



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Oberflächendotierung von Si-Nanodrähten durch selektive Modifikation von Oberflächenzuständen

Ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom – Ingenieurs

unter der Leitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein

Institut für Festkörperelektronik

und

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner

Institut für Festkörperphysik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Physik

von

Schmid Florian

Mat. Nr. 0026154

Aichbergsiedlung 1

4775 Taufkirchen

Wien, August 2015

Betreuer:

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein

.....

Unterschrift des Betreuers

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, August 2015

.....
Florian Schmid

Kurzfassung

In den letzten 50 Jahren wurden im Bereich der Halbleiterentwicklung große Anstrengungen unternommen, um sowohl die Miniaturisierung und Leistungsfähigkeit weiter voranzutreiben, als auch den Stromverbrauch und die Herstellungskosten zu senken. Bislang folgte die Entwicklung weitestgehend dem sogenannten Moor'schen Gesetz, welches besagt, dass sich die Komplexität integrierter Schaltkreise regelmäßig verdoppelt¹. Um mit dieser Gesetzmäßigkeit Schritt zu halten, ist es notwendig, ständig neue Materialien und Fertigungstechniken einzuführen.

Niedrigdimensionale Bauteile mit 2D Graphenschichten oder quasieindimensionale Nanodrähte als Basismaterialien nehmen in der Forschung einen zunehmend höheren Stellenwert ein. Verfahren zur Modifikation der Leitungseigenschaften durch gezielte Veränderung der Mobilität und Ladungsträgerkonzentration dieser Bauteile an die jeweiligen Anforderungen spielen dabei für die Anwendung eine wichtige Rolle.

Diese Diplomarbeit behandelt die Herstellung, Untersuchung und elektrische Charakterisierung von Si-Nanodrähten, deren Oberflächenpotential durch selektives Aufbringen adsorbierter Atome und Moleküle variiert wird. Es wird dabei der Einfluss des Verfahrens der Oberflächendotierung auf die Leitfähigkeit der Si-Nanodrähte untersucht.

Nach einer kurzen Einleitung folgt ein Abschnitt, welcher die theoretischen Grundlagen behandelt. Beschrieben wird das in dieser Arbeit verwendete Vapor-Liquid-Solid (VLS) Verfahren für die Herstellung der Nanodrähte mittels Low-Pressure-Chemical-Vapor-Deposition (LP-CVD). Ein weiteres Kapitel befasst sich mit der Herstellung eines Bauteils, das die Effekte der Oberflächendotierung ausnützt, um ein Gleichrichtungsfunktion eines durch das Bauteil geführten Stroms zu erreichen. Den Abschluss dieses Teils bildet die Charakterisierung der unterschiedlich behandelten Si-Nanodrähte.

Der experimentelle Teil behandelt die Präparation der Substrate für das Wachstum, das Aufbringen der Katalysatoren, diverse Zwischenbehandlungsschritte und die Herstellung der Si-Nanodrahtproben.

Anschließend werden die elektrische Kontaktierung der Nanodrähte mittels Elektronenstrahl-lithographie und das Aufbringen von Ätzfenstern zur selektiven Oberflächenbehandlung besprochen.

Ein weiterer Punkt ist die elektrische Vermessung und Charakterisierung der Nanostrukturen und deren Oberflächenzustände, der Vergleich mit einem simulierten Bauteil und die Analyse des elektrischen Verhaltens des Nanodrahts.

Nach einer kurzen Zusammenfassung wird noch ein Ausblick auf weitere mit diesem Themenbereich verknüpfte Forschungsfelder gegeben.

Abstract

Over the past 50 years, great efforts have been undertaken in the field of semiconductor development in order to advance both the miniaturization and performance, as well as to reduce power consumption and manufacturing costs. So far, the development followed largely the so-called Moore's Law, which states that the complexity of integrated circuits doubles regularly¹. In order to satisfy this development, it is necessary to constantly introduce new materials and manufacturing techniques.

Low-dimensional building blocks such as 2D graphene layers or quasi onedimensional nanowires take an increasingly higher profile in research maintain. A method of modifying conduction properties to adapt the mobility and charge carriers concentration of such building blocks to the respective requirements play an important role.

This thesis (diploma) treats the production, investigation and electrical characterization of Si-nanowires, which surface-potential is modified by selective deposition of several atoms and molecules. It is investigated on the conductivity of the silicon nanowires, the influence of the method of surface transfer doping.

After a short introduction a section follows, which treats the theoretical bases. In this work used Vapor-Liquid-Solid (VLS) procedure for nanowire-growth is described by means of Low Pressure Chemical vapor deposition (LP-CVD). A further chapter is concerned with the production of a device, which takes advantage of the effects of surface doping to achieve a rectification function of an electrical current running through this device. The description of the electrical characterization forms by means of electrical characterization of differently treated nanowires.

The experimental part treats the preceding preparation of the sample carriers for the growth-procedure, the different kinds of deposition of catalysts, various intermediate treatment steps and the production of the Si-nanowire-diode.

Subsequently, the preparation and the applying of contacts on the nanowires via Electron-Beam-Lithography are discussed.

A further point is the following measurement and electrical characterization of the nanostructures and the comparison with a simulated model of the device and the illustration of electrical proportion inside the nanowire.

After a short summary still another view is given on further possibilities for operating fields within this research range.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die es mir ermöglicht haben, diese Diplomarbeit zu verfassen.

Zu Allererst bei meinen beiden universitären Betreuern, Dr. Alois Lugstein und Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner für die Hilfestellung und Anregungen beim Verfassen dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch meinen vielen Arbeitskollegen und Freunden in der Arbeitsgruppe von Prof. Bertagnolli für die vielfältigen Diskussionen bei experimentellen und theoretischen Fragestellungen, die im Laufe der Arbeit angefallen sind.

Dem Institut für Festkörperelektronik und dem ZMNS mit seinen Mitarbeitern sei gedankt, die mir eine hochwertige Infrastruktur und Arbeitsumgebung für zahlreiche interessante Versuche geboten haben und so die vorliegende Arbeit ermöglicht haben.

Ein spezieller Dank ergeht an meine Eltern Angela und Franz, für die familiäre und finanzielle Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit, für die Geduld und den guten Zuspruch.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	2
2.1	Der Halbleiter Silizium.....	2
2.2	Vapor-Liquid-Solid Wachstum von Si-Nanodrähten	4
2.3	Metall-Halbleiterkontakt.....	7
2.3.1	Metall-Halbleiterübergang ohne externes Potential	9
2.3.2	Metall-Halbleiterübergang mit externem Potential	10
2.4	Der p-n-Übergang im Halbleiter.....	13
2.4.1	Der p-n-Übergang im thermischen Gleichgewicht.....	13
2.4.2	Der p-n-Übergang mit externem Potential	14
2.5	Oberflächenzustände an Halbleiteroberflächen.....	15
2.5.1	Elektrische Eigenschaften von Halbleiteroberfläche	16
2.6	Ladungstransport in Halbleitern	19
2.7	Modifikation von Oberflächenzuständen	21
2.7.1	Oberflächenmodifikation von Si durch HF	22
2.7.2	Oberflächenmodifikation von Si durch Vakuum	24
2.7.3	Oberflächenmodifikation von Si durch H ₂ O	25
2.7.4	Oberflächenmodifikation von Si durch Halogene	26
2.7.5	Oberflächenmodifikation von Si mit PFOTS	27
2.8	Elektrische Modellierung kontaktierter Nanodrähte.....	28
2.9	Elektronenstrahlolithographie	31
2.10	Elektrische Widerstandsmessung bei Nanodrähten	32
3	Experimenteller Teil	34
3.1	Konstruktion der Vakuumkammer.....	34
3.1.1	Probenhalter	37
3.2	Probenpräparation für die VLS-Synthese.....	38
3.2.1	Entfernung organischer Verunreinigungen.....	39
3.2.2	Entfernung der nativen Oxidschicht.....	39
3.2.3	Aufbringen des Katalysators für die VLS-Synthese	39
3.3	Nanodrahtwachstum mittels LP-CVD.....	40

3.3.1	Aufbau des LP-CVD WachstumsOfens	41
3.3.1	Nanodrahtwachstum im VLS-Verfahren	43
3.4	Elektrische Kontaktierung von Nanodrähten	44
3.4.1	Probenpräparation vor der elektrischen Kontaktierung	45
3.4.2	Belichtung der elektrischen Kontakte	46
3.4.3	Entwicklung, Beschichtung, Lift-Off	48
3.4.4	Materialwahl der Kontakte	50
3.5	Messstruktur der Si-Nanodrähte	51
3.6	Messstruktur für partiell behandelte Si-Nanodrähte	52
3.7	Oberflächenbehandlung von Si-Nanodrähten	54
3.7.1	Oberflächenbehandlung an Atmosphäre	54
3.7.2	Oberflächenbehandlung in der Messkammer	55
3.8	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	56
3.8.1	Messungen am Spitzenmessplatz	56
3.8.2	Messungen in der Vakuumkammer	57
4	Resultate und Diskussion	58
4.1	Oberflächenbehandlung des gesamten Si-Nanodrahts	58
4.1.1	HF-Behandlung der Si-Nanodrahtoberfläche	59
4.1.2	Oxidation der Si-Nanodrahtoberfläche	63
4.1.1	PFOTS-Beschichtung der Si-Nanodrähte	66
4.2	Si-Nanodrähte mit partieller Maskierung	68
4.2.1	Partielle HF-Behandlung der Si-Nanodrahtoberfläche	68
4.2.2	Si-Oberflächenbehandlung durch gasförmige Substanzen	72
5	Zusammenfassung und Ausblick	80
6	Abkürzungsverzeichnis	82
7	Literaturverzeichnis	84

1 Einleitung

Siliziumnanodrähte stellen seit mehreren Jahrzehnten einen wichtigen Themenbereich in der Halbleiterforschung und Entwicklung dar. Durch die zunehmende Miniaturisierung in allen Anwendungsbereichen stößt man mit klassischen Methoden der Herstellung von Nanostrukturen mit Maskenbelichtungsverfahren aufgrund der Beugungseffekte elektromagnetischer Strahlung zunehmend an physikalische Grenzen.

Alternative Fertigungsverfahren von Nanodrahtstrukturen mit „bottom-up“-Verfahren, welche nicht auf Belichtungsverfahren basieren, unterliegen dieser grundlegenden physikalischen Beschränkung nicht. Die Methoden reichen dabei von Molekülstrahlepitaxie², Laserablation³, chemischer Gasphasenabscheidung⁴, katalytischem Ätzen⁵ über Wachstum aus flüssigen Medien⁶ bis hin zu thermische Ausheilungsverfahren von Kristalldefekten⁷. Die verwendeten Prozeduren unterscheiden sich stark in der Komplexität der Durchführung, dem Materialaufwand und der Skalierbarkeit.

Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses haben Nanodrähte eine hohe Sensibilität für Oberflächenmodifikationen und eignen sich deshalb auch hervorragend für Sensoranwendungen.

Die gezielte Dotierung von VLS-gewachsenen Nanodrahten stellt dabei eine große Herausforderung dar. Die in der Halbleiterindustrie verwendeten gängigen Verfahren zur Dotierung von Halbleiternanodrähten sind sehr aufwendig. Die InSitu-Dotierung beim Wachstum oder in einem separaten Arbeitsschritt sind nicht mit hinreichend guter Genauigkeit durchführbar⁸. Diese Arbeit sollte die Frage klären, ob das Verfahren der Oberflächendotierung - auch „surface transfer doping“ genannt - durch Modifikation der Oberflächenzustände und die damit einhergehenden Ladungsverschiebungen an der Nanodrahtoberfläche als alternatives Dotierverfahren für Nanodrähte geeignet sind.

Die Herstellung und Untersuchung eines elektrischen Bauteils, basierend auf einem Si-Nanodraht, welches seine Funktion durch die besagten Oberflächenmodifikationen erhält, ist Ziel dieser Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Grundlagen der Herstellung von Siliziumnanodrähten, den in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden und den dazugehörigen physikalischen Modellen gegeben.

Der erste Abschnitt behandelt die grundlegende physikalisch-chemische Beschaffenheit des Halbleiters Silizium. Es folgt ein kurzer Überblick über die elektrischen Eigenschaften mit dem Schwerpunkt auf Oberflächenzustände und Grenzflächen zu Kontaktmaterialien. Dabei wird besonders auf die verschiedensten elektrischen Eigenschaften solcher Grenzflächen eingegangen. Des Weiteren werden die Grundlagen der Herstellung von Nanodrähten behandelt, ein Verfahren zur elektrischen Kontaktierung und Maskierung – die Elektronenstrahlolithographie – verschiedene Methoden zur Oberflächenmodifikation und schließlich die Prinzipien zur elektrischen Charakterisierung der Nanodrähte erklärt.

2.1 Der Halbleiter Silizium

Der Ursprung des Namens Silizium, manchmal auch Silicium, stammt vom lateinischen „silex“ und bedeutet in etwa Fels oder Kieselstein. Die erste Erwähnung taucht 1787 in einem Werk von Antoine Lavoisier⁹ auf, allerdings unter der falschen Annahme, dass es sich dabei um ein Oxid eines Metalls handle. Im Jahre 1808 bekommt es nach weiteren Untersuchungen von Humphry Davy – ebenfalls noch unter der Annahme es sei metallisch – die Endung „-ium“ zugesprochen. 1811 gelang erstmals durch Joseph Louis Gay-Lussac und Louis Jacques Thénard die Herstellung von stark verunreinigtem amorphen Silizium, allerdings erkannten die beiden Chemiker wiederum noch nicht, dass es sich dabei um ein eigenständiges chemisches Element handelte¹⁰. Diese Entdeckung blieb schließlich Jöns Jacob Berzelius im Jahre 1823 vorbehalten, der somit auch als der Entdecker des chemischen Elements Silizium gilt¹¹.

Kristallines Silizium wurde 31 Jahre später von Henri Étienne Sainte-Claire Deville durch Elektrolyse hergestellt. Dabei handelte es sich um eine Allotropie, einem Gemisch aus kristallinem und amorphem Silizium¹².

Silizium ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 14, der Abkürzung Si und steht in der 4. Hauptgruppe. Es besitzt 4 Valenzelektronen und kristallisiert in der sogenannten Diamantstruktur, welche in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist.

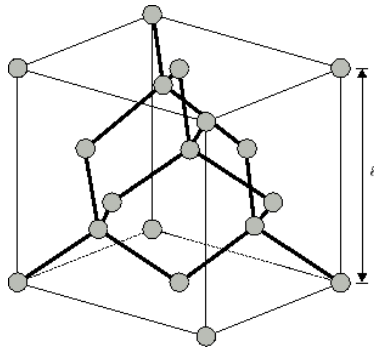


Abbildung 1: Kristallographische Einheitszelle der Diamantstruktur¹³

Die Bandstruktur von Silizium in Abbildung 2 zeigt auf, dass es ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,107 eV bei Raumtemperatur ist. Dies bedeutet, dass für eine strahlende Rekombination von Löchern und Elektronen ein Phonon vonnöten ist. Dabei muss ein zusätzlicher passender Quasiimpuls k bei dem Übergang beteiligt sein, wobei das Phonon dabei entweder erzeugt oder vernichtet wird. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses und damit die effektive Emission von Licht aus Silizium deutlich vermindert.

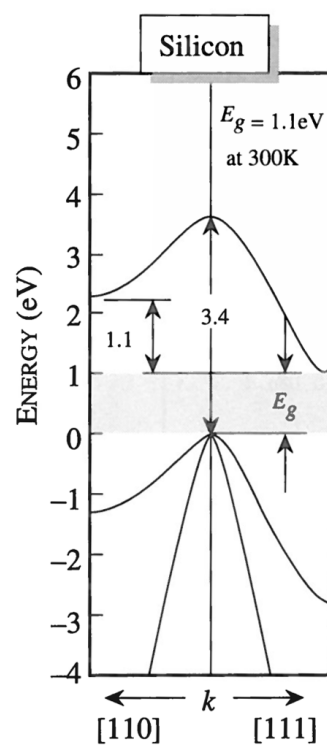


Abbildung 2: Bandstruktur von Silizium¹⁴

Intrinsisches Silizium ist mit einem spezifischen Widerstand von $3 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$ bei Raumtemperatur lediglich ein sehr schlechter elektrischer Leiter¹⁵. Durch Dotierung und/oder Manipulation der Oberflächenzustände lassen sich die Leitungseigenschaften eines Si-Nanodrahts, dessen Oberflächeneffekte gegenüber den Volumeneffekten dominieren, stark beeinflussen. Auf letzteres Verfahren wird in Abschnitt 2.5 detailliert eingegangen. Dabei wird die Bandstruktur des Siliziums nicht in der kompletten reduzierten Zonendarstellung, sondern ein stark vereinfachtes Modell verwendet. Abbildung 3 zeigt dieses vereinfachte Modell anhand des Vergleichs zwischen den drei grundsätzlich unterschiedenen Materialtypen Metall, Halbleiter und Isolator.

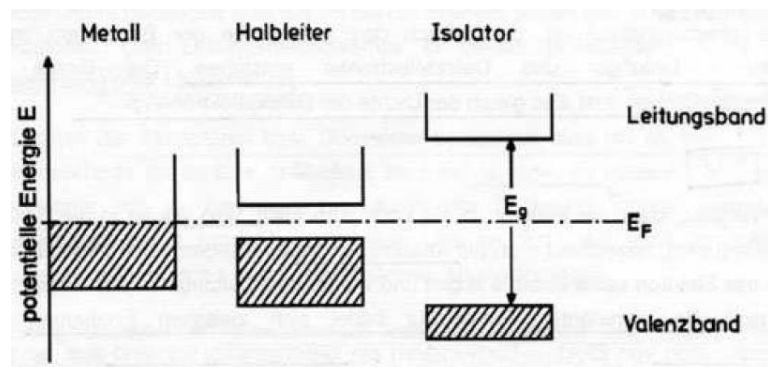


Abbildung 3: Bändermodell für verschiedene Leitungstypen Metall, Halbleiter und Isolator¹⁶

2.2 Vapor-Liquid-Solid Wachstum von Si-Nanodrähten

Der Vapor–Liquid–Solid Prozess (VLS) beschreibt ein Verfahren für das Wachstum von Halbleiternanodrähten. Dabei wird ein Präkursorgas aus der Gasphase (Vapor) in eine flüssige Legierung aus Katalysator und Halbleiter (Liquid) gelöst und schließlich durch Übersättigung dieser Legierung eine kristalline Nanostruktur (Solid) ausgebildet. Dieser grundlegende Wachstumsprozess von Nanodrähten wurde erstmals von Wagner und Ellis im Jahre 1964 beschrieben und durchgeführt¹⁷, weitere wichtige Beiträge wurden durch Bootsma und Gassen¹⁸ und Givargizov^{19, 20} geleistet und erhielt Ende der 1990er Jahre durch Arbeiten von Morales und Lieber³ weitere entscheidende Impulse. Abbildung 4 zeigt schematisch das VLS-Wachstumsverfahren.

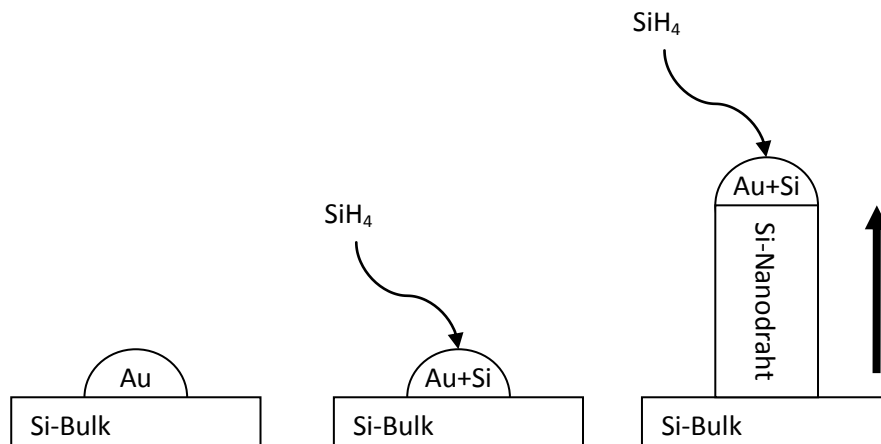


Abbildung 4: Schematische Darstellung des VLS-Wachstumsmechanismus von Si-Nanodrähten

In der ursprünglichen Arbeit von Wagner und Ellis wird ein metallischer Katalysator beschrieben, der auf einen Siliziumsubstratträger aufgebracht wird und bei 950 °C einer Atmosphäre aus Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) ausgesetzt wird. Heutzutage wird für Si-Nanodrähte als Präkursorgas üblicherweise Monosilan (SiH_4) verwendet. Dieses farblose und an Luftsauerstoff selbstentzündende Gas wird in Helium (He) stark verdünnt, um höhere Sicherheit zu gewährleisten. Dieses He dient gleichzeitig als Trägergas für das SiH_4 . Durch weitere Zumischung von He kann die Konzentration im Synthesereaktor und somit der Partialdruck des SiH_4 eingestellt werden. An der Katalysatoroberfläche zersetzt sich das Gas, das atomare Si reichert sich in dem Goldtropfen an und erreicht in der Legierung mit dem Katalysator schließlich die Sättigungskonzentration. Danach scheidet sich das Silizium an der Grenzschicht zwischen der Legierung und dem Silizium ab und baut sukzessiv einen kristallinen Nanodraht auf. Diese Arbeit von Wagner und Ellis zeigte, dass dieses relativ einfache Verfahren funktioniert und für die Herstellung von Si-Nanodrähten genutzt werden kann.

