamen Ursprung verschoben und normiert auf das jeweilige Intensitätsmaximum dargestellt.

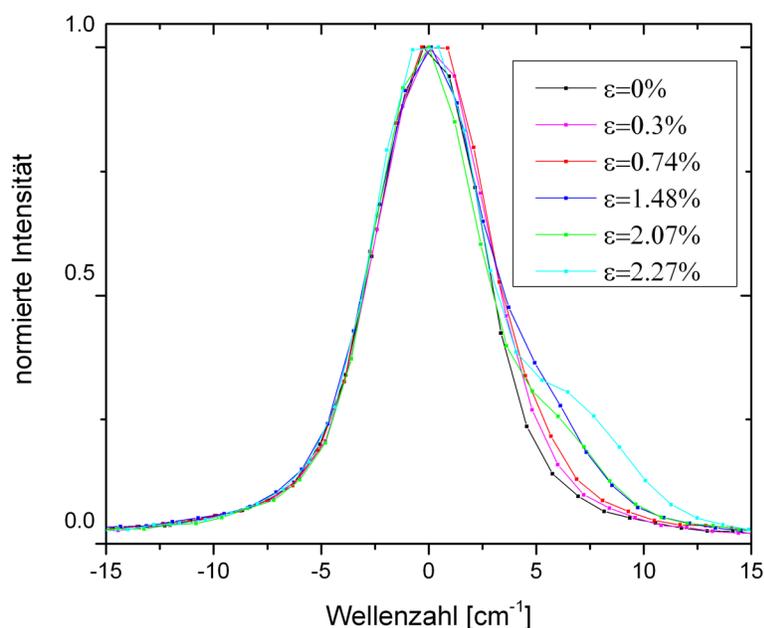


Abbildung 58: Deformation des Ramansignals unter zunehmender Spannung. Jeder Peak wurde auf 1 normiert und auf einen gemeinsamen Ursprung verschoben.

Mit zunehmender Spannung ist eine deutliche Deformation des Ramansignals zu erkennen. Es kommt zuerst zu einer Verbreiterung der gemessenen Kurve und ab einer Dehnung von 1.48% zur Ausbildung einer, deutlich erkennbaren Schulter. Die Abbildung 59 zeigt dieses Verhalten unter zunehmender Dehnung des Si-NW nochmals in vergrößerter Darstellung.

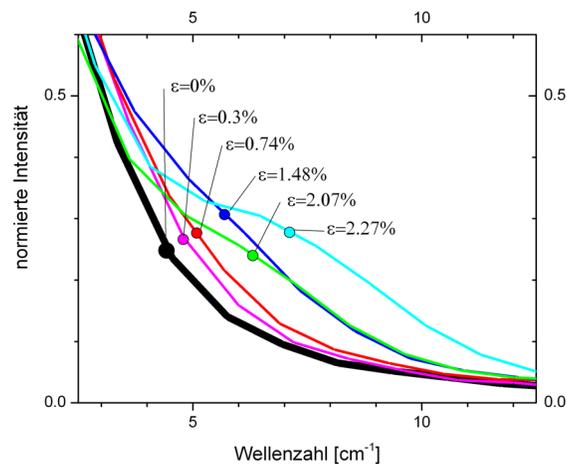


Abbildung 59: Ausbildung einer Schulter des Ramansignals bei zunehmender Dehnung des Si-NW welches durch die Aufhebung der Entartung der LO und TO-Moden verursacht wird.

Die Ursache dieser Verbreiterung ist die Aufhebung des dreifach entarteten Zustandes der optischen Moden am Γ -Punkt wie in Kapitel 2.4 gezeigt wurde [34], [38], [42]. Die Spannung im Si-NW bewirkt ein Aufsplitten des dreifach entarteten Einzelpeaks in einen Singulett-LO-Peak und einen Duplett-TO-Peak [38]. Diese Aufspaltung wird umso deutlicher je höher die Spannung ist.

Die Abbildung 60 zeigt die, zu den einzelnen Dehnungen zugehörigen, Ramanspektren. Es sind die aufgenommenen Intensitätsverteilungen zu sehen sowie die, aus diesen Kurven extrapolierten LO und TO Moden. Die LO-Mode wird dabei identifiziert durch die geringere Verschiebung zum Hauptmaximum der einhüllenden gemessenen Kurve bzw. durch die höhere Intensität [38]. Das Anpassen der Kurven erfolgte mit der Software Origin 8.5.1G unter der Annahme einer Voigt-Verteilung, welche die größten Übereinstimmungen mit der einhüllenden Intensitätsverteilung ergab.