In dieser Arbeit werden ausschließlich mit Gold (Au) als Katalysator gewachsene Nanodrähte verwendet. Der Schmelzpunkt dieses Edelmetalls liegt bei 1064 °C. Als Halbleitermaterial wird in dieser Versuchsreihe Silizium (Si) mit einem Schmelzpunkt von 1410 °C verwendet.

Der Katalysator ist bei üblichen Wachstumsbedingungen eine Legierung aus Si und Au und schmilzt bereits bei niedrigerer Temperatur, als reines Au. Im Phasendiagramm (Abbildung 5) sieht man, dass der sogenannte eutektische Punkt (b) der Mischlegierung aus Si und Au, also die niedrigste mögliche Temperatur, bei der der gesättigte Katalysatortropfen noch in flüssiger Phase vorliegt, bei 363 ± 3 °C liegt und somit viel niedriger ist, als die niedrigste Schmelztemperatur der einzelnen Komponenten. An diesem Punkt besteht die Legierung aus 18,6 % Silizium und zu 81,4 % aus Gold²¹. Bei einem sogenannten hypoeutektischen Punkt (a) mit niedrigerem Si-Anteil

oder einem hypereutektischen Punkt (c) mit höherem Si-Anteil liegt die Schmelztemperatur jeweils höher.

Beim Wachstumsprozess verschiebt sich durch die zunehmende Anreicherung der Legierung mit Si die Zusammensetzung - bei gleichbleibender Temperatur - in Richtung höherer atomarer Si-Konzentrationen und erreicht schließlich die Phasengrenze - die so genannte Liquidus-Kurve - zur festen Phase. An dieser fest-flüssig Grenze kristallisiert das im Au befindliche Si aus und bildet an der Grenzschicht zum Trägersubstrat einen kristallinen Nanodraht aus.

Der Prozess läuft stabil, solange der Si-Gehalt im flüssigen Katalysator hoch genug ist, um den Abscheidungsprozess an der Unterseite des Katalysators in Gang halten zu können. Zum Erliegen kommt dieser Vorgang zum Beispiel bei zu geringem SiH_4 -Partialdruck in der Gasphase (Sättigung im Katalysator sinkt, da zu wenig Si in die flüssige Phase nachgeliefert wird) oder bei zu geringer Temperatur (der Katalysator härtet aus).

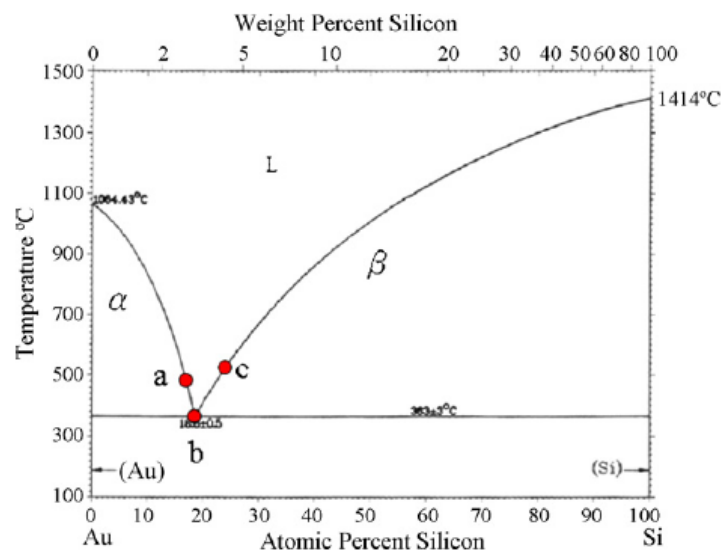


Abbildung 5: Phasendiagramm Au-Si, (a) hypoeutektischer Punkt, (b) eutektischer Punkt, (c) hypereutektischer Punkt²²

An sauberen, kristallinen Oberflächen können Nanodrähte, die mittels VLS-Verfahrens gewachsen werden - bei entsprechender Oberflächenvorbehandlung - epitaktisch aufwachsen. Dies bedeutet, dass die Wachstumsrichtung der Nanodrähte vorzugsweise an der durch das Bulkmaterial vorgegebenen Gitterstruktur orientiert ist.

Die Atome des so abgeschiedenen Halbleiters Si bildet beim VLS-Wachstum ebenfalls eine periodische Gitterstruktur aus. Es entstehen vornehmlich jene Orientierungen, bei denen das Wachstum des Nanodrahtes (die Ausbildung neuer Kristallebenen) mit der höchsten Absenkung

der Gibb'schen Freien Energie verbunden ist^{23, 24}. Dies führt zu einem periodischen Aufbau der atomaren Ebenen normal zur Wachstumsrichtung. Einfluss auf die Wachstumsrichtung haben beispielsweise der Druck in der Prozesskammer²³ oder auch die Geometrie des Katalysators²⁵.

Theoretische Berechnungen von Volker Schmidt et. al. zeigten, dass bei definierten Bedingungen und ansonsten gleichen Parametern die bevorzugte Wachstumsrichtung bei einem Katalysatordurchmesser ab ca. 20 nm von (110) auf (111) wechselt. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der Druck in der Prozesskammer. Je nachdem, wie hoch der Partialdruck des als gasförmige chemische Verbindung in der Gasphase befindlichen Halbleitermaterials ist, wird eine bestimmte Wachstumsrichtung des Nanodrahts bevorzugt. Wird der Druck während des Wachstums variiert, kann es währenddessen zu einer Richtungsänderung im Wachstum kommen²⁶.

Bei der Mehrzahl der anschließend durchgeführten Wachstumsversuchen ist es zwar beabsichtigt, eine bestimmte Wachstumsrichtung anzustreben, wird aber, wie später zu sehen ist, nicht immer erreicht. Aufgrund der mannigfaltigen Einflussfaktoren lässt sich zwar jeweils die Hauptwachstumsrichtung vorhersagen, es gibt jedoch auch sogenannte Nebenwachstumsrichtungen, die mit einer gewissen - wenn auch deutlich geringeren - Wahrscheinlichkeit auftreten.

2.3 Metall-Halbleiterkontakt

Metall-Halbleiterkontakte stellen eine häufig vorkommende Grenzfläche in elektrischen Bauteilen dar. Durch die exzellenten Leitungseigenschaften werden Metallverbindungen aufgrund ihres niedrigen elektrischen Widerstands als externe Zuleitungen oder als interne Verbindungen zu anderen Halbleiterbauteilen verwendet. Eine Kontaktfläche zwischen diesen beiden Materialgruppen tritt also beinahe in jedem erdenklichen Halbleiterbauteil auf und es ist somit sehr wichtig, dessen Eigenschaften zu kennen. Erste hinreichend gute theoretische Erklärungen für die dabei auftretenden Effekte bot 1939 Nevill Mott²⁷. Diese Theorie wurde später durch Walter Schottky und Eberhard Spenke erweitert.

Eine wichtige Kenngröße solcher Kontakte ist der dabei auftretende Widerstand an der Grenzfläche der beiden Materialgruppen. Dabei unterscheidet man zwei wichtige Grundtypen, einerseits die Schottkykontakte und andererseits die Ohm'schen Kontakte.

Bei den für den Stromtransport im Halbleiter wichtigen Elektronen und Quasiteilchen (Löchern) handelt es sich allesamt um Fermionen. Diese gehorchen der nach den beiden Physikern Enrico Fermi und Paul Dirac benannten Fermi-Dirac-Statistik. Ein Bestandteil dieser quantenstatistischen Beschreibung des Verhaltens von Fermionen - die sogenannte Fermiverteilung - definiert die Verteilung von Fermionen auf bestimmten verfügbaren Energieplätzen. Abbildung 6 zeigt, dass die Fermienergie über diese Verteilungsfunktion genau dort definiert ist, wo die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Zustand besetzt ist, genau $\frac{1}{2}$ beträgt. Diese gilt nur in einem System, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Dadurch ist die Fermienergie – auch

Ferminiveau oder chemisches Potential genannt - im Gleichgewichtszustand im gesamten Festkörper gleich groß.

Solange zwei Materialien noch keine elektrische Verbindung besitzen, stellt sich dieses Gleichgewicht nicht ein. Erst durch das Zusammenfügen gleichen sich die jeweiligen Fermi-niveaus aus und es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein²⁸.

Der energetische Abstand zwischen der Fermienergie und der Vakuumenergie, jenes Energiebeitrags, der nötig ist, um ein Teilchen vollständig aus dem Festkörper zu entfernen, wird Austrittsarbeit oder engl. „work function“ genannt.

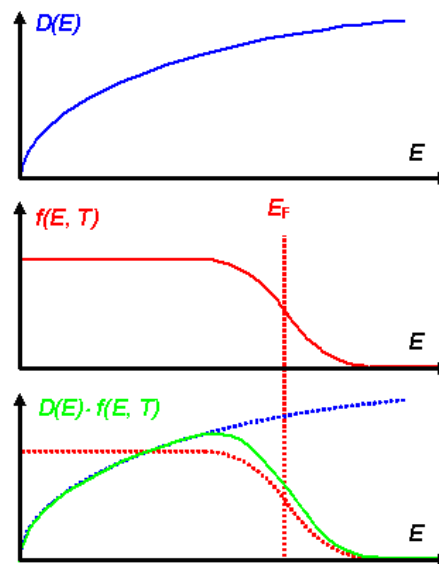


Abbildung 6: Verlauf der Zustandsdichte, der Fermifunktion und der Energieverteilungsfunktion, Definition der Fermienergie bei Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands $= 1/2$ ²⁹

Die Austrittsarbeit bei dem in dieser Arbeit verwendeten Kontaktmaterial Nickel liegt bei 5,15 eV³⁰. Da sich bei hochreinen Halbleitern in der Bandlücke keine Niveaus befinden, über die die Ionisierungsenergie bei Festkörpern definiert ist, wird bei solchen Elementen die sogenannte Elektronenaffinität eingeführt. Dies ist die Energiedifferenz zwischen der Vakuumenergie und der unteren Leitungsbandkante³¹. Diese liegt für Si bei 4,85 eV³² wobei andere Quellen³³ auch Intervalle für die jeweiligen Elemente - je nach Orientierung des Gitters - angeben.

2.3.1 Metall-Halbleiterübergang ohne externes Potential

Werden zwei Materialien unterschiedlicher Fermienergie ohne angelegte externe elektrische Spannung in Kontakt gebracht, so stellt sich – als Folge des thermischen Gleichgewichts - sofort die per Definition gegebene „Konstanz der Fermienergie“ ein. Abbildung 7 zeigt die beiden Fälle von Metall-Halbleiterübergängen im thermischen Gleichgewicht für Metalle mit hoher und niedriger Austrittsarbeit beim Kontakt mit einem n-dotierten Halbleiter. Der Abstand von der Fermienergie zur Vakuumenergie (Austrittsarbeit) bleibt konstant. Es kommt daher an der Kontaktfläche zu einer Bandverbiegung von Leitungs- und Valenzband (Abbildung 8). Liegt die Austrittsarbeit des Metalls höher als die des Halbleiters, so bildet sich dazwischen eine Potentialbarriere für Elektronen aus, ein sogenannter Schottkykontakt^{34, 35}. Die Ausbildung einer Raumladungszone ist die Folge der daraus resultierenden Ladungsverschiebungen in das Metall.

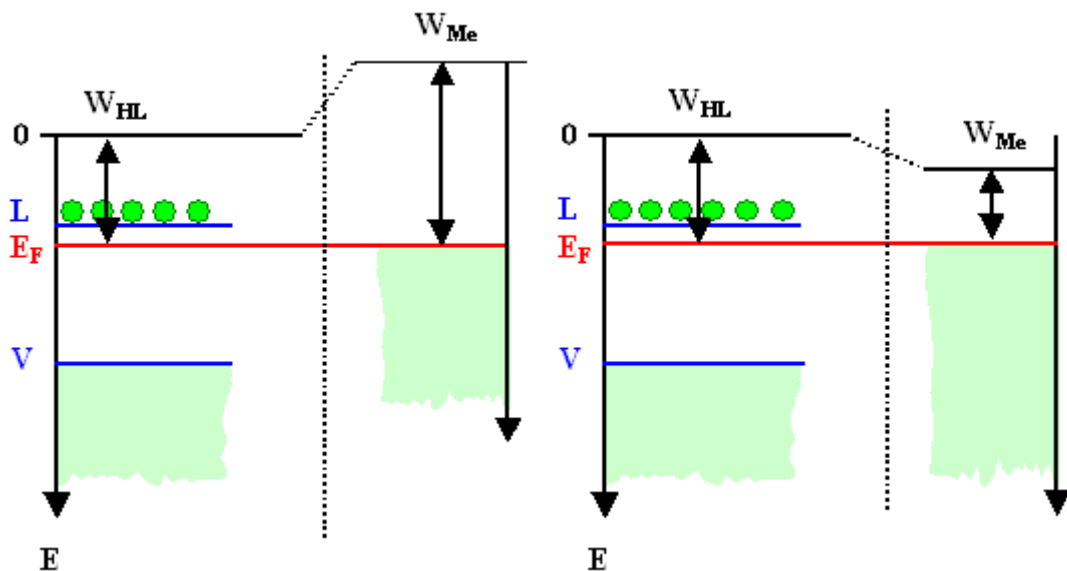


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Ausgleichs der Fermienergie an einem Metall-Halbleiterübergang für $W_{Me} > W_{HL}$ und $W_{Me} < W_{HL}$ ²⁹

Ist die Austrittsarbeit des Metalls allerdings niedriger als der Abstand zwischen dem Fermi-niveau und der Vakuumenergie beim Halbleitermaterial, so kommt es zur Ausbildung einer Grenzfläche mit negativer Barrierenhöhe, die zu einer Akkumulation von Elektronen an der Grenzschicht im Halbleiter führt. Eine solche negative Barriere stellt beim Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Materialien kein Hindernis dar. Die daraus resultierende elektrische Charakteristik entspricht der eines Ohm'schen Widerstands.

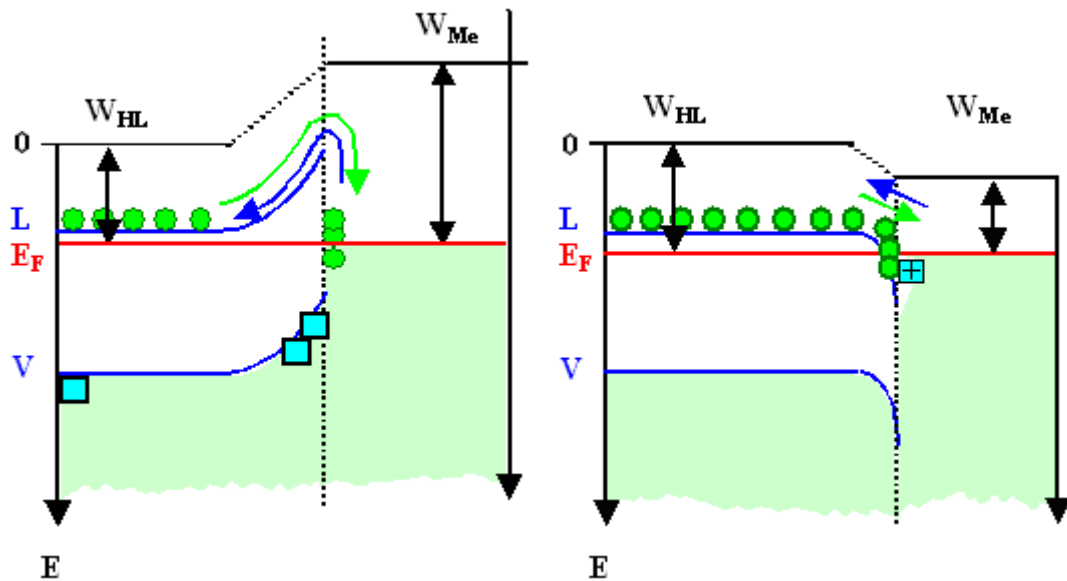


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metall-Halbleiterübergangs für $W_{Me} > W_{HL}$ und $W_{Me} < W_{HL}$ ²⁹

2.3.2 Metall-Halbleiterübergang mit externem Potential

Das Anlegen einer externen elektrischen Spannung U_{ex} an den Halbleiter-Metallübergang stört das thermische Gleichgewicht, welches zum Ausgleich der Fermienergien an der Grenzschicht der beiden Materialien führt. Dabei wird das Fermienergielevel an der Anode relativ zum Gleichgewichtszustand um $-U_{ex}$ nach unten beziehungsweise um den gleichen Betrag an der Kathode nach oben gezogen. Beide Sichtweisen sind äquivalent.

Abbildung 9 zeigt, dass durch das Absenken der Fermienergie im Halbleiter durch die angelegte Spannung und der dadurch entstehende thermische Ungleichgewichtszustand der „Vorwärtsstrom“ j_F an Elektronen in den Halbleiter gegen null geht.

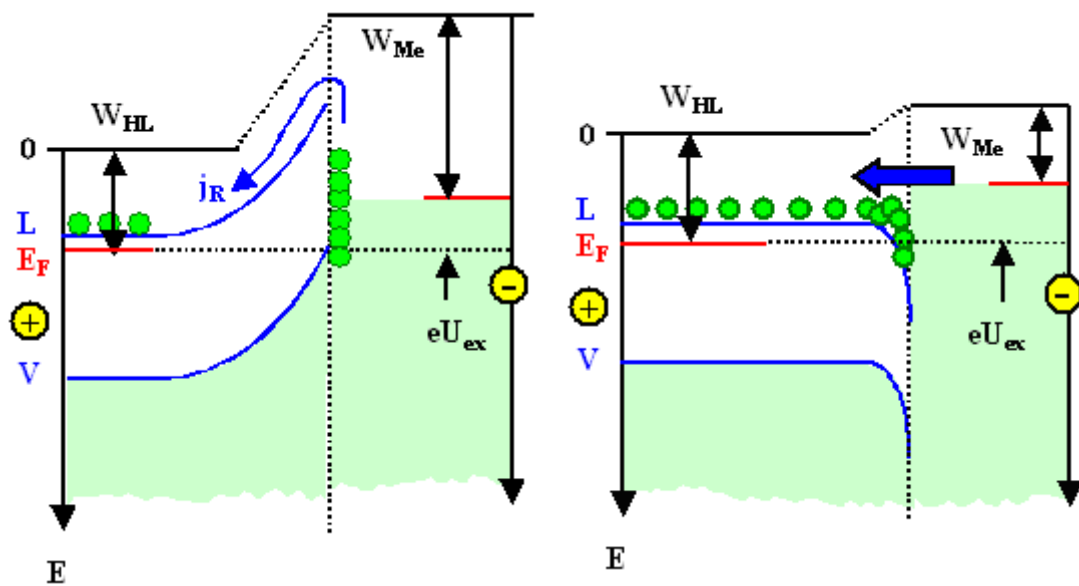


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Bandverbiegung des Metall-Halbleiterübergangs bei angelegter externer elektrischer Spannung (Anode an der Halbleiterseite) für $W_{Me} > W_{HL}$ und $W_{Me} < W_{HL}$ ²⁹

Im Fall niedrigerer Elektronenaffinität des Halbleiters im Vergleich zur Austrittsarbeit des Metalls müssen die Ladungsträger eine Potentialbarriere überwinden. Dessen Höhe ϕ ist von der Differenz der Austrittsarbeiten und der angelegten Spannung abhängig:

$$e \cdot \Phi = V_{ME} - V_{HL} - U_{ex}$$

wobei U_{ex} die angelegte externe elektrische Spannung, W_{ME} die Austrittsarbeit des Metalls und W_{HL} die Elektronenaffinität des Halbleiters und $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung sind.

Der verbleibende „Rückwärtsstrom“ j_R ist unabhängig von der angelegten Spannung und hängt im Wesentlichen von der Wahl der Materialien ab³⁶. Im Fall der niedrigeren Austrittsarbeit im Metall kommt es beim Anlegen einer externen elektrischen Spannung ebenfalls zum Versiegen des „Vorwärtsstroms“ vom Halbleiter ins Metall. Durch das Fehlen einer Barriere ist in entgegengesetzter Richtung jedoch ein nahezu beliebig hoher Rückstrom j_R möglich. Begrenzt wird dieser Rückwärtsstrom durch den dominierenden ohm'schen Widerstand des Halbleitermaterials und zu einem geringeren Anteil auch vom elektrischen Widerstand des Metalls.

Ändert man nun das Vorzeichen der angelegten elektrischen Spannung, sodass die Kathode am Halbleitermaterial anliegt, wird das Fermi-niveau im Halbleiter relativ zum Metall erhöht beziehungsweise im Metall relativ zum Halbleiter abgesenkt. Durch die daraus entstehende

Annäherung der Vakuumniveaus der beiden Kontaktmaterialien erniedrigt sich mit zunehmender externer elektrischer Spannung die Potentialbarriere an der Grenzfläche. Der Rückwärtsstrom j_R bleibt auch bei angelegter externer elektrischer Spannung unverändert. Der Vorwärtsstrom j_F über die Barriere steigt jedoch exponentiell mit der angelegten Spannung entsprechend an:

$$j_F(U_{ex}) \propto \exp\left(-\frac{\Phi - e \cdot U_{ex}}{k_B \cdot T}\right)$$

wobei j_F der Vorwärtsstrom über eine Schottkybarriere in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U_{ex} mit Φ als Barrierenhöhe und abhängig von der Temperatur T mit $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Elementarladung) und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (Boltzmannkonstante)³⁷ sind.

Abbildung 10 zeigt, dass es im Fall der höheren Austrittsarbeit im Halbleiter relativ zum Metall beim Anlegen einer negativen Spannung am Halbleiter (Kathode am Halbleiter) zu einer Erhöhung des Vorwärtsstroms linear mit der angelegten Spannung kommt. Durch das Fehlen einer Potentialbarriere an der Grenzfläche kommt es zu keiner exponentiellen Stromabhängigkeit. Der Kontakt verhält sich somit ohm'sch und wird wiederum durch die elektrischen Leitungseigenschaften – Leitfähigkeit – der beiden Kontaktmaterialien bestimmt.

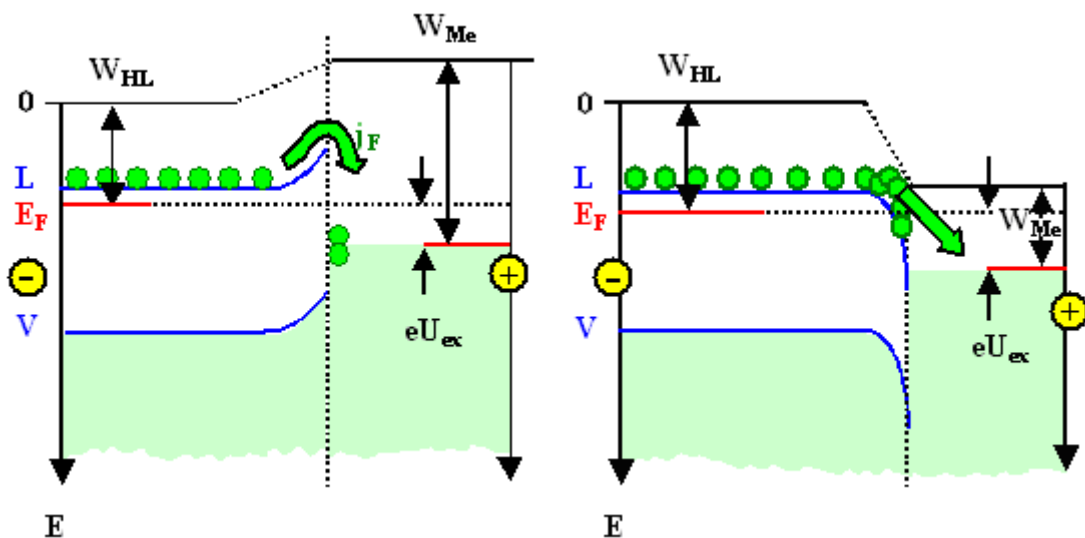


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Bandverbiegung des Metall-Halbleiterübergangs bei angelegter externer elektrischer Spannung (Kathode an der Halbleiterseite) für $W_{Me} > W_{HL}$ und $W_{Me} < W_{HL}$ ²⁹

2.4 Der p-n-Übergang im Halbleiter

Einen Materialübergang in Halbleiterkristallen zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Dotierung bezeichnet man als p-n-Übergang. Durch den elektrischen Kontakt an der Grenzfläche dieser beiden unterschiedlich dotierten Halbleiter kommt es zu Ladungsträgerverschiebungen, die zur Ausbildung einer Raumladungszone führen.

2.4.1 Der p-n-Übergang im thermischen Gleichgewicht

Im intrinsischen Halbleiter Si befindet sich das Fermi-niveau immer annähernd in der Mitte der Bandlücke. Bei einem p-dotierten Halbleiter verschiebt sich das Fermi-niveau je nach Störstellendichte unterschiedlich weit in Richtung der Valenzbandkante des Halbleiters, beim n-dotierten Halbleiter in Richtung der Leitungsbandkante.

Werden zwei Si-Schichten mit unterschiedlicher Ladungsträgerdichte miteinander in Kontakt gebracht, so stellt sich durch Ladungsträgerverschiebung wieder ein thermisches Gleichgewicht ein. Dadurch, dass das Fermi-niveau bei diesen unterschiedlich dotierten Materialien unterschiedlich hoch ist, verschieben sich die Kanten der jeweiligen Bandlücken beim Ausgleich der Fermi-niveaus an der Kontaktfläche relativ zueinander nach oben beziehungsweise unten. Wie Abbildung 11 zeigt, kommt es durch Rekombination von Löchern aus der p-Zone und Elektronen aus der n-Zone an der Kontaktfläche zur Ausbildung einer Raumladungszone. In dieser entsteht durch die nun gebundenen, verschobenen Ladungsträger ein elektrisches Feld. Dieses Feld definiert eine sogenannte Diffusionsspannung V_D – auch Kontaktspannung genannt – welche die Barrierenhöhe, also die absolute Höhe der Bandverbiegung im Banddiagramm, an der Grenzfläche bestimmt.

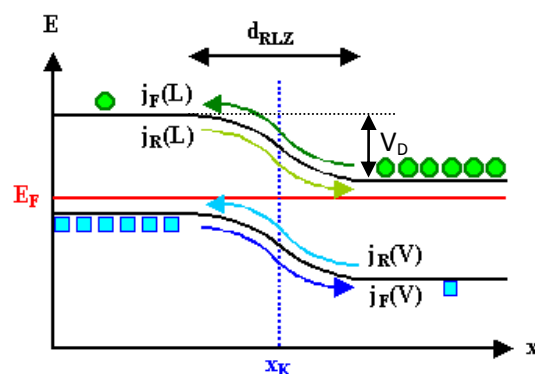


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Banddiagramms an einem p-n-Halbleiterübergang²⁹

Es stellen sich wie auch bei der Schottkybarriere Diffusions- und Rekombinationsströme - in beide Richtungen ein. Die Höhe dieser Ströme ist von der Barrierenhöhe zwischen den beiden dotierten Halbleitern abhängig. Die Barrierenhöhe ist durch die Diffusionsspannung charakterisiert und sinkt exponentiell mit der Höhe dieser Barriere. Im Gleichgewichtszustand sind j_F und j_R betragsmäßig gleich und gegeben durch:

$$|j_F| = |j_R| \propto \exp\left(-\frac{e \cdot V_D}{k_B \cdot T}\right)$$

wobei der Diffusionsstrom j_F und der Rekombinationsstrom j_R abhängig von der Diffusionsspannung V_D und der Temperatur T mit $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Elementarladung) und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (Boltzmannkonstante) sind.

2.4.2 Der p-n-Übergang mit externem Potential

Wird an einen p-n-Übergang eine externe elektrische Spannung angelegt, so wird das Fermi-niveau je nach Polarität der angelegten Spannung am einen Anschlusskontakt abgesenkt beziehungsweise angehoben. In Abbildung 12 links ist der Fall der Polung der externen elektrischen Anschlüsse in sogenannter „Durchlassrichtung“ gezeigt. Dazu wird die Anode an den p-Typ des Halbleiters und die Kathode an den n-Typ angelegt. Durch Erhöhung der externen elektrischen Spannung wird das Fermi-niveau im p-Typ relativ zum thermischen Gleichgewicht nach unten gezogen. Dadurch erniedrigt sich die Barrierenhöhe und die Raumladungszone d_{RLZ} wird schmaler. Der externe Nettostromfluss wird im Wesentlichen durch den Vorwärtstrom j_F bestimmt, da dieser in diesem Fall im Vergleich zum Rückwärtsstrom j_R dominiert.

Wird die Polarität umgedreht, so wird das Fermi-niveau an der Seite des p-Typ-Halbleitermaterials angehoben und - wie in Abbildung 12 rechts dargestellt - die Fermienergie im n-Typ Bereich abgesenkt. Beide Sichtweisen sind äquivalent, da sich das Fermi-niveau nur relativ zur angelegten externen elektrischen Spannung um den Betrag $\pm \cdot U_{ex}$ ändert.

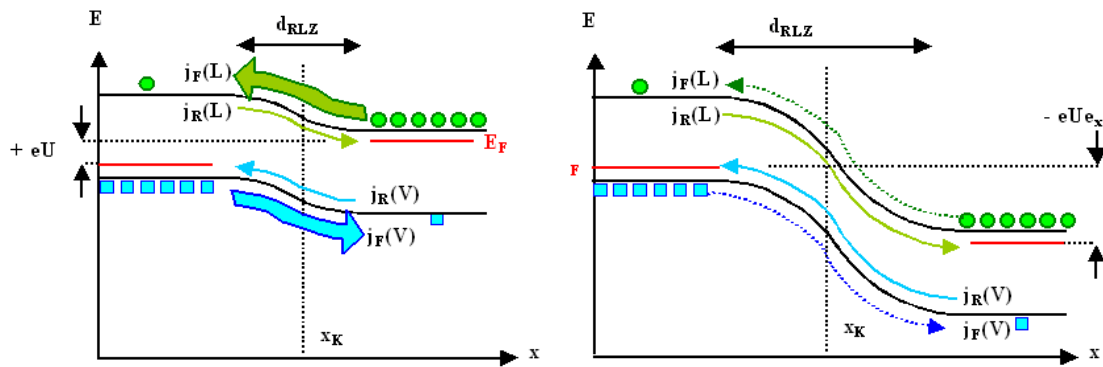


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Banddiagramms eines p-n-Halbleiterübergang mit angelegter externer elektrischer Spannung, links in Durchlassrichtung, rechts in Sperrrichtung²⁹

Über die Diffusionsspannung V_D , die durch die angelegte Spannung um denselben Beitrag gesenkt wird, erhöht sich auch der Strom in Durchlassrichtung. Dieser Zusammenhang ist gegeben durch:

$$|j_F| \propto \exp\left(-\frac{e \cdot \left(V_D \pm U_{ex}\right)}{k_B \cdot T}\right); |j_R| \propto \exp\left(-\frac{e \cdot V_D}{k_B \cdot T}\right)$$

wobei der Diffusionsstrom j_F und der Rekombinationsstrom j_R in Abhängigkeit von Diffusionsspannung V_D , externer elektrischer Spannung U_{ex} und Temperatur T mit $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C (Elementarladung) und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K (Boltzmannkonstante) angegeben sind.

In Durchlassrichtung steigt der Strom exponentiell mit der angelegten Spannung an. Wird der p-n-Übergang jedoch in Sperrrichtung betrieben, so sinkt der Vorwärtsstrom j_F exponentiell und versiegt bei ansteigender Spannung beinahe vollständig. Der externe Nettostromfluss wird nur mehr durch den Rückwärtsstrom j_R bestimmt, der unverändert bleibt.

2.5 Oberflächenzustände an Halbleiteroberflächen

Das zunehmend größer werdende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bei abnehmender geometrischer Ausdehnung von Strukturen führt insbesondere bei Nanostrukturen und im Speziellen für die in dieser Arbeit behandelten Nanodrähte zu einem im Bezug auf die elektrischen Transporteigenschaften immer stärker werdenden Einfluss der Oberflächeneigenschaften. Volumeneffekte treten aufgrund der begrenzten Ausdehnung in zwei der drei Dimensionen – bei Nanodrähten handelt es sich im Wesentlichen um sogenannte quasieindimensionale Strukturen -

zunehmend in den Hintergrund. Dadurch ist der Einfluss einer wie auch immer gearteten Oberflächenmodifikation gerade bei Nanodrähten im Vergleich zu Bulkmaterial stark ausgeprägt. Diese Eigenschaft ermöglicht den Bau von extrem empfindlichen chemo- oder biosensitiven Detektoren, da jegliche (chemische) Veränderung an der Oberfläche die Ladungsträger im gesamten Querschnitt des Nanodrahtes durch die räumliche Nähe stark beeinflussen kann.

Üblicherweise gibt es bei Halbleiternanodrähten drei wesentliche Ansätze, die elektrischen Eigenschaften zu verändern beziehungsweise eine Ladungsträgeranreicherungs- oder Verarmungszone zu erzeugen.

Zum Einen geschieht dies durch Dotierung, dem Einbringen von Fremdatomen in das Gitter des Halbleiters, um die Ladungsträgerkonzentration und dessen Verteilungsprofil zu kontrollieren. Je nach verwendeten Dotierstoffen entsteht entweder ein p-Typ oder n-Typ Nanodraht, mit den jeweils dafür charakteristischen Veränderungen der Leitungseigenschaften³⁸.

Ein weiterer Ansatz ist, die Ladungsträgerkonzentration im Nanodraht durch elektrostatische Felder zu verändern, welche zwar vom Nanodraht isoliert, jedoch in unmittelbarer Nähe zu dessen Oberfläche erzeugt werden. Je nach Polarität und Höhe des angelegten Feldes bezogen auf den Nanodraht entstehen im Halbleiternanodraht Verarmungs- oder Anreicherungszone von Ladungsträgern. Je nach angelegter Spannung sind diese unterschiedlich groß und dringen unterschiedlich weit in den Nanodraht ein³⁹.

Der dritte - in dieser Arbeit behandelte - Ansatz ist die Modifikation der elektrischen Leitungseigenschaften mittels chemischer Oberflächenfunktionalisierung. Durch die Behandlung der Halbleiternanodrahtoberfläche durch verschiedenste chemische Verbindungen werden Verbindungen mit den Oberflächenatomen eingegangen (Chemisorption). Eine solche chemische Verbindung mit den Randatomen bildet sich beispielsweise bei der Oxidation der Si-Nanodrahtoberfläche durch Exposition an Umgebungsluft aus. Diese Reaktionen finden allerdings meist unkontrolliert und auch nicht in der gewünschten Ausprägung statt. Neben der chemischen Bindung an der Oberfläche gibt es auch einige physikalische Effekte wie zum Beispiel Adsorption von Molekülen an der Oberfläche. Der Unterschied zur Chemisorption ist, dass das Adsorbat und auch die Oberfläche dabei nicht chemisch verändert werden. Sind solche Adsorbate beispielsweise stark polar, so kann es demnach zu Akkumulation oder Verarmung von Ladungsträgern im Nanodraht kommen⁴⁰.

2.5.1 Elektrische Eigenschaften von Halbleiteroberfläche

An Oberflächen von Halbleitern unterscheiden sich die Bindungssymmetrien stark zu denen im Inneren des Festkörpers, da sie am Rand des Festkörpers keine unendlich ausgedehnte, periodische Gitterstruktur mehr vorfinden. Durch diese Asymmetrie entstehen an der Oberfläche andere Bindungszustände als im Bulkmaterial und es verändert sich auch die Bandstruktur. An der Oberfläche existieren die sogenannten Oberflächenzustände, die sich von den Volumenzuständen durch veränderte Bindungszustände unterscheiden. Wie Abbildung 13 zeigt, können viele dieser

zusätzlichen Zustände energetisch auch in der Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband liegen. Es ist daher möglich, dass diese Zustände durch Ladungsträger besetzt werden.

Durch die Festlegung der Höhe der Fermienergie, die im thermodynamischen Gleichgewicht durch das Energieniveau bei Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ definiert ist, verschiebt sich diese von der Mitte der Bandlücke im undotierten Zustand hin zum Niveau der Bandlückenzustände. Wenn sich eine hinreichend große Anzahl an Oberflächenzuständen in der Bandlücke besetzt ist, so wird das Fermi-niveau etwa in der Mitte dieser Bandlückenzustände gezogen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Fermi-niveau pinning¹⁴.

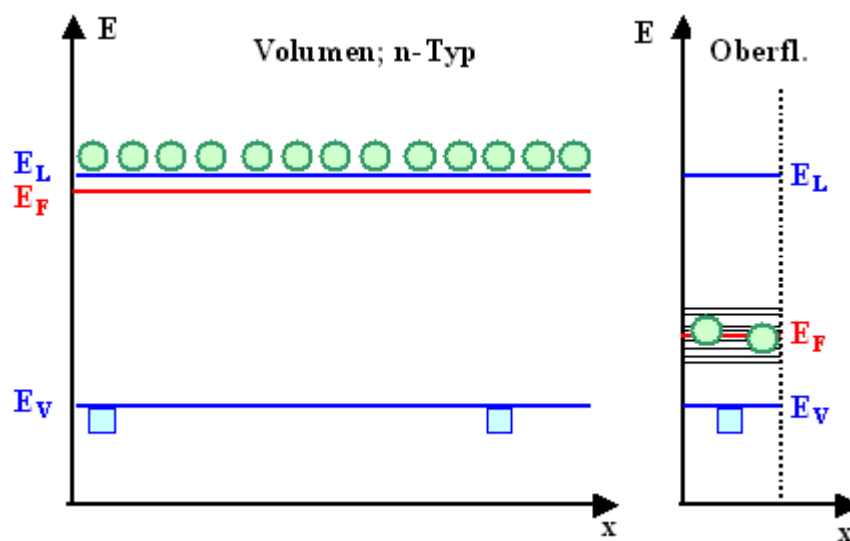


Abbildung 13: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Bandkanten und Fermienergien im Bulk und an Oberflächen²⁹

Wird diese Oberfläche - die so als separierter Zustand natürlich nicht existiert - im Gedankenexperiment mit dem Bulkmaterial verbunden, so stellt sich wiederum ein thermisches Gleichgewicht ein. Die Elektronen können nun auch diese Oberflächenzustände besetzen, und werden an diesen gebunden. Dadurch entstehen ortsfeste Ladungsschwerpunkte direkt an der Oberfläche des Halbleiters, die nun durch Ladungsverschiebung der verbleibenden Ladungsträger ausgeglichen werden müssen.

Durch den Ausgleich der Fermi-niveaus zwischen dem Bulkmaterial und der – im Gedankenmodell getrennt betrachteten – Oberfläche kommt es, wie in Abbildung 14 ersichtlich, zu einer Bandverbiegung an dieser Grenzfläche. Zu erklären ist dies mit dem Entstehen eines elektrischen Felds an der Oberfläche durch die zunehmende Besetzung der Oberflächenzustände. Dadurch wird es für nachfolgende Elektronen zunehmend schwerer gegen das Potential der bereits in den Zuständen gebundenen Elektronen anzulaufen. Die freien Elektronen im Bulkmaterial werden

dadurch elektrostatisch abgestoßen und ins Volumeninnere des Festkörpers getrieben. Dabei lässt sich ein Kontaktpotential oder eine Kontaktspannung U_K definieren, die von der potentiellen elektrostatischen Energie abhängt, die ein Elektron dabei überwinden muss.