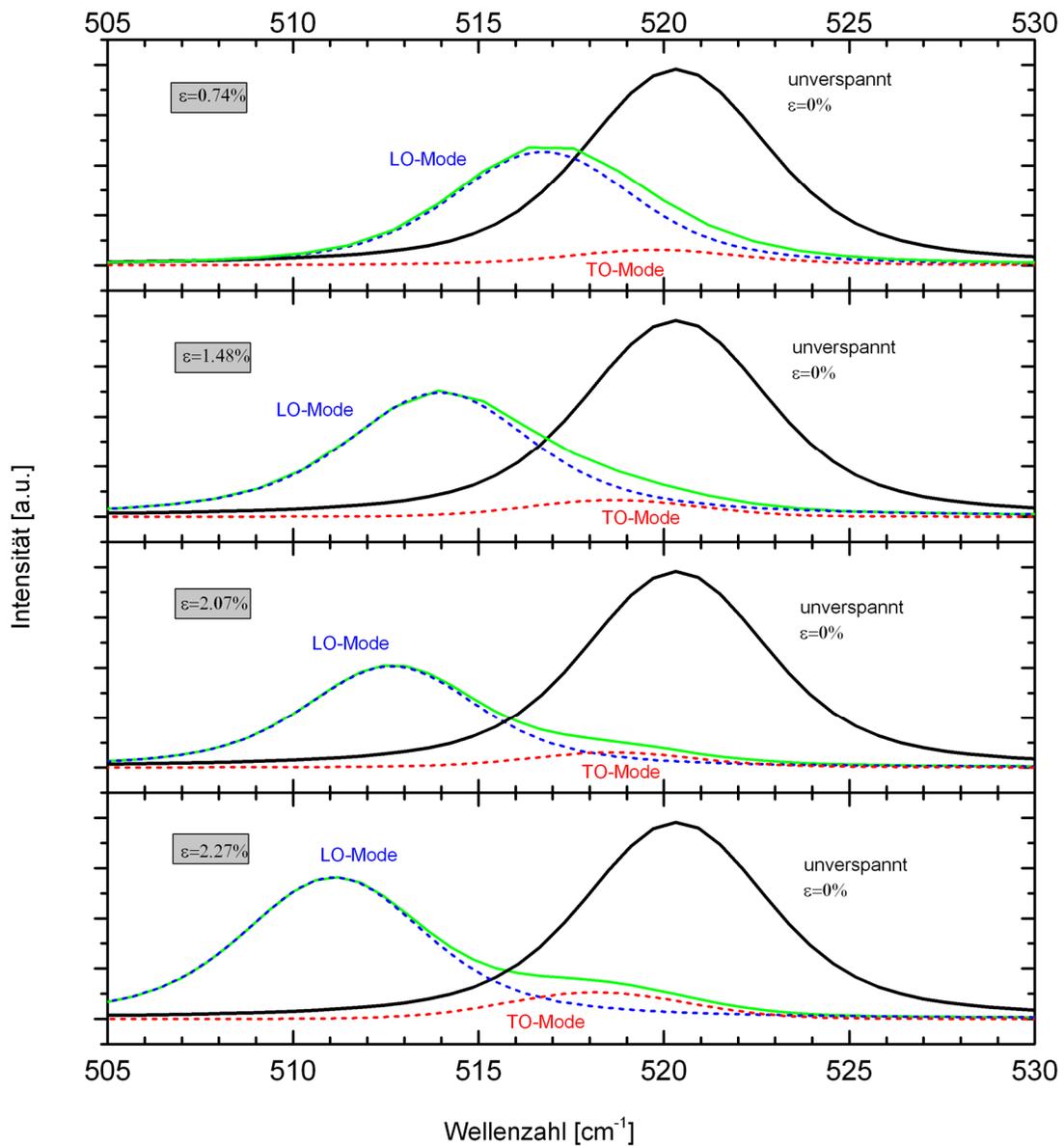


Abbildung 60: Einzelspektren der vermessenen Spannungszustände. Zu sehen sind die gemessenen Ramanintensitäten (durchgezogene grüne Linien) sowie die daraus ermittelten Fit-Kurven der LO- und TO-Moden (strichlierte blaue bzw. rote Linien) für verschiedene Dehnungen. Zum besseren Vergleich wurde das Signal des unverspannten Si-NW jeder Darstellung hinzugefügt.