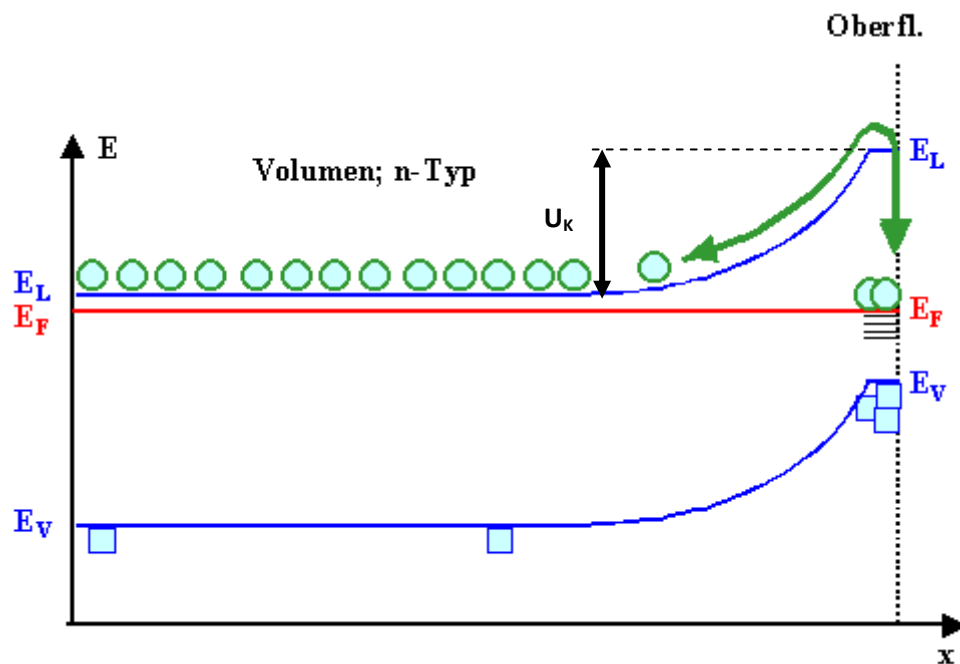


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Potentialwalls an der Grenzfläche eines Halbleiters durch besetzte Oberflächenzustände²⁹

Die Anzahl und Elektronenaffinität solcher Oberflächenzustände ist maßgeblich von den elektrostatischen, chemischen Eigenschaften und Bindungseigenschaften der beteiligten Adsorbate und chemischen Verbindungen abhängig. In Abbildung 15 wird exemplarisch die schematische Bandstruktur eines Nanodrahts mit negativer Oberflächenladung gezeigt. Durch die Besetzung der Oberflächenzustände kommt es in der Außenhülle des Nanodrahts zu einer Ladungsverdrängung der Elektronen ins Innere des Nanodrahts und zur Ausbildung eines Kontaktpotentials aufgrund der negativen Oberflächenladungen.

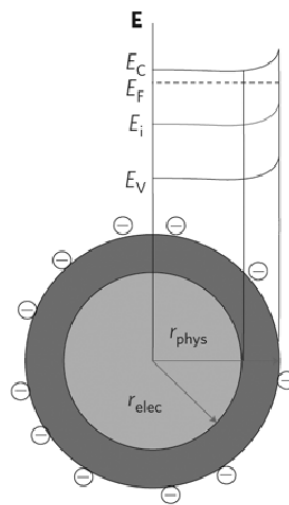


Abbildung 15: Schematischer Bandverlauf im Nanodraht bei negativer Oberflächenladung⁴¹

Solche Oberflächenmodifikationen gezielt durchzuführen und letztendlich die sich daraus ergebenden Veränderungen auf die Leitungseigenschaften des Nanodrahts, gilt es in dieser Arbeit zu untersuchen.

2.6 Ladungstransport in Halbleitern

Ein gängiges Modell zur Beschreibung von Transportphänomenen - insbesondere freier Elektronen in Festkörpern - ist das sogenannte Drude-Modell. Diese klassische Theorie der Elektronenbewegungen wurde um 1900 von Paul Drude vorgeschlagen und lieferte erstmals eine theoretische Erklärung für die Leitfähigkeit von Festkörpern sowie für das Ohm'sche Gesetz⁴².

Das Drude-Modell fußt auf der Annahme, dass sich Elektronen in einem Festkörper, der als Ionenkristall angesehen wird, frei bewegen können und durch ein externes elektrisches Feld E eine Kraftwirkung erfahren. Die effektive Masse m des Elektrons definiert sich über die Dispersionsrelation, die man direkt aus der Bandstruktur ableiten kann:

$$m = \hbar^2 \left[\frac{d^2 E}{dk^2} \right]$$

Die Gesamtheit der frei beweglichen Elektronen im Festkörper wird in diesem Modell Elektronengas genannt, in der folgenden Beschreibung betrachten wir allerdings nur ein einzelnes Elektron. Dieses Elektron wird solange in einem externen elektrischen Feld beschleunigt, bis es mit einem Gitterion des Kristalls zusammenstößt. Dabei verliert es den bisher aufgenommenen Impuls um wiederum durch das Feld beschleunigt zu werden - bis zum nächsten Stoßereignis. Die Bewegungsgleichung der Elektronen zwischen den Stößen lautet wie folgt:

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{\hbar}{\tau} v_D = -e E$$

mit der Stoßzeit τ und der Driftgeschwindigkeit v_D .

Im stationären Fall $\frac{dv}{dt} = 0$ gilt folglich:

$$v_D = - \frac{e \tau}{m} E = -\mu E$$

wobei μ als Ladungsträgermobilität definiert wird. Zusammen mit der Ladungsträgerdichte n ergibt sich damit für die Stromdichte J folgender Zusammenhang:

$$J = n e v_D = - \frac{n e^2 \tau}{m} E = -\sigma E$$

wobei σ als Leitfähigkeit bezeichnet wird und somit der Kreis zum phänomenologischen ohm'schen Gesetz $I = \frac{1}{R} U$ geschlossen wird.

Im Halbleiter gibt es allerdings zwei Typen von Ladungsträgern, die Elektronen und die sogenannten Löcher (Defektelektronen), die beide zum Summenstrom der elektrischen Leitung beitragen. Die Leitfähigkeit setzt sich daher aus beiden Anteilen des jeweiligen Ladungsträgertypus additiv zusammen:

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_h$$

wobei μ_n und μ_p jeweils die Mobilität der Elektronen n und der Löcher p bezeichnen.

2.7 Modifikation von Oberflächenzuständen

Nanodrähte reagieren aufgrund ihres sehr hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses extrem empfindlich auf Veränderungen an ihren Oberflächen. Durch diesen Umstand dominieren Veränderungen der Oberfläche im Vergleich zu Volumeneffekten unter anderem auch die elektrischen Leitungseigenschaften. Somit ist es möglich, durch chemische Behandlung der Oberfläche, eine deutliche Veränderung der elektrischen Transporteigenschaften zu erzielen.

Elemente aus der 4. Hauptgruppe wie zum Beispiel Silizium oder Germanium kristallisieren in der sogenannten Diamantstruktur. Im idealisierten Bulk-Silizium sind durch den einkristallinen Aufbau des periodischen Gitters üblicherweise alle Bindungen durch die Nachbaratome abgesättigt. An der Oberfläche fehlen allerdings diese Bindungspartner und es entstehen nicht abgesättigte Bindungen, sogenannte „dangling bonds“. An Atmosphäre entsteht durch den Luftsauerstoff binnen weniger Minuten eine native Oxidschicht und passiviert so die Si-Oberfläche. Es kommt zur Ausbildung einer festen, elektrisch isolierenden Siliziumoxid-Schicht. Grund dafür ist die Ausbildung einer energetisch möglichst günstigen Oberflächenbindungsstruktur, die zur maximalen Verringerung der Oberflächenenergie führt. Diese amorphe Schicht umfasst in etwa 10 – 15 Atomlagen und ist circa 1 nm dick.

Eine Untersuchung von S. Patzig-Klein⁴³ geht näher auf diese Oxidationsprozesse ein. Die „dangling bonds“ sind bei dieser chemischen Reaktion anfangs n -fach wasserstoffterminiert, das heißt, die freien Bindungen der Siliziumrandatome gehen jeweils mit mindestens einem Wasserstoffatom eine chemische Verbindung ein. Da diese Bindung energetisch relativ ungünstig ist, wird diese durch die Anwesenheit anderer Reaktionspartner - an Luft üblicherweise Sauerstoff - systematisch ersetzt.

Eine weitere Möglichkeit die elektrischen Leitungseigenschaften von Nanodrähten zu verändern besteht darin, durch Adsorbate hervorgerufene Ladungsverschiebung zu induzieren. Lagert sich beispielsweise ein Molekül an der Nanodrahtoberfläche an, so verschiebt es - je nach Polarität - Ladungsträger im Nanodraht an der Oberfläche³⁹. Dadurch bildet sich eine Schicht mit einer höheren Ladungsträgerdichte aus, die einen Kanal niedrigeren elektrischen Widerstands bildet. Es sinkt somit auch der Gesamtwiderstand des Nanodrahts, da dieser Oberflächenkanal einen niedrigeren Parallelwiderstand zu dem (verkleinerten) restlichen Nanodrahtquerschnitt darstellt.

Dieser Effekt nennt sich „surface-transfer doping“⁴⁴. Unterschieden werden dabei zwei Arten von Ladungsträgerverschiebungen im Nanodraht. Einerseits die Verschiebung von Elektronen, die - sofern die Adsorbate oder chemisch gebundene Molekülketten an der Oberfläche einen positiven Ladungsschwerpunkt besitzen - angezogen werden und andererseits die Verschiebung nicht

besetzter Zustände, sogenannte Löcher oder auch Defektelektronen, falls die an der Nanodrahtoberfläche angelagerten Verbindungen negativ geladen sind.

Wird eine Si-Nanodrahtoberfläche mit einer chemische Substanz behandelt, bei der energetisch günstigere Bindungszustände entstehen, so ersetzen diese Bindungen unter weiterer Absenkung der Oberflächenenergie die ursprünglich vorhandenen.

Im Gegensatz zu den „klassischen“ Halbleiterdotierverfahren durch das Einbringen von Fremdatomen in die Gitterstruktur des Halbleiters wie zum Beispiel Phosphor oder Bor entstehen in diesen beiden Fällen in der umgebenden Schicht der Oberfläche der Nanodrähte Zonen von sogenannten „unintentionally doped nanowires“. Eine Kenngröße ist dabei der sogenannte kritische Radius. Dieser gibt an, wie weit diese Zonen in den Nanodraht hineinreichen. Überschreitet dieser Wert dabei den geometrischen Radius des Nanodrahts, so durchdringt dieser Oberflächeneffekt den Nanodraht vollständig. Eine Abschätzung dieses kritischen Radius a_{crit} ergibt:

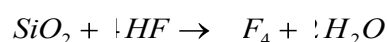
$$a_{crit} \approx \frac{2}{\rho} \sqrt{Q_f^2 D_{it} \Psi_0 - \psi_f}$$

wobei D_{it} die Störstellendichte, Q_f die Ladungsträgerdichte der Oberflächenoxide und Ψ_0 das ungestörte elektrostatische Potential in der Mitte ($r=0$) des Nanodrahts ist, wo keine Ladungsträgerverarmung stattfindet⁴⁵.

Bei dotierten Siliziumnanodrähten von 80 nm Durchmesser mit einer Ladungsträgerdichte von $N_D = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Störstellendichte an der Oberfläche von $D_{it} = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ unter der Annahme nicht vorhandener Oberflächenladungen (mit $Q_f=0$) läge dieser kritische Radius - eigentlich eine Eindringtiefe - bei etwa 20 nm⁴⁶.

2.7.1 Oberflächenmodifikation von Si durch HF

Ein sehr definierter und leicht reproduzierbarer Zustand an Si-Oberflächen entsteht durch das Ätzen der oxidierten Siliziumoberfläche mit verdünnter Flusssäure (Fluorwasserstoff, kurz HF). Die dazugehörige chemische Reaktion lautet wie folgt⁴⁷:



Der bei der Fluorierung weiterer Si-Atome des Bulkmaterials entstehende freie Wasserstoff sorgt für die Bildung der Si-H-Bindungen^{48, 49}. Der Verlauf der Bildung dieser H-terminierten Oberfläche ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

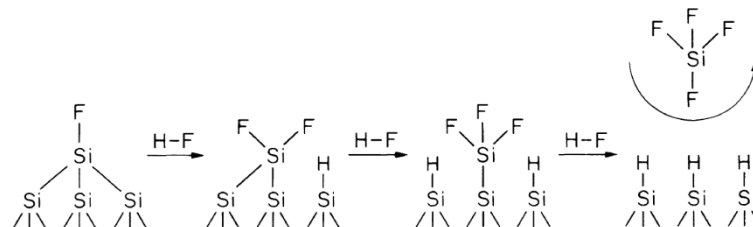
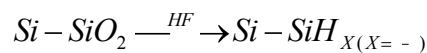
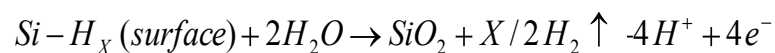


Abbildung 16: Schematischer Ablauf der Bildung von H-terminierten Si-Oberflächen⁴⁸

XPS - Untersuchungen von X. H. Sun und T. K. Sham zeigten, dass sich durch eine Oberflächenbehandlung mit HF ein- bis dreiwertige Hydride an der Nanodrahtoberfläche bilden⁵⁰:



Wird eine so vorkonditionierte Oberfläche Luftsauerstoff ausgesetzt, so bildet sich nach einigen Minuten wieder eine native Oxidschicht aus. Die Dicke dieser Schicht hängt von der Expositionsdauer und der Dotierung des Wafers ab⁵¹. In einer Untersuchung von M. Morita et. al. wird auch der Einfluss von Wasser auf diese Oxidation untersucht. Kommt eine H-terminierte Si-Oberfläche direkt mit H₂O oder auch nur mit der in Umgebungsluft enthaltenen Luftfeuchtigkeit in Kontakt, so bildet sich – unterschiedlich schnell – wieder eine Oxidschicht aus⁵⁰:



Eine Behandlung durch HF entfernt also kurzfristig die native Oberflächenoxidschicht und es kommt zur Bildung von Si-H-Terminierungen⁵². An Umgebungsluft kommt es, da diese H-Terminierung einen energetisch ungünstigen Zustand darstellt, durch den in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff und Wasserdampf zu einer Reoxidierung der Si-Oberfläche⁴⁴.

2.7.2 Oberflächenmodifikation von Si durch Vakuum

Die Untersuchungen von Morita et al.⁵¹ zeigten außerdem, dass Oxidationsprozesse an Halbleiteroberflächen schrittweise stattfinden. Dieser diskontinuierliche Reaktionsverlauf legt nahe, dass die dabei entstehenden Oxide Schicht für Schicht aufgebaut werden⁵³. Es zeigte sich, dass sich nach einer Oberflächenreinigung durch Flusssäure sofort wieder eine Monolage Oxid bildet. Dadurch entsteht eine initiale Siliziumoxidschicht. Im Laufe von Minuten entstehen wiederum diskontinuierlich durchgehende Oxidschichten, jedoch mit zunehmender Anzahl der Schichten langsamer. Sowohl E. A. Taft⁵³ als auch Morita et al.⁵¹ schlagen dafür einen logarithmischen zeitlichen Verlauf vor. In Abbildung 17 wird dieser Verlauf für verschieden dotierte Si(100) Wafer dargestellt. Man sieht dabei, dass die eine stärkere Dotierung einen positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit des Schichtwachstums der Oberflächenoxide hat und diese erhöht.

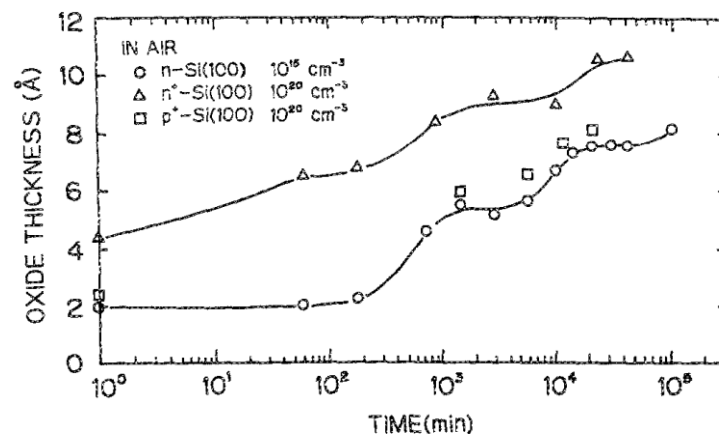


Abbildung 17: Dickenwachstum der nativen Oxidschicht an verschieden dotierten Si(100)-Oberflächen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Expositionsdauer⁵¹

C. C. Buttner und M. Zacharias⁵⁴ beschreiben, dass dieser Prozess im Wesentlichen auch auf Nanodrähte anwendbar ist. Allerdings bilden sich dabei im Vergleich zu Bulksilizium dünnere Oxidschichten aus. In Abbildung 18 ist der zeitliche Verlauf für thermisch erzeugte Oxide auf Nanodrähten im Vergleich zu Bulkmaterial aufgezeichnet. Man sieht dabei, dass es bei kleineren Radien der Nanodrähte bei gleicher Expositionsdauer zur Ausbildung dünnerer Oxidschichten im Vergleich zum Bulkmaterial kommt.

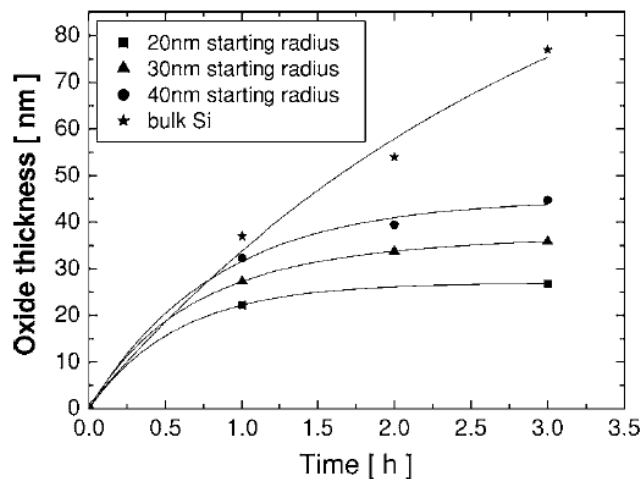


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Oxiddicke bei thermischen Oxidation bei 925°C in Abhängigkeit vom Nanodrahtdurchmesser⁵⁴

Unter Vakuumbedingungen bildet sich wegen dem nicht vorhandenen Sauerstoff keine native Oxidschicht aus. Bringt man eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche ins Vakuum, kommt es zu einem systematischen Abdampfen der Wasserstoffatome von der Oberfläche des Nanodrahts. Zurück bleiben nicht abgesättigte Siliziumbindungen („dangling bonds“)⁵⁵. Durch den Wegfall der meisten Si-H-Bindungen erhöht sich damit die Anzahl der elektrisch aktiven Oberflächenzustände um bis zu einen Faktor 10^4 . Dies bedeutet, dass die Zahl der Rekombinationszentren (Oberflächentraps) erhöht wird und es können vermehrt freie Ladungsträger (zum Beispiel Elektronen) in diesen Zentren gebunden werden⁵⁶. Durch die Abnahme freier Ladungsträger reduziert sich auch die Leitfähigkeit des Si-Nanodrahts.

2.7.3 Oberflächenmodifikation von Si durch H₂O

Ein weiteres Modell für das Entstehen von Oxiden an Si-Oberflächen in hochreinem Wasser (H₂O) wird in einer Arbeit von M. Morita et. al. beschrieben.

Dabei werden drei verschiedenen Mechanismen beschrieben, die zur Ausbildung der Oxidschicht an der Oberfläche führen. Erstens, es bildet sich durch Oxidation ein Si-Oxid direkt zwischen der Oxidschicht und dem Bulkmaterial. Dieses Oxid diffundiert durch die äußere Oxidschicht des Festkörpers nach außen und wird schließlich in hochreinem Wasser gelöst. Der zweite beschriebene Mechanismus besagt, dass das native Oxid direkt an der Si-Oberfläche durch den im Wasser gelösten Sauerstoff gebildet wird. Als dritte Methode wird vermutet, dass es auch möglich sei, dass sich einzelne Si-Atome im Wasser lösen, dort oxidiert werden und sich dann wieder an der Oberfläche anlagern⁵¹.

Wie in Abbildung 19 gezeigt, ist die daraus resultierende Oxidschicht an der Nanodrahtoberfläche hauptsächlich durch Sauerstoffbrücken oder Hydroxydverbindungen terminiert. H-terminierte Verbindungen treten nur mehr direkt an der Si/SiO₂-Grenzfläche auf.

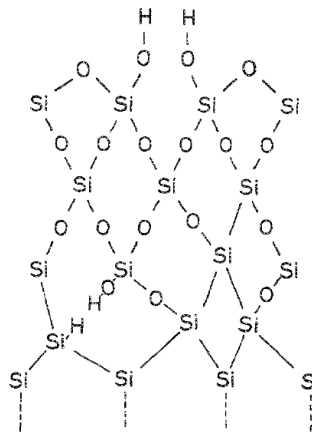


Abbildung 19: Modell einer nativen Oxidschicht auf Si, gewachsen in hochreinem H₂O⁵¹

2.7.4 Oberflächenmodifikation von Si durch Halogene

Salzsäure in wässriger Lösung ist eine stark ätzende Säure und wird in der Halbleitertechnologie oft zum Konditionieren von Oberflächen verwendet. Man unterscheidet dabei zwei mögliche chemische Reaktionen, die dabei auftreten können. Einerseits die Oberflächenchlorierung und andererseits die Bildung von Chlorsilanen.

Eine Versuchsreihe von Gillian Collins und Justin D. Holmes gibt einen Hinweis auf die potentielle Eignung für Ätzprozesse mittels HCl zur Modifikation von Oberflächenpotentialen an Nanodrähten⁴⁰. Dabei wurde die Veränderung der Leitungseigenschaften von Si-Nanodrähten untersucht, die im Vorfeld durch Terpyridinephenyl funktionalisiert wurden. Durch Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) simulierten Paul W. Leu et. al. die Veränderungen der Si-Bandstruktur bei Oberflächenbehandlung mittels Chlorierung, Bromierung und Iodierung.

Diese Simulationen zeigten, dass im Gegensatz zu H-terminierten Si-Nanodrähten die Ladungsträger gleichmäßiger über den Nanodrahtquerschnitt verteilt und nicht im Inneren des Nanodrahts konzentriert sind. Durch die schwächere Bindung der Halogene an den Si-Nanodraht kommt es zu einer Verschmälerung der Bandlücke und somit zu einer Steigerung der Leitfähigkeit der Si-Nanodrähte aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration⁵⁷.

2.7.5 Oberflächenmodifikation von Si mit PFOTS

Oberflächenfunktionalisierung von Si-Nanodrähten kann auch durch deutlich größere Moleküle⁴⁰ erfolgen. Durch die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Ausgangsstoffe ist es möglich, auch einzelne Monolagen gezielt aufzubringen.

Perfluorooctylsilane, in der Kurzform auch PFOTS genannt, weist durch das darin enthaltene Fluor eine sehr hohe Elektronegativität auf⁴⁰. Diese Eigenschaft führt dazu, dass die Oberflächenelektronen verstärkt an die Oberfläche des Nanodrahts gezogen werden. Dieser Umstand sorgt dafür, dass die Austrittsarbeit erhöht⁵⁸ - und nebenbei auch die Oberfläche passiviert wird. Die genaue chemische Zusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten Trichloroperfluorooctylsilan ist in Abbildung 20 ersichtlich.

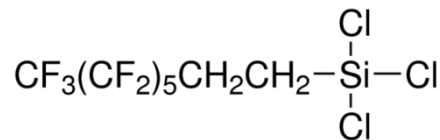


Abbildung 20: Konstitutionsformel von Trichloroperfluorooctylsilan

Die Herstellung von Monolagen aus PFOTS erfolgt im sogenannten molecular vapor deposition (MVD) Verfahren. Dieses erfolgt bei leicht erhöhter Umgebungstemperatur (50°C) in einer Prozesskammer. Dabei gehen an der Halbleiteroberfläche vorhandene Hydroxylgruppen (-OH) mit der Trichlorsilangruppe unter Abspaltung eines Chloratoms eine kovalente Bindung ein⁵⁹. Dadurch ankert das Molekül an der Oberfläche und funktionalisiert diese mit dem Siliziumrest des Moleküls.

Ähnlich wie bei der Bildung von Oxidschichten in hochreinem Wasser bildet sich so eine Si-O-Si-Bindung an der Nanodrahtoberfläche aus. Eine so funktionalisierte Oberfläche ist in Abbildung 21 zu sehen.

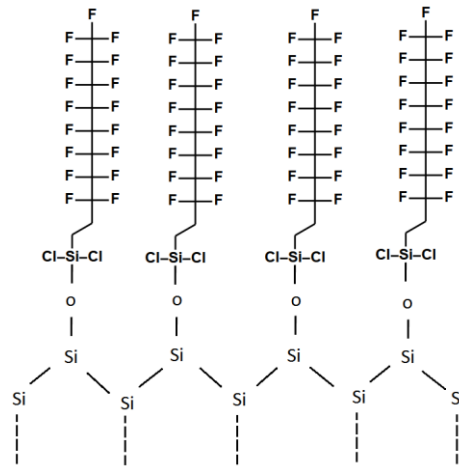


Abbildung 21: Bindung einer Monolage Trichloroperfluorooctylsilan an die Si-Oberfläche

2.8 Elektrische Modellierung kontaktierter Nanodrähte

Als Grundlage für die Erstellung eines elektrischen Ersatzschaltbilds für einen metallkontaktierten Si-Nanodraht diente eine Arbeit von Z. Zhang et. al.⁶⁰, in der die Eigenschaften von Bi_2S_3 -Nanodrähten samt elektrischer Kontakte modelliert und der Ladungsträgertransport im Nanodraht simuliert wurden. Ziel dieser Modellierung war es, den Beitrag der Kontaktwiderstände vom Beitrag des eigentlichen Nanodrahts bei der elektrischen Charakterisierung unterscheiden zu können. Die Grenzfläche Metall-Halbleiter wird dabei als Schottky-Kontakt modelliert. Die dabei auftretende Barrierenhöhe wurde ähnlich wie in Kapitel 2.3 ebenfalls in Abhängigkeit von Materialeigenschaften sowohl des Halbleiters - wie Dotierlevel, Fermi-niveau und Ladungsträgertypus - als auch der Eigenschaften des Kontaktmetalls berechnet.

Ohm'sches Verhalten wurde in dem Modell von Z. Zhang et. al. als Schottkykontakt mit einer sehr kleinen Barrierenhöhe genähert. Unter diesen Annahmen wurden einige charakteristische Grundtypen von gemessenen U-I-Kennlinien, wie beispielsweise lineare, symmetrische, asymmetrische oder gleichrichtende Kurvenverläufe mit einer modifizierten thermionischen Feldemissionstheorie simuliert⁶⁰. Der entsprechende Vergleich zwischen Messung und Simulation wird in Abbildung 22 dargestellt.

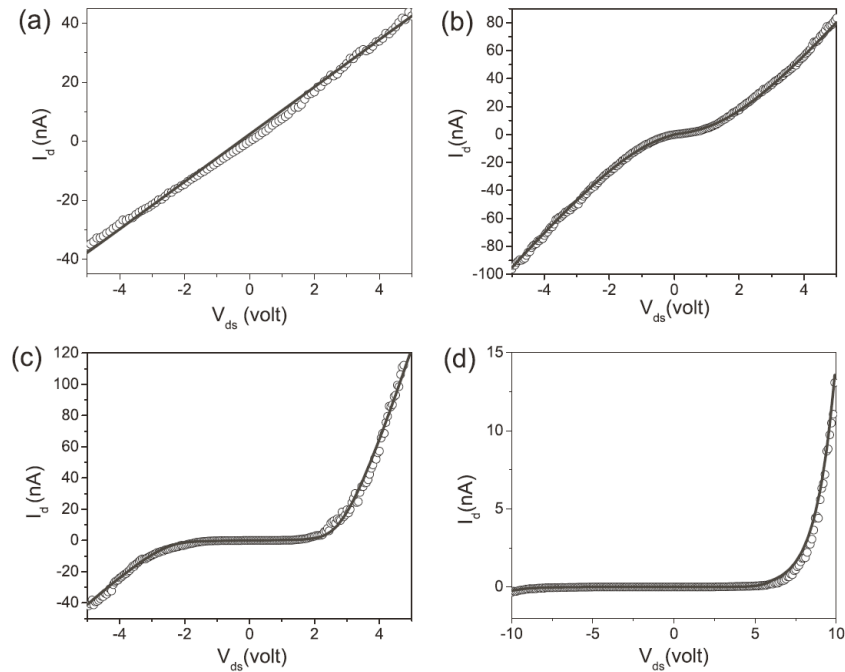


Abbildung 22: Vergleich zwischen Simulation und Messung für (a) lineare, (b) symmetrische, (c) asymmetrische und (d) gleichrichtende U-I-Charakteristiken von Bi_2S_3 -Nanodrähten⁶⁰

Das dabei verwendete Ersatzschaltbild eines solchen „Metall-Halbleiter-Metall“-Bausteins ist in Abbildung 23 abgebildet.

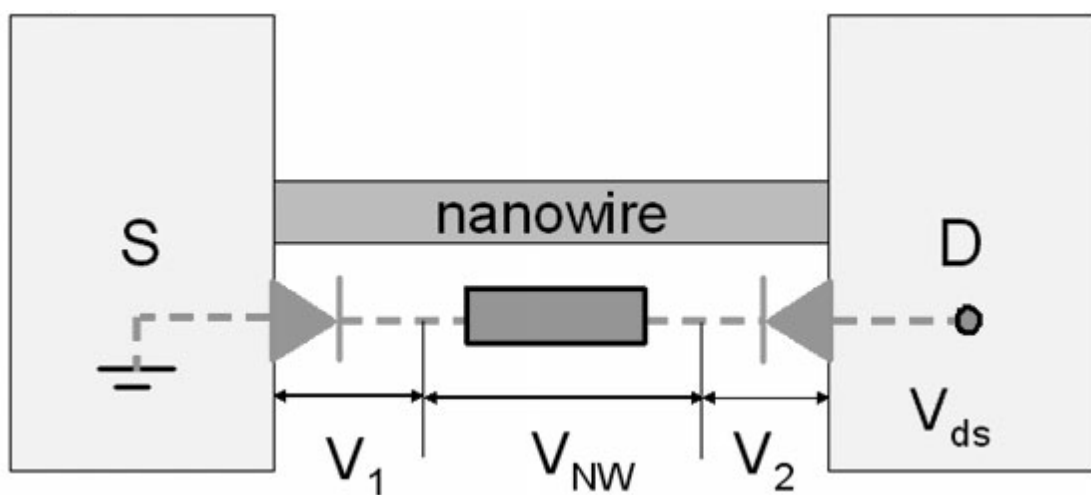


Abbildung 23: Ersatzschaltbild eines kontaktierten Nanodrahts nach Z. Zhang et. al.⁶⁰

Dabei wurde eine Ersatzschaltung eines elektrisch kontaktierten Nanodrahts in Form zweier gegengleich geschalteter Dioden und eines Serienwiderstands vorgeschlagen.

Angewendet auf die Gegebenheiten der in dieser Arbeit verwendeten Ni-Si-Grenzflächen wurde ein analog dazu aufgebautes Modell entwickelt. Zusätzlich wurde das Ersatzschaltbild auf den Fall einer partiellen Oberflächenbehandlung des Nanodrahts erweitert. Dazu wurde angenommen, dass zwischen dem mit Lack bedecktem Abschnitt des Nanodrahts und dem Ätzfenster eine zusätzliche Grenzschicht in Form eines p-n-Übergangs entsteht. Dieser weist ein Gleichrichtungsverhalten auf und wird somit ebenfalls mit einer Diode modelliert. Dazu ist es außerdem nötig, den Nanodraht im Modell in zwei Abschnitte zu unterteilen, da sich durch die partielle Oberflächenmodifikation nur jeweils die elektrischen Eigenschaften eines Teilabschnitts des Si-Nanodrahts verändern. Diese Abschnitte werden wiederum durch zwei separate Serienwiderstände modelliert.

Die Konfiguration des allgemeinsten Falls eines elektrischen Ersatzschaltbilds des Si-Nanodrahts mit Ni-Kontakten und Ätzfenster ist in Abbildung 24 zu sehen.

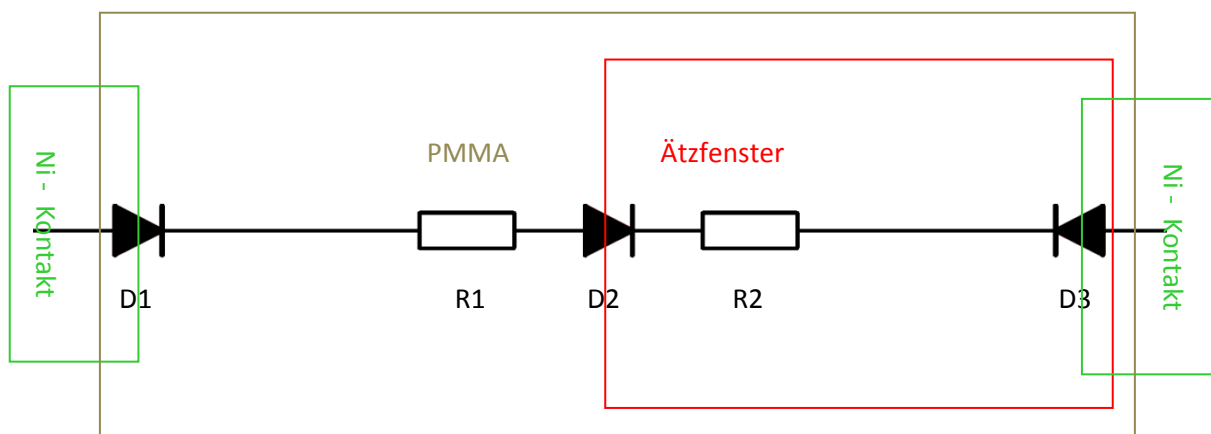


Abbildung 24: Ersatzschaltbild eines kontaktiert, partiell behandelten Nanodrahts mit Ätzfenster, Dioden am Metall-Halbleiter- und am p-n-Übergang, Serienwiderstände an den Nanodrahtabschnitten zwischen den Übergängen

Für den Fall ohne Ätzfenster ist die Diode D2 nicht notwendig, da es durch den Wegfall der partiellen PMMA-Beschichtung und somit der Lackkante keine Grenzschicht in der Mitte des Nanodrahts gibt. Die Widerstände R1 und R2 können dann zusammengefasst werden und es entsteht wieder das ursprüngliche von Z. Zhang et. al. angenommene Ersatzschaltbild.

2.9 Elektronenstrahlolithographie

Bei der Elektronenstrahlolithographie handelt es sich um ein maskenloses Belichtungsverfahren zur Strukturierung von elektronenempfindlichen Lacken. Ähnlich der herkömmlichen Fotolithographie, bei der ein lichtempfindlicher Lack - auch Resist genannt - durch die Exposition mit Licht chemisch dahingehend verändert wird, dass er entwickelt werden kann, nutzt man bei der Elektronenstrahlolithographie fokussierte Elektronen. Dabei bedient man sich des von Louis de Broglie 1923 in seiner Doktorarbeit entdeckten Zusammenhangs der Welleneigenschaften von Elektronen, auch Welle-Teilchen-Dualismus genannt⁶¹. Der Zusammenhang für die sogenannte De-Broglie-Wellenlänge λ_e ist in nachstehender Gleichung dargestellt, wobei h das Plank'sche Wirkungsquantum und p_e den Elektronenimpuls sind:

$$\lambda = \frac{h}{p_e}$$

Diese Gleichung besagt, dass man einem bewegten Elektron über den Impuls eine entsprechende Wellenlänge zuschreiben kann, wobei letztere hinreichend großer Geschwindigkeit des Elektrons deutlich kleiner ist als jene von sichtbarem Licht und darüber hinaus auch kleiner als bei Ultraviolettstrahlung. Dadurch erreicht man eine sehr hohe Auflösung des zu belichtenden Musters und kann dadurch kleinere Strukturen realisieren als bei optischer Lithographie. Die theoretische Auflösungsgrenze liegt - je nach Beschleunigungsspannung der Elektronenquelle - bei etwa 5 pm. Durch reale Einschränkungen wie nicht punktförmige Elektronenquellen, Linsenfehler bei Strahlfokussierung und Strahlführung sowie Qualität und Eigenschaften des Lacks ergibt sich eine praktisch erreichbare Auflösung von circa 10 nm.

Bei einem Elektronenstrahlschreiber handelt es sich im Wesentlichen um ein Rasterelektronenmikroskop (REM), das mit einer Systemerweiterung versehen ist, die es durch gezielte Steuerung der Ablenkspulen erlaubt, den Elektronenstrahl auf einer Probe zu führen, um dort die Belichtung gezielt zu initiieren. Eine spezielle Software ermöglicht es, in einer CAD-ähnlichen Umgebung das Layout der später zu belichtenden Bereiche zu definieren. Ein Positionierungssystem, das sich an vorher auf den Proben angebrachten Markern orientiert, erlaubt ein Wiederfinden von Strukturen auf einer Probe, ohne dass diese dabei durch den Elektronenstrahl abgetastet werden muss, was zu einer unbeabsichtigten Belichtung des Fotolacks führen würde.

Durch die Bestrahlung der Probe mit Elektronen werden die Polymerketten des Lacks gespalten und somit seine chemischen Eigenschaften verändert. Die dadurch verbleibenden kurzkettigeren Polymere können jedoch - im Gegensatz zum PMMA selbst - durch die im Entwicklerbad enthaltenen Chemikalien gelöst werden. Das Resultat ist letztendlich, dass die Lackschicht in den

durch die Elektronen belichteten Bereichen der Probe nicht mehr vorhanden ist. Die vorher belichteten Bereiche sind somit nach dem Entwickeln nicht mehr durch eine Lackschicht bedeckt.

2.10 Elektrische Widerstandsmessung bei Nanodrähten

Um das elektrische Verhalten von intrinsischen Si-Nanodrähten verstehen zu können, gilt es deren grundlegende elektrische Materialeigenschaften zu vermessen. Bedeutend dabei ist der elektrische Widerstand. Eine wichtige Kenngröße bei Halbleitermaterialien ist dabei der spezifische Widerstand, welcher unabhängig von der Geometrie des zu vermessenden elektrischen Leiters angegeben werden kann.

Sind nur zwei Zuleitungen zum Nanodraht vorhanden, so spricht man von einer Zweipunktmessung. Dabei werden die Strom-Spannungspaare direkt an den Zuleitungen gemessen. Diese Konfiguration hat den Nachteil, dass die Widerstände der Zuleitungen und der Kontaktwiderstände an den Kontaktpads in die Messung mit einfließen und etwaige extern eingekoppelte Felder in den Zuleitungen zu Störungen beim Messergebnis führen können.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands ist daher üblicherweise die sogenannte Vierpunktmessung. Wie Abbildung 25 zeigt, werden dabei vier elektrische Kontakte nebeneinander an den Nanodraht angelegt. An den Außenkontakten wird nun ein definierter Strom durch Anlegen einer Spannung eingeprägt. Die beiden Innenkontakte werden hingegen stromfrei gehalten und greifen die Spannung an den Kontakten ab.