Die Aufspaltung in einen separaten TO und LO Peak konnte erst ab einer Dehnung von ca. 0.74% beobachtet werden. Der Abstand zwischen dem LO- und dem TO-Peak wird dabei unter steigender Spannung immer größer. Abbildung 61 zeigt den Zusammenhang von Peakshift zu Dehnung für die, den LO und TO Peaks zugeordneten, berechneten Datenpunkte.

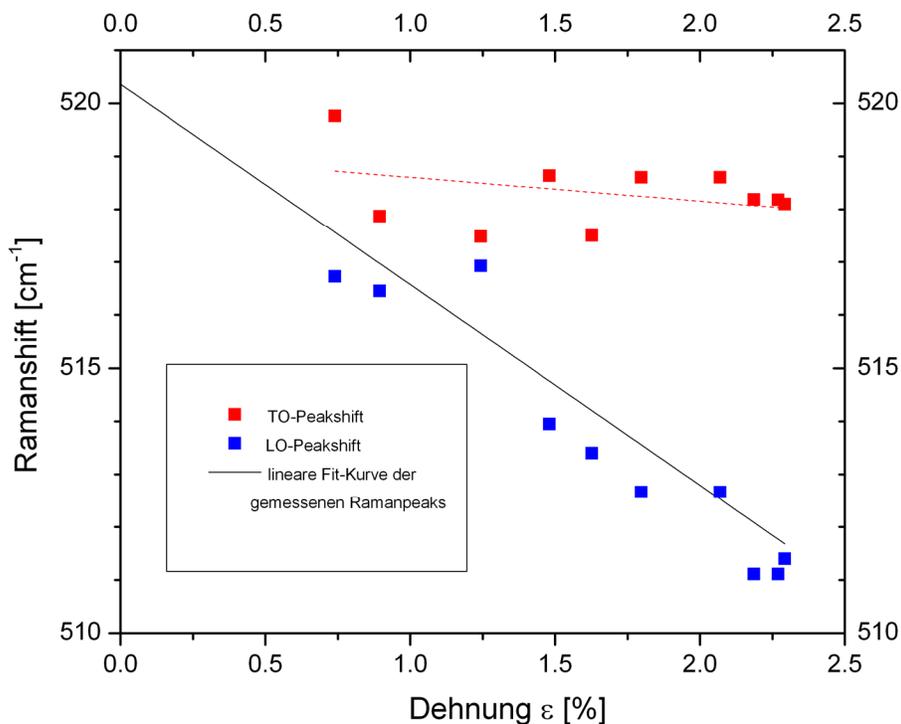


Abbildung 61: Zusammenhang zwischen Ramanpeakshift und Dehnung unter Berücksichtigung des LO und TO Splittings und Vergleich mit der linearen Fit-Kurve der gemessenen Ramanpeaks.

Das Verhalten der LO bzw. TO-Moden unter Verspannung unterscheidet sich dabei deutlich. Aus Abbildung 61 ist zu erkennen, dass die Verschiebung des LO-Peaks linear mit der Dehnung des Si-NW über den gesamten Messbereich zusammen hängt. Die TO-Mode spaltet sich unter beginnender Verspannung von der LO-Mode ab. Der Peakshift scheint dann aber auf niedrigem Niveau konstant zu bleiben oder jedenfalls wesentlich schwächer als bei der LO-Mode mit der Dehnung zu korrelieren. Zur eindeutigen Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Messungen, über den in dieser Arbeit untersuchten Dehnungsbereich erforderlich bzw. auch Untersuchungen mit zweiachsigen Spannungszuständen [38].

5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Konstruktion eines Spannungsmoduls sowie dem dazugehörigen Probedesign zur Charakterisierung der elektrischen und optischen Eigenschaften verspannter Si-NWs. Der Einfluss der Verspannung wurde nicht-Invasiv mittels Ramanspektroskopie an Si-NWs untersucht.

Im theoretischen Teil wird ein Überblick über den Halbleiter Silizium vermittelt und die Grundlagen des VLS-Prozesses vorgestellt mit dem die untersuchten NWs gewachsen wurden. Daraufhin wird das mechanische Konzept behandelt welches dem Spannungsmodul zugrunde liegt. Die Grundlagen zum Verständnis der Ramanspektroskopie bilden den Abschluss des Kapitels.

Der experimentelle Abschnitt geht ausführlich auf das verwendete Spannungsmodul und das Probedesign ein und erklärt deren Aufbau und Funktionsweise. Der gesamte Herstellungsprozess einer Probe wird beschrieben und das verwendete Set-up zur Vermessung mittels Ramanspektroskopie vorgestellt.