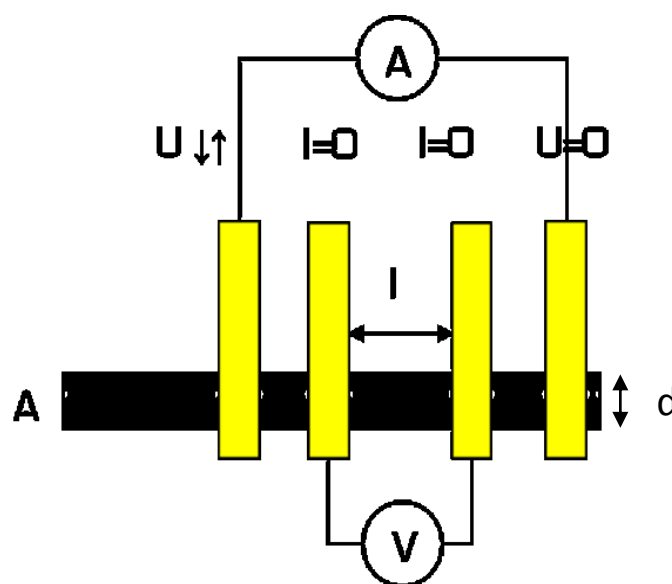


Abbildung 25: Vierpunktmessung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands eines Nanodrahts

Aufgrund dieses Strom-Spannungspaares lässt sich über das ohm'sche Gesetz ein elektrischer Widerstand R berechnen. Durch die Geometrie des Nanodrahts, die mit REM-Aufnahmen bestimmt wird, kann der spezifische Widerstand ρ des jeweiligen Drahts berechnet werden wobei l der Abstand der beiden inneren Elektroden ist und A die Querschnittsfläche des Nanodrahts mit dem Durchmesser d ist:

$$R = \frac{U}{I}$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$$

$$A = \pi \frac{d^2}{4}$$

3 Experimenteller Teil

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Probenpräparation, dem Wachstum der Nanodrähte, der elektrischen Kontaktierung und der anschließenden Untersuchung der Nanodrähte.

Dabei wird die Konstruktion eines Vakuummessstands beschrieben. Ziel war es, einen Messstand zu konzipieren, der es ermöglicht, die elektrischen Eigenschaften von Nanodrähten in unterschiedlichen Atmosphären zu untersuchen.

3.1 Konstruktion der Vakuumkammer

Die zu konstruierende Messapparatur fordert folgende Funktionen:

- Vakuumpumpe und Druckmesseinheit
- Gaseinlass zum definierten Einlassen beliebiger Gase
- Verdampfer zum definierten Einlassen von Flüssigkeitsdämpfen
- Probenhalter für elektrisch kontaktierte Nanodrahtproben
- Elektrische Vakuumdurchführungen zur elektrischen Vermessung der Proben

Abbildung 26 zeigt den nach diesen Anforderungen konstruierten Messaufbau.

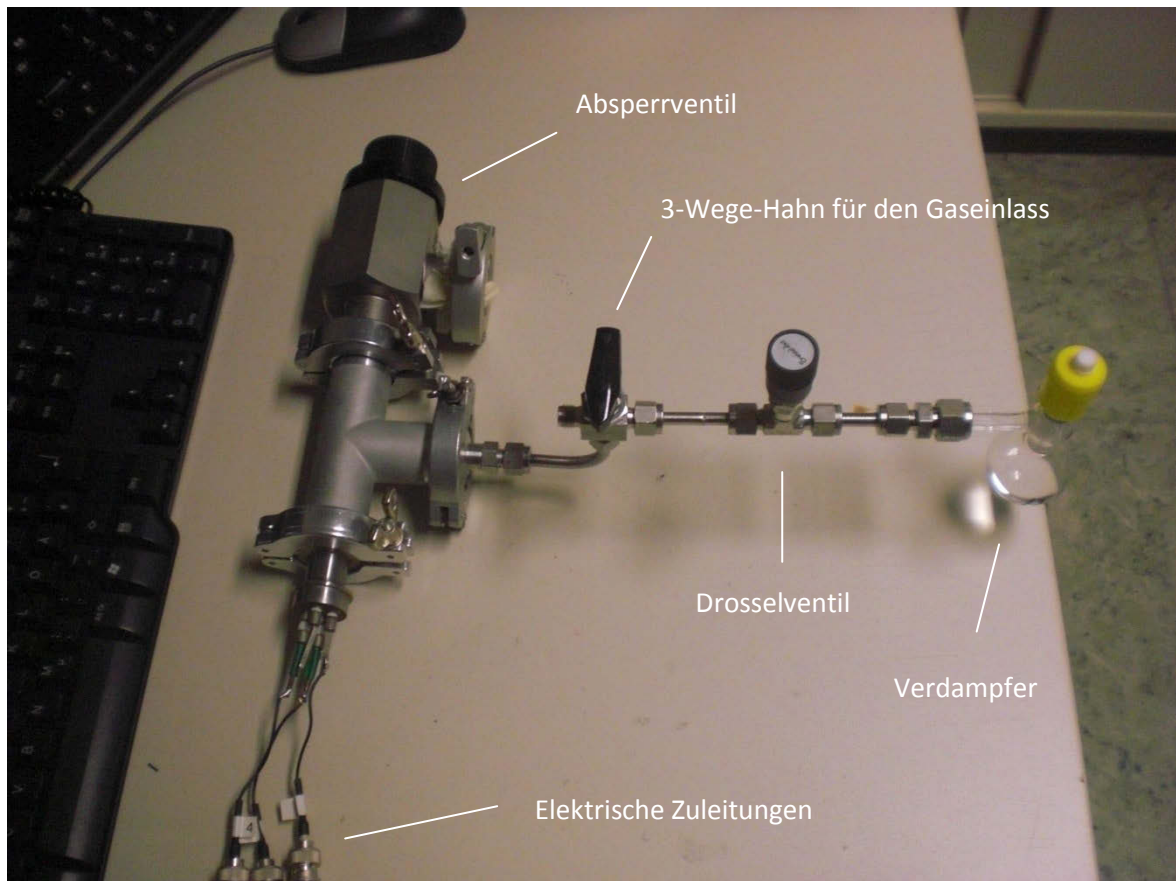


Abbildung 26: Vakuumkammer mit angeschlossenem Verdampfer, elektrischen Zuleitungen und Einbeziehungswise Auslassventilen

Der für diesen Zweck konstruierte Messaufbau besteht aus einem Reservoir, welches gleichzeitig auch als Verdampfer fungiert, in dem die in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Substanzen in die Vakuumkammer verdampft werden können. Der Vorratsbehälter verfügt über einen eigenen Absperrhahn, sodass dieser unter Erhaltung des Vakuums in der Prozesskammer gegen einen mit anderem Inhalt getauscht werden kann.

Zusätzlich verfügt die Kammer über einen 3-Wege-Hahn, über den sich die Kammer mit beliebigen Gasen fluten lässt.

Der schematische Aufbau des Messstands sieht eine zentrale Vakuumkammer in Form eines T-Stücks vor, in welcher die Probe eingebaut wird. Dieses Bauteil nimmt gleichzeitig auch die elektrischen Vakuumdurchführungen auf. Am einen Ende können Gase oder Dämpfe in die Kammer dosiert eingelassen werden, die Kammer durchströmen und am anderen Ende durch den Vakuumpumpenstand wieder abgesaugt werden. Mittels einer Turbomolekularpumpe kann die gesamte Apparatur evakuiert werden. Durch die Kontroll- und Anzeigeeinheit des Pumpenstands ist es möglich, einen bestimmten Kammerdruck einzustellen und automatisch aufrecht zu erhalten. Um mögliche Verunreinigungen oder potentiell toxische Stoffe nicht ungefiltert an die Atmosphäre abzugeben, ist dem Pumpenstand ein Absorber nachgeschaltet, dessen nun gefilterte

Abgase wiederum von einer Absaugung aufgenommen werden. Durch diesen Aufbau wird angenommen, dass die Probe gut von den eingelassenen Gasen umspült und angeströmt wird und somit die Einwirkung auf die Oberfläche der Nanodrähte gegeben ist.

Die Messkammer kann beiderseits sowohl vom Gaseinlass als auch vom Pumpenstand mittels eingebauter Ventile getrennt werden. Es ist somit auch möglich, mittel- bis längerfristige Effekte durch zunehmende Adsorption oder Abdampfen der Oberflächenmoleküle der Nanodrähte nach Abtrennen der Absaugung oder des Einlasses zu beobachten.

Alle Bauteile der Vakuumkammer bestehen aus Edelstahl 316 (V4A), gelten als im technischen Wortlaut „ziemlich beständig“ gegenüber konzentrierter Salzsäure⁶², stark verdünnter beziehungsweise gasförmiger Flusssäure⁶³ und weisen daher eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit auf.

Dadurch, dass die Flansche des zentralen T-Stücks aus gleich großen Standardvakuumanschlüssen bestehen, kann auch die geometrische Anordnung von elektrischer Durchführung, Einlass und Pumpenanschluss einfach verändert werden, falls dies eine zukünftige Anwendung bedingen sollte.

Im Anlagenschema (Abbildung 27) ist einlassseitig von linker Hand aus neben dem Gasreservoir das Flüssigkeitsreservoir mit der zu verdampfenden Flüssigkeit zu sehen. Der Glaskolben ist durch ein separates Ventil absperrbar, um diesen auswechseln zu können, ohne das Vakuum in der Anlage brechen zu müssen. Das Anschlussrohr aus Glas wird durch eine Quetschverschraubung mit Gummidichtung an die Gaszuleitung angeschlossen. Dahinter befindet sich ein Drosselventil, um die zuströmende Gasmenge regeln zu können. Mit einem Dreiwegehahn wird die Verbindung zur Vakuumkammer hergestellt. Dieser Hahn dient gleichzeitig auch zur Belüftung der Vakuumkammer, sowohl mit Umgebungsluft, oder – falls gewünscht – auch durch Anschließen eines anderen beliebigen Spülgases. Die einzelnen Komponenten wurden mit Rohr-Quetschverschraubungen verbunden.

Auslassseitig befindet sich ein Tellerventil mit einer Mikrometerschraube, um einerseits den Vakuumstand von der Kammer zu trennen und um andererseits die Pumpleistung - Regelung des Saugvermögens durch Querschnittsverengung - zu regulieren.

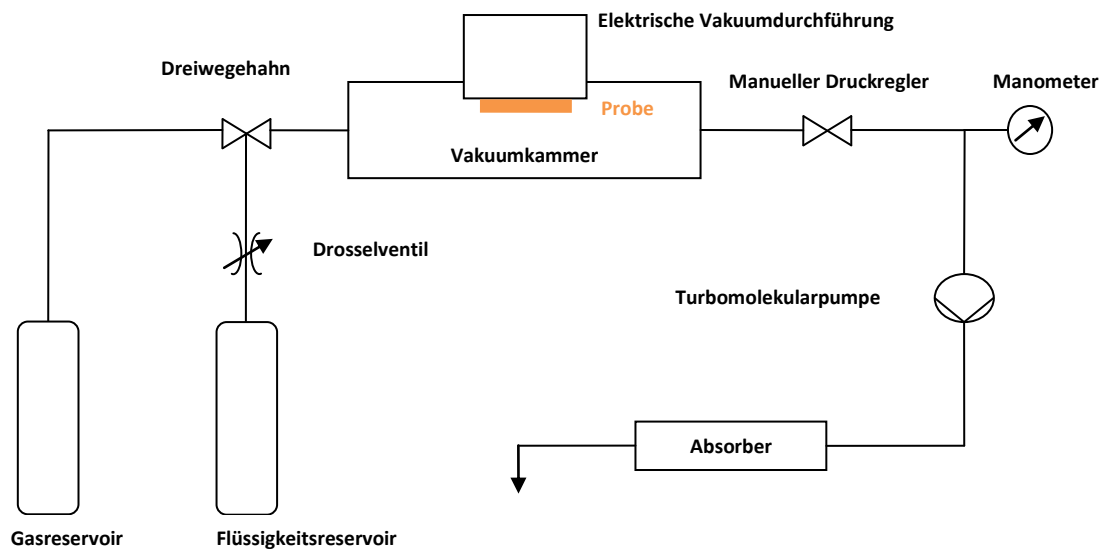


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Messkammer mit Gas- und Flüssigkeitsreservoirs, elektrischer Vakuumdurchführung, Druckregler, Druckmess- und Vakuumeinheit als auch dem Gasabsorber

3.1.1 Probenhalter

Der eigentliche Probenhalter besteht aus einer Isolierenden Platine, auf der mehrere parallele Leiterbahnen aufgedampft wurden, die an einem Ende mit den Steckverbindungen verlötet wurden. Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, wird der Probenhalter nur mittels einer Steckverbindung an der elektrischen Vakuumdurchführung gehalten. Diese Steckverbindung dient gleichzeitig auch als elektrischer Kontakt zum auswechselbaren Probenhalter. Vom anderen Ende wurden mithilfe eines Wire-Bonders sehr dünne, freitragende Golddrähte direkt auf die Kontaktpads der eigentlichen Probe mit den Si-Nanodrähten gelötet. Dabei kam ein „wire-bonding“-Verfahren zur Anwendung, bei dem eine Kombination aus Anpressdruck, Temperatur und Ultraschall die Verbindung zwischen den ca. 25µm dünnen Draht und den Leiterbahnen beziehungsweise den Kontaktpads herstellt. Der externe Anschluss der elektrischen Vakuumdurchführung erfolgt mittels Koaxialsteckern.

Ein Nachteil dieser einfachen Konstruktion ist die relativ schlechte elektrische Abschirmung gegen externe Felder, wie man bei den nachfolgenden elektrischen Messungen teilweise sehen konnte. Durch das Fehlen einer effektiven Abschirmung war es nötig, die Zuleitungen bis zu den Bajonettanschlüssen mit einer weiteren externen Abschirmung aus Alufolie zu versehen.

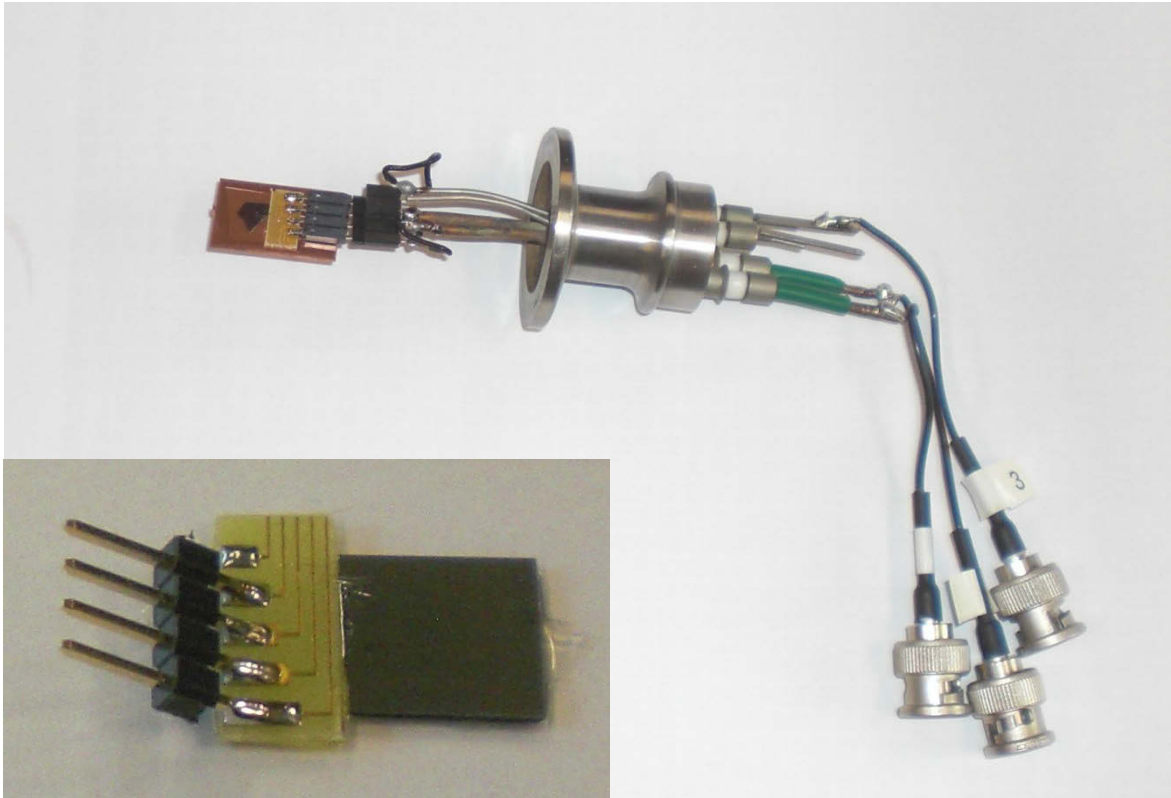


Abbildung 28: Detailansicht des Vakuumflanschs mit elektrischen Vakuumdurchführungen, Im Insert ein bestückter, wechselbarer Probenhalter

Das Insert in Abbildung 28 zeigt einen bestückten Probenhalter. Auf dem Trägerplättchen, das als Basis für den Wafer als auch für die Platine mit den Leiterbahnen dient, wird mittels eines Zweikomponentenkleber die Probe aufgeklebt und anschließend mit dem Wire-Bonder elektrisch mit den Leiterbahnen des Probenträges verbunden.

3.2 Probenpräparation für die VLS-Synthese

Also Substrat für das Nanodrahtwachstum wurden bei dieser Versuchsreihe ein Si-Wafer mit der Orientierung (100) verwendet. Bei entsprechend präparierter Oberfläche entstehen dabei bei der anschließenden Synthese epitaktisch gewachsene Nanodrähte mit der Hauptwachstumsrichtung $[111]^{24}$.

Für die leichtere spätere Handhabung, die vor allem durch den Durchmesser des Rohrofens für den LP-CVD-Prozess limitiert ist, wurden die Probenträger in ca. 1 cm x 1 cm große Plättchen gespalten.

3.2.1 Entfernung organischer Verunreinigungen

Durch die Qualität der durchgeführten Probenpräparation kann man das Ergebnis des anschließenden LP-CVD-Wachstumsprozesses maßgeblich beeinflussen.

Der erste Reinigungsschritt besteht darin, organischen Verunreinigungen von der Si-Oberfläche zu entfernen, die sich durch Aufbewahrung in „Nichtreinraumumgebung“ angelagert haben. Dies wird durch ein ca. 10-sekündiges Spülen mit Aceton erreicht. Optional kann dieser Schritt auch noch durch ein Ultraschallbad in Aceton erweitert werden. Um ein Eintrocknen von Rückständen, die sich im Aceton befinden, und die damit einhergehende Schlierenbildung zu verhindern, spült man die Waferoberfläche anschließend mit Isopropanol ab. Als letzten Arbeitsschritt wurde das Waferstückchen mittels N_2 trocken geblasen.

Aufwendigere Reinigungsverfahren wie z.B. ein RCA-Cleaning⁶⁴ haben sich als nicht notwendig herausgestellt, da kaum metallische Partikelverunreinigungen auf den Wafern vorlagen. Somit ist auch gewährleistet, dass die Oberflächenrauigkeit trotz der Reinigungsschritte klein bleibt, da diese durch RCA-Cleaning üblicherweise vergrößert wird⁶⁵.

3.2.2 Entfernung der nativen Oxidschicht

Durch die Lagerung von Silizium an Atmosphäre bildet sich durch die Reaktion mit dem Luftsauerstoff eine native Oxidschicht aus. Da diese verhindert, dass die Nanodrähte epitaktisch auf dem Si-Substratträger aufwachsen, ist es notwendig, diese vor dem Aufbringen des Katalysators zu entfernen. Hierfür verwendet man gepufferte Flusssäure (BHF). Diese lag bereits durch den Hersteller in 5 %ig verdünnter Lösung vor. Die Pufferung sorgt dafür, dass die Säurekonzentration während eines Ätzschritts konstant bleibt. Um die circa 2 nm dicke, native Oxidschicht zu entfernen schwenkt man die Probe für ca. 10 s in BHF. Anschließend werden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült und mittels N_2 trocken geblasen.

3.2.3 Aufbringen des Katalysators für die VLS-Synthese

Das Aufbringen des Katalysators für die VLS-Synthese von Nanodrähten stellte eine große Herausforderung hinsichtlich der Größenverteilung der beim anschließenden Wachstum entstehenden Nanodrähte auf dem Probenträger dar.

Das Standardverfahren für VLS Wachstum von Nanodrähten, wie bereits 1964 von Wagner und Ellis¹⁷ beschrieben, ist das flächige Aufbringen einer dünnen Katalysatorschicht durch das Aufdampfen einer dünnen Au-Schicht. Dabei wird das aufzudampfende Material in einem Metallschiffchen unter Ultrahochvakuumbedingungen so lange elektrisch beheizt, bis es verdampft und sich auf der Probenoberfläche niederschlägt.

Eine weitere weit verbreitete Methode ist das Auftragen des Katalysators in eine Sputteranlage durch Kathodenzerstäubung. Bei diesem Verfahren werden positiv geladene Argonionen - ebenfalls im Vakuum - durch ein elektrisches Feld auf ein Au-Target beschleunigt, sodass sie möglichst kleine Goldcluster herausschlagen, welche sich wiederum auf der Oberfläche der Probe ablagern. Diese beiden Verfahren erzeugen eine sehr gleichmäßige Schicht mit gut kontrollierbarer Dicke auf den zu beschichtenden Substraten. Durch das unmittelbar vor dem Wachstum der Nanodrähte erfolgende Aufheizen der Probe agglomeriert diese Schicht zu kleinen Nanopartikeln, die schließlich als Startpunkte für das Wachstum der Nanodrähte dienen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Metallkolloide aus einer Lösung direkt auf das Substrat aufzubringen. Diese waren in verschiedenen Durchmessern kommerziell erhältlich und wurden in einer wässrigen Trägerlösung geliefert. Dabei standen auch wieder mehrere Methoden – vom einfachen Pipettieren bis zum Aufspinnen mittels einer Schleuderplatte - zur Auswahl.

Das Aufsputtern einer ca. 2 nm dicken Au-Schicht, die sich durch einen anschließenden Temperaturschritt zu Kugelsegmenten aus Au agglomerieren, erwies sich aufgrund der unterschiedlichen Größen der einzelnen Agglomerate - die letztendlich die Dicke der Nanodrähte bestimmen - als nicht brauchbar. Der Durchmesser der Katalysatorkügelchen in diesem Stadium gibt nämlich beim anschließenden LP-CVD-Wachstum auch den Durchmesser der daraus abgeschiedenen Nanodrähte vor.

Simplem Auftropfen einer verdünnten Kolloidlösung mit einer Mikroliterpipette und anschließendes Verdunsten der Trägerlösung bei leicht erhöhter Substrattemperatur, erwies sich als die geeignetste Methode. Da die Goldkügelchen bereits von Herstellerseite in einheitlicher Größe vorlagen, war das Wachstumsergebnis der Nanodrähte im Hinblick auf deren Durchmesser weitestgehend einheitlich und gut reproduzierbar. Es sind somit beim LP-CVD-Wachstum im Bezug auf die Geometrie gleichartige Nanodrähte zu erwarten.

3.3 Nanodrahtwachstum mittels LP-CVD

Die Herstellung der Si-Nanodrähte erfolgte mittels des LP-CVD-Verfahrens. Der Partialdruck des SiH_4 gibt zusammen mit der Temperatur im Prozessofen die Hauptwachstumsrichtung des Nanodrahts am jeweiligen Substrat vor.

Das Wachstum wurde jeweils bei gleicher Temperatur von 500 °C durchgeführt. Variiert wurde jedoch bei den unterschiedlichen Testreihen der Druck in der Prozesskammer, da man für bestimmte unterschiedliche SiH_4 -Partialdrücke unterschiedliche Hauptwachstumsrichtungen erwartet.²⁴

3.3.1 Aufbau des LP-CVD WachstumsOfens

In Abbildung 29 ist der reale Aufbau des Prozessofens abgebildet. Das Nanodrahtwachstum findet im Inneren einer Quarzglasröhre statt. Der graue Gitterzylinder beinhaltet den verschiebbaren Rohrofen. Im Bereich unter dem eigentlichen Ofen sind die Steuerung, die Gaszuflussregler und die Vakuumpumpe untergebracht. Am linken Ende des Rohrofens ist der manuelle Druckregler zu erkennen. Nicht im Bild ist der Gasschrank für die Aufbewahrung der Präkursorgasflaschen. Da SiH_4 als selbstentzündlich an Luft gilt, besitzt dieser Schrank eine eigene Absaugung um bei eventuell auftretenden Lecks in den Gasmischern während des Wachstums keine kritischen SiH_4 -Konzentrationen in der Umgebung des Ofens entstehen zu lassen.

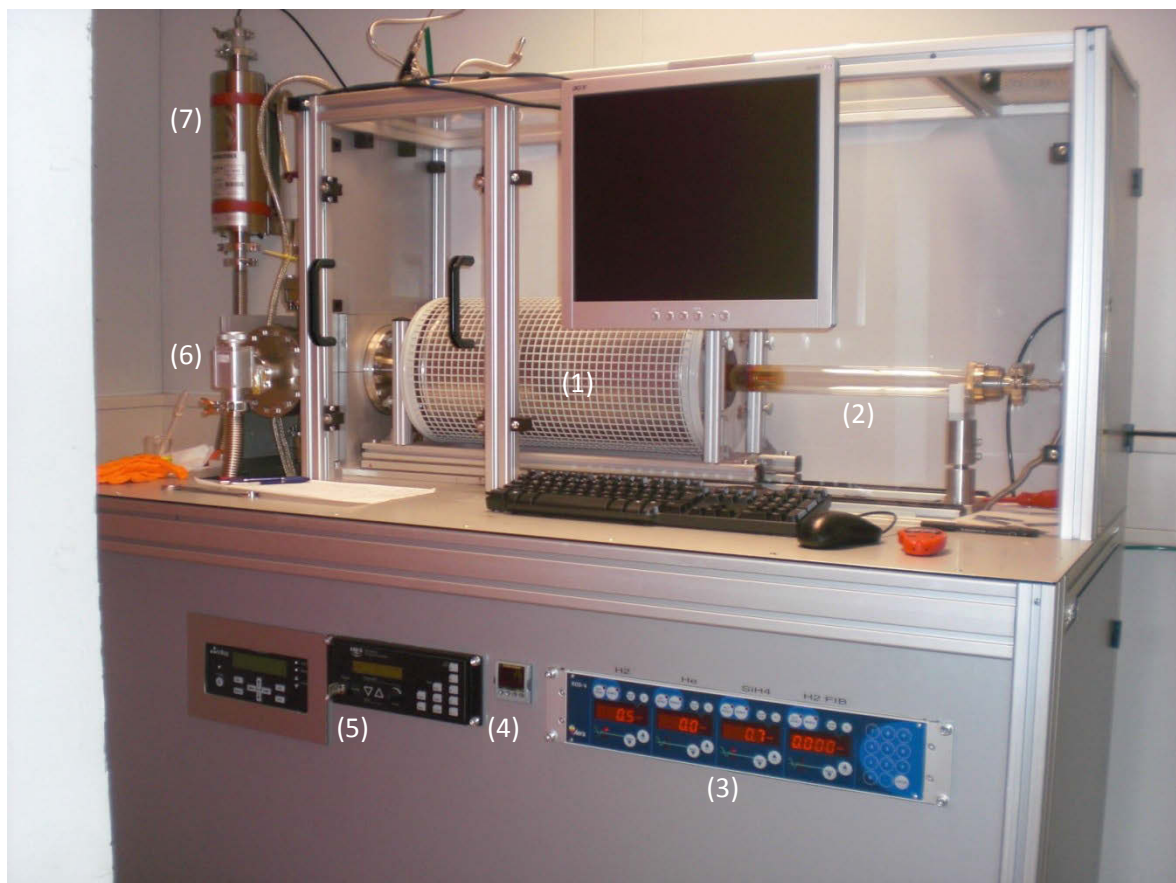


Abbildung 29: Computergesteuerter LP-CVD Prozessofen. (1) verschiebbarer Rohrofen, (2) Quarzglasröhre als Prozesskammer, (3) MFC-Steuereinheit, (4) Temperatursteuerung, (5) Druckanzeige, (6) Manueller Druckregler, (7) Absorber

Der eigentliche Wachstumsvorgang erfolgte mittels der sogenannten LP-CVD. Wie Abbildung 30 zeigt, wird dabei ein Präkursorgas aus verdünntem Silan (2% SiH_4 , 98% He) zusammen mit

Wasserstoff (H_2) in eine Quarzröhre eingeleitet. Die Gasmischung erfolgt durch drei Mass-Flow-Controller (MFC), die jeweils eine maximale Durchflussmenge von 100 sccm erlauben. Dieses Gemisch wird auf der linken Seite in die Quarzglasröhre mittels eines Vakuumsflanschs eingeleitet. Dieser Flansch dient gleichzeitig auch als Schleuse für den Probenträger sowie als Belüftungsventil für die gesamte Anlage.

Am rechten Ende der Röhre befinden sich zwei Druckmessdosen und eine Vakuumpumpe (Zweikolbenpumpe). Die Einstellung des Arbeitsdrucks erfolgt mithilfe eines manuellen Druckreglers, der zwischen Kammer und Pumpe geflanscht ist. Die Abgase der CVD-Prozesse dürfen nicht direkt an die Umgebung abgegeben werden, da sie - zwar in sehr geringer Konzentration - das hoch entzündliche SiH_4 enthalten kann. Es ist daher notwendig, der Kolbenpumpe einen Absorber nachzuschalten. Danach wird das Restgas über den Abzug abgeleitet.

Die Quarzglasröhre ist von einem axial beweglichen Rohrofen umschlossen, der ein Aufheizen auf eine Temperatur von bis zu $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ erlaubt. Ein Thermoelement und eine Steuerung zur automatischen Temperaturregelung sind im Ofen integriert.

Für das einheitliche Wachstum wurden die Proben auf einen Trägerplättchen aus Silizium aufgelegt und mithilfe eines Quarzglasstabs im Inneren des Ofens (der Quarzglasröhre) platziert. Dabei war auf die genaue Platzierung der Probe zu achten, da der Ofen nur in einem schmalen Bereich im Zentrum der Heizröhre auf die korrekte Temperatur kalibriert ist.

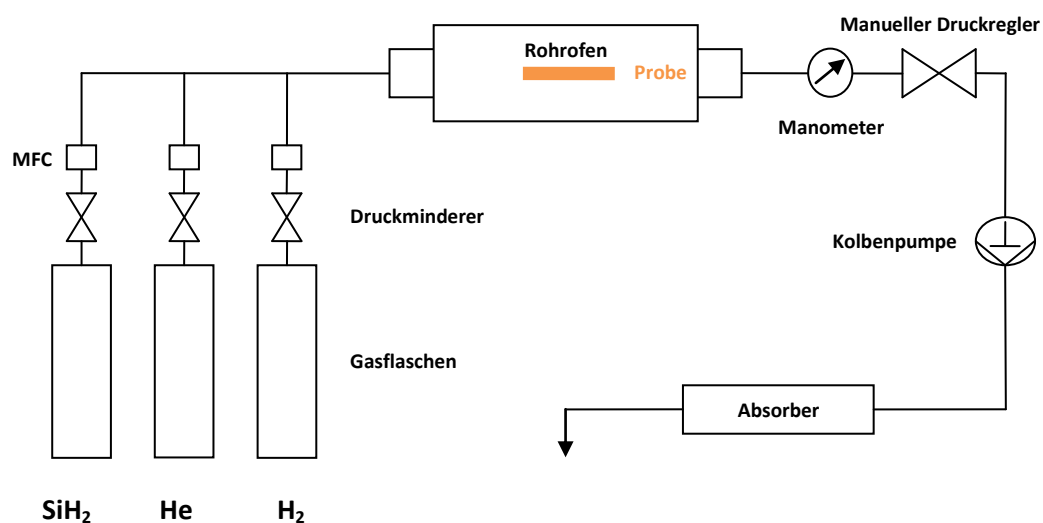


Abbildung 30: Anlagenschema des LP-CVD NanodrahtwachstumsOfens mit Gasbehältern, Massflowcontrollern, manuellem Druckregler, Mess- und Vakuumeinheit als auch dem Gasabsorber

3.3.1 Nanodrahtwachstum im VLS-Verfahren

Als Präkursorgas für die Si-Nanodrähte wurde in dieser Arbeit SiH_4 verwendet. Dieses farblose und an Luftsauerstoff selbstentzündende Gas wird in He verdünnt, um besseres Handling und Sicherheit zu gewährleisten. Dieses He dient gleichzeitig als Trägergas für das SiH_4 . Durch weiteres Zumischen von He kann die absolute Konzentration von SiH_4 und somit sein Partialdruck im Prozessofen kontrolliert werden.

Die folgende Beschreibung ist exemplarisch für einen typischen Wachstumsvorgang für Si-Nanodrähte. Zuerst wurde die Röhre etwa 10 min bis zum Enddruck der Vakuumpumpe bei etwa 10 Pascal evakuiert um eventuell vorhandene Restgase und Adsorbate an den Innenwänden zu entfernen. Danach erfolgte eine mehrminütige Spülphase mit He (70 sccm), die auch gleichzeitig dazu dient, den Arbeitsdruck manuell einzustellen. Dieser lag - je nach gewünschter Hauptwachstumsrichtung - bei 3 mbar beziehungsweise 15 mbar.

He eignet sich dazu, da das Präkursorgas – bestehend aus Trägergas (He) und SiH_4 - ebenfalls zu 98% daraus besteht und als Inertgas nicht am eigentlichen Wachstumsprozess beteiligt ist. Anschließend wurde der Glasfluss auf eine Mischung aus H_2 (10 sccm) und besagtem SiH_4 -He-Präcursor mit einer Flussrate von 100 sccm umgestellt. Der Wasserstoff dient dazu, eine reduzierende Atmosphäre aufrecht zu halten. Nun beginnt die Aufheizphase, die typischerweise mit einer Heizrate von 1°Cs^{-1} erfolgt. Es ist möglich, den Rohrofen während der Heizphase horizontal zu verschieben, um den Probenträger noch nicht der vollen Ofentemperatur auszusetzen, damit mögliche transiente Effekte auszuschließen sind, die schon vor Erreichen der Zieltemperatur auftreten.

Die eigentliche Wachstumstemperatur lag bei allen hier beschriebenen Versuchen bei 500°C . Diese Temperatur wurde, da die Länge der entstehenden Nanodrähte – neben dem Partialdruck des SiH_4 - hauptsächlich von der Wachstumsdauer abhängt, so lange gehalten, bis sie die gewünschte Länge von mehreren Mikrometern erreicht hatten. Das Längenwachstum betrug bei einem Prozessdruck von 15 mbar in etwa 250 nm min^{-1} . Bei diesem Arbeitsdruck dauerte der Wachstumsvorgang dann circa 80 bis 120 min bei 3 mbar. Das Heizprofil eines solchen Vorgangs ist in Abbildung 31 zu sehen.

Nach Abschalten der Heizung des Rohrofens wurde dieser horizontal aus dem Zentrum verschoben, um ein rasches Abkühlen der Proben zu gewährleisten. Dadurch sank die Temperatur der Proben stark ab, die Katalysatortemperatur fiel unter den kritischen Wert der eutektischen Temperatur von circa 363°C und das Nanodrahtwachstum kam zum Erliegen. Eine abschließende Abkühl- und Spülphase bei gleichbleibendem Gasgemisch wurde eingeleitet, gefolgt von der Belüftung des Vakuumsystems und der Probenentnahme.

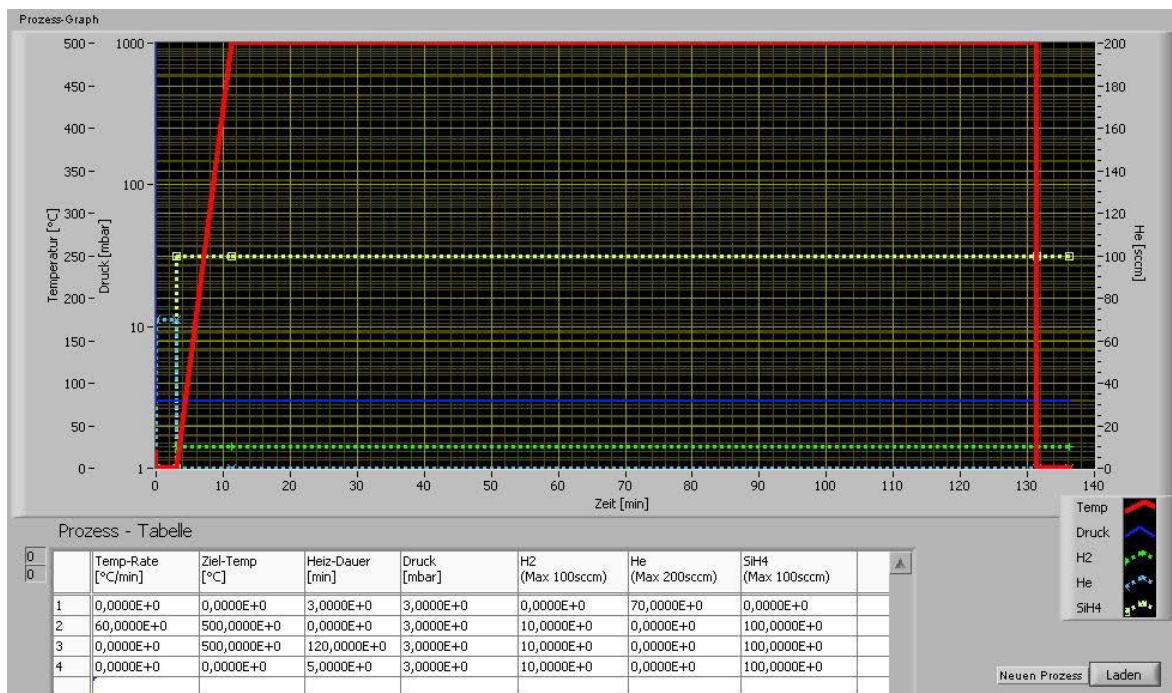


Abbildung 31: Reaktion- und Heizprofil eines Si-Nanodrahtwachstums bei 500 °C. Es zeigt Temperatur, Gasfluss und –druck im zeitlichen Verlauf

Die auf den Proben befindlichen Nanodrähte wurden anschließend „abgeerntet“. Dazu kamen die Proben in einen mit Isopropanol gefüllten Mikroreaktionsbehälter und unter Einwirkung von Ultraschall brachen die Nanodrähte vom Trägersubstrat ab und lagen schließlich emulgiert in der Isopropanollösung vor. Anschließend wurden die Si-Nanodrähte mit einer Mikroliterpipette angesaugt und auf einen geeigneten Wafer aufgetropft. Die Trägerflüssigkeit wurde verdampft und die Nanodrähte lagen danach plan und sehr dicht verteilt auf der Oberfläche auf.

3.4 Elektrische Kontaktierung von Nanodrähten

Da Nanodrähte – wie der Name schon besagt – sehr klein sind, war es für die elektrische Charakterisierung notwendig, die Anschlusskontakte mithilfe lithographischer Methoden zu fertigen. Diese Kontakte müssen an einem Ende klein genug sein, um den Si-Nanodraht kontaktieren zu können, und am anderen Ende größere Kontaktpads bieten, um sie mithilfe der Nadeln eines Spitzenmessplatzs oder durch ein „wire-bonding“-Verfahren an einen Analyzer anschließen zu können. Die Fertigung solch kleiner Zuleitungen gelingt aufgrund der dazu nötigen Auflösung nur mehr mithilfe von Elektronenstrahlolithographie.

Da die Durchmesser der bei den Versuchsreihen dieser Arbeit vorliegenden Nanodrähte im Bereich von etwa 80 nm lagen und die kleinsten Messspitzen an deren Ende einen Durchmesser von rund 100 μm aufwiesen, war es nötig, die elektrischen Zuleitungen auf diese Größenordnung auszudehnen, wie es z.B. in Abbildung 32 ersichtlich ist. Die nummerierten Anschluss pads dienten zur Auflage von Messnadeln oder als Kontaktfläche für das „wire-bonding“-Verfahren. Von den Pads führten elektrische Leiterbahnen zum Nanodraht und verjüngten sich dabei zunehmend bis auf circa 2 μm .