Im Kapitel Resultate und Diskussionen werden die durchgeführten Wachstumsversuche zur Synthetisierung einzelner Silizium Nanowires und den daran vorgenommenen Ramanmessungen behandelt. Mit einer Verdünnung der Au-Katalysatorlösung von 1:2 mit Isopropanol und einem Dielektrophorese-prozess von einer Dauer von 10sec bei einer Wechselspannung von 20V und einer überlagerten Gleichspannung von 3.5V konnte ein Wachstum von einzelnen Nanowires zwischen den dafür vorgesehenen Messspitzen erreicht werden. Die unterschiedlichen Ausführungen des Basisprobedesigns mit 200 μ m und 400 μ m Unterätzung werden weiters untersucht. Als Resultat ergibt sich, dass die Erwartungen bezüglich einer höheren erreichbaren Dehnung, nur eingeschränkt erfüllt werden können. Zwar kann gezeigt werden dass sich die tatsächlichen Dehnungswerte der 200 μ m Struktur entsprechend den Vorhersagen verhalten, allerdings nicht über den relevanten Wert von 2.5% Dehnung hinaus. Weitere Anstrengungen, diese Struktur zu optimieren sollten allerdings zu einem positiven Resultat führen. Die 400 μ m Unterätzungsstruktur weist, teilweise starke, Mängel auf was ihre mechanische Stabilität als auch ihre erzielbare Ausbeute an geeignet gewachsenen Nanowires betrifft.

Die Ramanmessungen welche mit der 20µm Unterätzungsstruktur durchgeführt wurden zeigten eine Verschiebung des Ramansignals von bis zu 9cm^{-1} Wellenzahlen bei einer Dehnung von 2.27%. In einer Eichmessungsreihe konnte ein linearer Zusammenhang ermittelt werden mit einer Verschiebung von 3.78cm^{-1} Wellenzahlen pro Prozent Dehnung. Im Rahmen dieser Messungen konnte ebenfalls eine Verbreiterung des Ramansignals unter zunehmender mechanischer Zugspannung des Silizium-Nanowires festgestellt werden. Diese Verbreiterung wird als Aufhebung des dreifach degenerierten Ramansignals interpretiert. Der, im unverspannten Zustand, einfache Ramanpeak spaltet sich unter Verspannung in eine zweifach degenerierte transversale Mode und in eine longitudinale Mode auf. Dieses Erklärungsmodell deckt sich gut mit aktuell veröffentlichten Ergebnissen in der Literatur [38] [35].

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, p. 65 (8), 1965.
- [2] R. H. Dennard, F. H. Gainsslen, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc, "Design of ion-implanted MOSFETs with very small physical Dimensions," *IEEE Journal of Solid State Circuits*, no. 9, pp. 256-268, 1974.
- [3] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon," *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 1053-1064, 1965.
- [4] P. Yang et al., "Semiconductor Nanowires: What's Next?," *Nano Lett.*, pp. 1529–1536, 10 (5), 2010.
- [5] R. Yan, D. Gargas and P. Yang, "Nanowire Photonics," *Nature Photonics*, pp. 569, 3, 2009.
- [6] A. I. Hochbaum, "Semiconductor Nanowires for Energy Conversion," *Chem. Rev.*, 2010, 110, 527.
- [7] R. N. Sajjad and K. Alam, "Electronic properties of a strained silicon nanowire," *J. Appl. Phys.* 105, 044307 (2009).
- [8] P. R. Chidambaram et al., "Fundamentals of Silicon Material Properties for Successful Exploitation of Strain Engineering in Modern CMOS Manufacturing," vol. IEEE Trans. Electron Devices 2006, 53, 944.
- [9] M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile and P. Ferret, "Size Effects in Mechanical Deformation and Fracture of Cantilevered Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, 2009, 9 (2), 525-529.
- [10] R. He and P. Yang, "Giant piezoresistance effect in silicon nanowires," *Nat. Nanotech.*, 2006, 1, 42-46.

- [11] A. Lugstein et al., "Anomalous Piezoresistance Effect in Ultrastrained Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, 10, 3204-3208, 2010.
- [12] H. Ibach und H. Lüth, "Festkörperphysik," 7. Auflage, Springer Verlag, 2008. ISBN 978-3-540-85794-5.
- [13] W. Demtröder, "Experimentalphysik 3," 3 Auflage, Springer Verlag, 2005. ISBN-3540214739.
- [14] S. Hunklinger, "Festkörperphysik," 2 Auflage, Oldenbourg Verlag, 2009. ISBN 978-3-486-59045-6.
- [15] U. Hilleringmann, "Silizium-Halbleitertechnologie," 5 Auflage, GWV Fachverlag GmbH, 2008. ISBN 978-3-8351-0245-3.
- [16] R. Hull (Ed), "properties of Crystalline Silicon," INSPEC London, 1999. ISBN-0852969333.
- [17] K. Brunner, G. Abstreiter, B. O. Kolbesen and H. W. Meul, "Strain at Si-SiO₂ Interfaces studied by Micro-Raman Spectroscopy," *Appl. Surf.Sci.*, 1989, 39 ,116.
- [18] G. Hilscher, *Vorlesungsskript: Festkörperphysik für techn. Physiker I*. Wien, 2004.
- [19] C. Schönenberger, *Vorlesungsskript: Physik der kondensierten Materie I&II*. Basel, 1998.
- [20] M. L. Cohen J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure of Silicon*. Phys.Rev. B, 10 (1974).
- [21] V. Schmidt, *Dissertation - Silicon Nanowires: Synthesis, Fundamental Issues, and a First Device*. Halle an der Saale, Mai 2006.
- [22] N. Wang, Y.Cai and R.Q. Zhang, *Growth of Nanowires*. Materials Science and Engineering R, 60, 1-51, 2008.
- [23] P. Bunzel, *Dissertation-Phasengleichgewicht in nanoskaligen binären Legierungspartikeln*. Universität des Saarlandes, 2004.
- [24] B. Cooper, B.Krishnamachari, J.McLean, *Gibbs-Thomson formula for small island sizes: Corrections for high vapor densities*. Phys. Rev. B 54 (12), 1996.
- [25] N. N. Sheftal E. I. Givargizov, *Morphology of silicon whiskers grown by the VLS-technique*.

- J.Cryst. Growth, 9.326-329, 1971.
- [26] P. Selke B. Assmann, *Technische Mechanik 2*. München, 2009. ISBN 978-3-486-58791-3.
- [27] H. Troger, A. Steindl, *Vorlesungsskript: Mechanik für technische Physiker*. Wien, 2003.
- [28] L. Bergmann, C. Schaefer, *Festkörper - Lehrbuch der Experimentalphysik*. Band 6 - 2.Auflage, Walter de Gruyter, 2005. ISBN 978-3-11-019815-7.
- [29] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*. 3 Auflage, Springer Verlag, 2008, ISBN 978-3-540-74789-5.
- [30] C. V. Raman, K.S. Krishnan, *A New Radiation*. Indian J. of Physics 2, 387 (1928).
- [31] G. Turell, J. Corset (Eds.), *Raman Microscopy - Developments and Applications*. Elsevier, 1996. ISBN 0-12-189690-0.
- [32] W. Demtröder, *Molekülphysik –theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenburg Verlag München Wien, 2003, ISBN 3486249746.
- [33] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*. 5 Auflage, Springer Berlin, 2007. ISBN 9783540337928.
- [34] E. Anastassakis, *Selection rules of Raman scattering by optical phonons in strained cubic crystals*. J. Appl. Phys. 82, 1582 (1997).
- [35] R. Ossikovski, *Determining the stress tensor in strained semiconductor structures by using polarized micro-Raman spectroscopy in obliquebackscattering configuration*. J. Appl. Phys. 103, 093525 (2008).
- [36] P. Giannozzi et al., *Ab Initio calculation of Phonon Dispersions in Semiconductors*. Phys. Rev. B 43, 7231, 1991.
- [37] J. H. Parker et al., *Raman Scattering by Silicon and Germanium*. Phys. Rev. 155, 3, p712-714, 1967.
- [38] A. Tarun et al., *Mapping the "Forbidden" Transverse-Optical Phonon in Single Strained Silicon (100) Nanowires*. Nano. Lett., 11 (11), 4780-4788, 2011.

- [39] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*. 2. Auflage, Teubner Studienbücher, 1999, ISBN 3519101491.
- [40] <http://www.halbleiter.org/nasschemie/nassaetzen/> (Stand Nov.2011).
- [41] Yiyang Wu et. al., *Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires*. Nano.Lett., 2 (2), 83-86, 2002.
- [42] Hauer Gerald, *Diplomarbeit: Synthesis, Doping and Charakterization of Silicon Nanowires.*: Wien, 2008.
- [43] H. Richter et al. , *The one Phonon Raman Spectrum in microcrystalline silicon*. Solid State Commun., 39, 625, 1981.
- [44] I. Zardo et. al., *Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende GaAs nanowires: Polarization dependence, selection rules, and strain effects*. Phys.Rev. B 80, 245324, 2009.