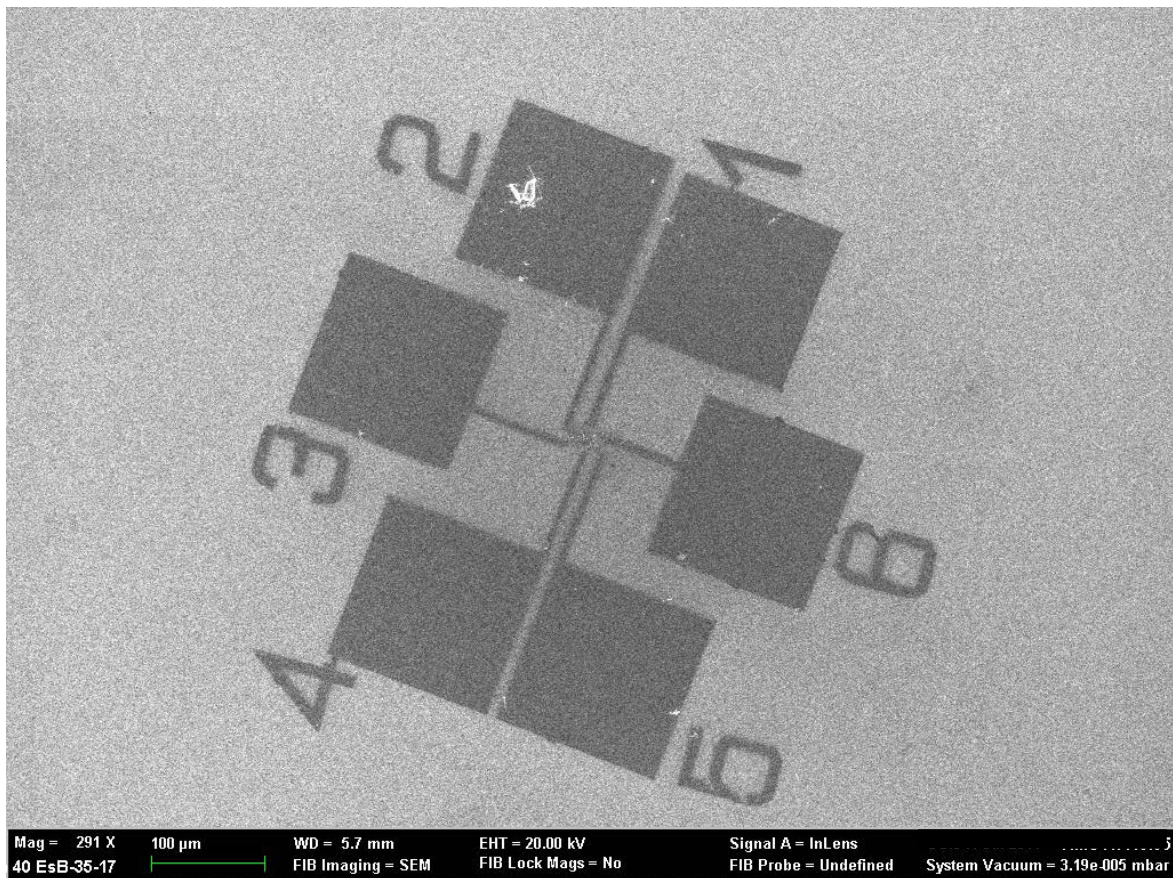


Abbildung 32: REM-Überblicksaufnahme des Layouts der elektrischen Kontakte eines Nanodrahts

3.4.1 Probenpräparation vor der elektrischen Kontaktierung

Um eine elektrische Messung an einem Nanodraht durchführen zu können, sollte der Strom ausschließlich durch den Nanodraht fließen und dieser muss daher gegenüber dem Substrat elektrisch isoliert sein. Es gibt mehrere Möglichkeiten, beispielsweise einen Si-Wafer mit

Aluminiumoxid (Al_2O_3) zu beschichtet oder einen mit einer thermisch erzeugten Oxidschicht ($\sim 1\mu\text{m}$) versehenen Wafer zu verwenden. Bei den hier gezeigten Versuchen wurde aufgrund der Verfügbarkeit im Reinraum des ZMNS ein mit Al_2O_3 beschichteter Wafer ausgewählt. Es wurden auf dieser Isolationsschicht bereits durch herkömmliche Lithographie circa $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ große Kontaktpads aus Au aufgebracht, an denen die Nanodrähte angeschlossen werden. Ein weiteres, zusätzliches Anschlusspad im Randbereich des Wafers, unter dem die Isolationsschicht vor dem Auftragen entfernt wurde, erlaubte die elektrische Verbindung zum Substrat, das für die weiteren Messungen als Backgate dienen sollte.

Ein vorangehender Reinigungsschritt dieser Trägerwafer war notwendig, um eventuell vorhandene organische Verunreinigungen zu entfernen, die sich durch die Lagerung in „Nichtreinraumumgebung“ auf der Waferoberfläche angelagert hatten. Diese Vorbehandlung umfasste eine Reinigung mit Aceton und Isopropanol. Nachdem das Substrat mittels N_2 trocken geblasen wurde, können die abgeernteten Nanodrähte auf die Proben pipettiert werden, welche zur Lagerung als Emulsion in Isopropanol in einem Mikroreaktionsgefäß aufbewahrt wurden. Nachdem die Trägerflüssigkeit (Isopropanol) vollständig verdampft war, war die Probe fertig zur ersten Sichtung im Elektronenmikroskop.

3.4.2 Belichtung der elektrischen Kontakte

Elektronenstrahlolithographie wurde bei dieser Versuchsreihe für zweierlei Anwendungen benötigt. Einerseits für die Herstellung der elektrischen Zuleitungen zu den einzelnen Nanodrähten und andererseits für die anschließende Maskierung zur partiellen Ätzung der Nanodrähte.

Als elektronenempfindlicher Lack wurde in dieser Arbeit Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, umgangssprachlich auch „Plexiglas“ genannt. Dies ist ein einkomponentiger Positivlack, welcher vor der eigentlichen Belichtung durch den Elektronenstrahl mittels einer Schleuderplatte im Rotationsbeschichtungsverfahren aufgebracht und auf einer Heizplatte ausgehärtet wurde.

Die Strukturierung für die Metallbahnen, welche die Nanodrähte mit den Kontaktpads verbinden, wurde durch das Verfahren der Elektronenstrahlolithographie gefertigt. Diese wurden in einem Elektronenstrahlschreiber „E-line“ der Firma Raith GmbH durchgeführt. Dieser speichert intern zwei separate Koordinatensysteme um eine gezielte Belichtung zu gewährleisten. Einerseits ein Maschinenkoordinatensystem (X, Y, Z), das die absolute Position im REM angibt und andererseits ein Relativkoordinatensystem (U, V, W), das durch die Marker auf der Probe aufgespannt wird (Abbildung 33). Durch dieses zweite Koordinatensystem ist es möglich, bestimmte Punkte auf einer Probe gezielt anzufahren, auch wenn sich deren absolute Position in der Vakuumkammer verändert, wenn zum Beispiel die Probe zwischenzeitlich nach einem weiteren Prozessschritt anders positioniert wird. Der zweite und vielleicht noch wichtigere Punkt ist jedoch, dass dadurch eine lackierte Probe in dem gewünschten Zielbereich für die Strukturierung nicht direkt mit dem REM betrachtet werden muss. Dabei würde durch die auftreffenden Elektronen der Lack

unkontrolliert belichtet werden. Um eine bestimmte Position wiederzufinden, kann diese durch die in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Marker auf der Probe und eine Koordinatentransformation diese Position errechnet werden kann.

Um die Lage der anzuschließenden Nanodrähte zu bestimmen, wurden zuerst von der unlackierten Substratträgeroberfläche Aufnahmen im REM angefertigt, deren Relativkoordinaten zu den Markern in der Belichtungssoftware gespeichert werden. Dadurch war es möglich, das Design der zu belichtenden Bereiche mithilfe der Marker so über die REM-Bilder zu legen, dass die gewünschten Bereiche durch den Elektronenstrahl belichtet wurden, auch wenn sich die Probe zum Beispiel leicht verdreht in der Prozesskammer befand.

Nimmt man anschließend die Probe aus der Vakuumkammer um den PMMA-Lack aufzutragen, ist es anschließend möglich, die Strukturen „blind“, also ohne die Probe durch eine REM-Aufnahme nochmals unkontrolliert zu belichten, für das Schreiben der gewünschten Bereiche auszurichten.

Bei den vorliegenden Proben wurde der Resist „PMMA 679.04“ der Firma Allresist GmbH verwendet. Dieser wird mithilfe einer Einwegspritze samt Kanüle flächig auf die Probe getropft und auf der Schleuderplatte mit 3000 U/min 35 s aufgespinnt. Dadurch entstand ein circa 280 nm dicker PMMA-Film, welcher anschließend etwa 300 s lang auf einer Heizplatte bei 170° C ausgehärtet wird.

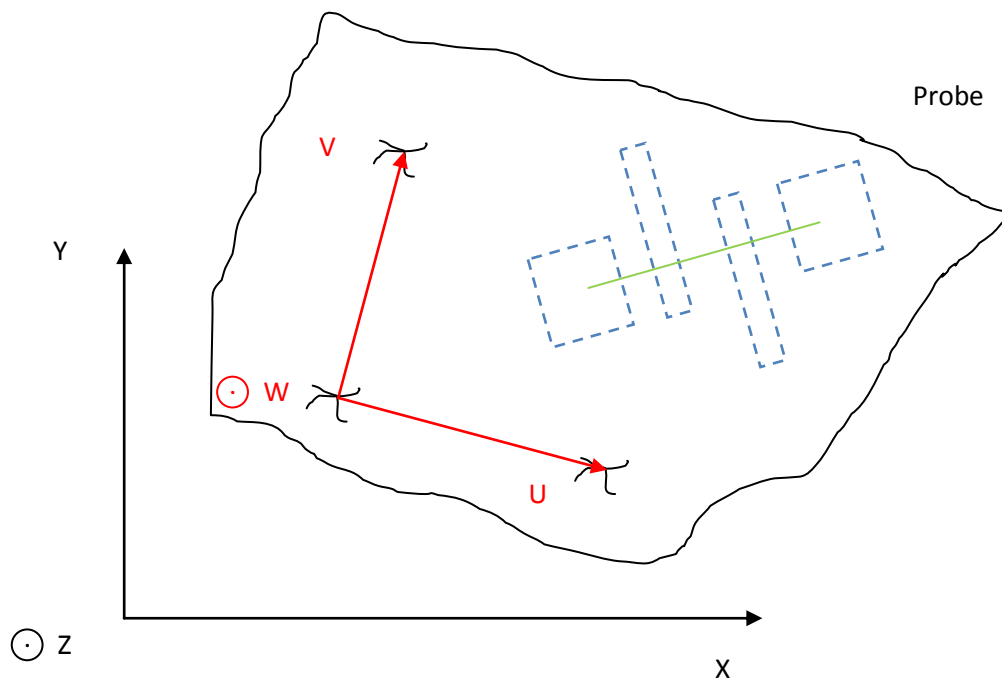


Abbildung 33: Die zwei Koordinatensysteme des Elektronenlithographen

Die vorher festgelegten Bereiche des Designs wurden mit einer definierten Dosis an Elektronen bestrahlt. Aufgrund des gemessenen Kathodenstroms des REMs und der Verweildauer des Strahls pro belichtetem Pixel wurde die Probe in den zu belichtenden Bereichen mit einem Elektronenstrom von $120\mu\text{As}/\text{cm}^2$ beaufschlagt. Dieser Wert erwies sich für das verwendete PMMA und für diese Lackdicke als praktikabel.

3.4.3 Entwicklung, Beschichtung, Lift-Off

Nach dem Belichtungsvorgang wurde die Probe aus dem Elektronenstrahlschreiber ausgeschleust und in ein Entwicklerbad „Entwickler AR 600-55“ des Herstellers Allrestist GmbH gegeben, um die Lackschicht in den belichteten Bereichen zu entfernen. Die Entwicklungsdauer wurde von anfangs 150 s im Laufe der Versuchsreihen auf 60 s reduziert, ohne negative Einflüsse auf die darauffolgenden Prozessschritte festzustellen. Um die chemische Reaktion des Entwicklers zu stoppen wurde die Probe noch für circa 10 s in eine dazu passende Stopperflüssigkeit „Stopper AR 600-60“ desselben Herstellers gelegt. Zum Abschluss wurde die Probe mit N_2 trockengeblasen.

Nach diesem Belichtungsprozess befanden sich auf den Nanodrähten Lackreste und eine native Oxidschicht, die eine undefinierte Übergangsschicht beziehungsweise schlechter elektrischen Verbindung zwischen den Nanodrähten und den aufzubringenden elektrischen Kontakten darstellten. Deshalb wurde vor dem Metallbeschichten mittels einer Sputteranlage noch ein 10 - sekündiger HF-Dip durchgeführt, um diese Verunreinigungen zu entfernen.

Abbildung 34 zeigt ein EDX-Mapping eines Si-Nanodrahts aufgenommen im Rastertransmissions-elektronenmikroskop (RTEM), dessen Oberfläche durch Oxidation an Luftsauerstoff mit einer nativen Si-Oxidschicht bedeckt ist. Die Aufnahme entstand in Zusammenarbeit mit dem USTEM der TU Wien.

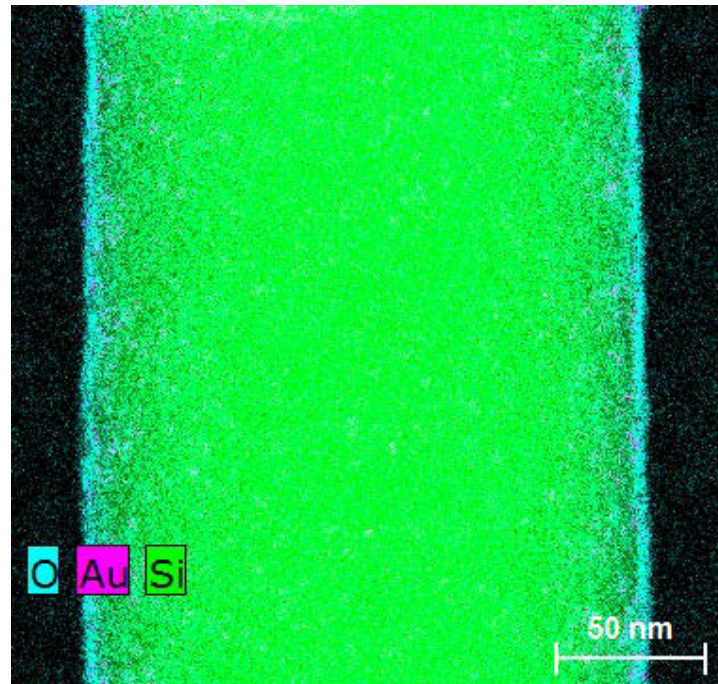


Abbildung 34: Falschfarbendarstellung einer EDX-RTEM-Aufnahme eines unbehandelten intrinsischen Si-Nanodraht mit nativen Oxidschicht (~2 nm, 10-15 Atomlagen), Oxidhülle um den gesamten Nanodraht, Si im Inneren, Vereinzelte Au-Spuren

Als Zuleitung wird üblicherweise eine circa 150 nm dicke Au-Schicht aufgesputtert, wobei vorher noch eine circa 5 nm dicke Titan-Schicht (Ti) als Haftvermittler aufgesputtert wird. Diese beiden Metallschichten bedecken nun die gesamte Probe, also sowohl direkt den Nanodraht als auch den nach der Entwicklung noch verbliebenen, unbelichteten Lack.

Alternativ wurde bei diesen Versuchsreihen auch Nickel (Ni) als Metallisierung verwendet. Grund dafür ist – wie in Kapitel 3.7 erörtert wird – die Beständigkeit gegenüber wiederholtem Ätzen mit HF.

Im sogenannten Lift-Off Prozess wurde anschließend das verbliebene PMMA durch ein auf 50° C erhitztes Removerbad („Remover AR 600-70“) aufgelöst. Dieses Lösungsmittel besteht im Wesentlichen aus Aceton, das sich ebenfalls für diesen Prozessschritt eignet. Dabei hebt sich auch die vormals auf dem Lack befindliche Ti/Au- beziehungsweise Ni-Schicht mit ab und bricht an den Lackkanten. Übrig blieben nur noch die Leiterbahnen in jenen Bereichen, die vorher mit dem Elektronenstrahl belichtet wurden. Ein Beispiel eines so gefertigten Anschlusskontakts ist in Abbildung 35 zu sehen.

Anmerkung: Der Nanodraht liegt dabei im Bereich der Kontakte unter der Metallisierung, ist aber auf REM-Aufnahmen wegen der dünnen Kontaktschicht trotzdem sichtbar. Die Sekundärelektronen bilden die Topografie des darüber liegenden Ni ab und erzeugen somit einen Kontrast am Bild.

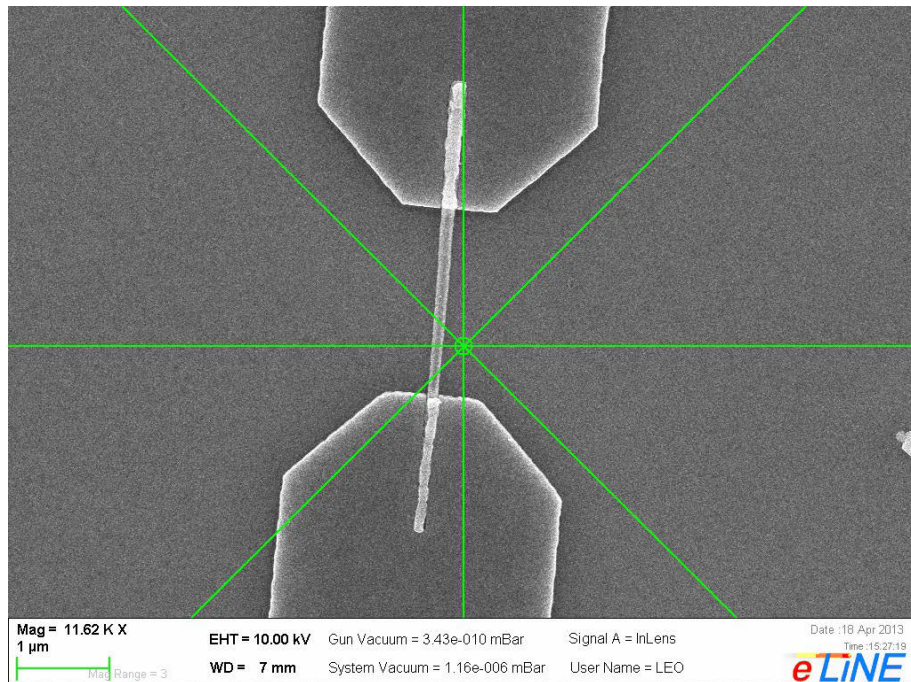


Abbildung 35: Detailabbildung eines elektrisch kontaktierten Nanodrahts

3.4.4 Materialwahl der Kontakte

Als gängigstes Element für die elektrischen Zuleitungen zu den Si-Nanodrähten wird üblicherweise Au mit einer circa 5 nm dicken Haftvermittlungsschicht aus Ti verwendet. Diese Kontakte sind chemisch relativ inert, weshalb sie auch bei längerer Lagerung an Luftsauerstoff nicht oxidieren und somit eine Langzeitstabilität in Bezug auf elektrische Leitfähigkeit und Zuverlässigkeit gewährleisten.

Bei dieser Kombination verloren allerdings die Nanodrähte nach länger andauernder wiederholter Ätzung in HF ihre elektrischen Leitungseigenschaften. Eine Untersuchung mittels REM (Abbildung 36) bot allerdings keinerlei Hinweise auf eine physische Zerstörung des Nanodrahts. Möglicherweise wurde der Si-Nanodraht unter der Metallisierung durch katalytisches Ätzen angegriffen, was zum elektrischen Versagen der Kontakte geführt haben könnte. Dabei beschleunigte das Gold den Ätzvorgang von Silizium hinreichend stark, dass dadurch möglicherweise die Kontaktbereiche derart geschädigt wurden und sie folglich nicht mehr elektrisch leitend waren.

Trotz Verkürzung der Einwirkdauer der BHF auf das absolute Minimum führten diese Versuchsreihen immer zu ähnlichen Ergebnissen, nämlich dem Versagen der elektrischen Leitfähigkeit der Nanodrähte.



Abbildung 36: REM Aufnahme des elektrisch dysfunktionalen Nanodrahts, kein Hinweis auf physische Zerstörung oder Kontaktunterbrechungen

Durch die Wahl von Ni als Kontaktmaterial konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt nicht auftritt beziehungsweise im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachweisbar war. Nachteilig bei Ni wirkte sich allerdings aus, dass dieses Metall im Gegensatz zu dem üblicherweise verwendeten edleren Kontaktmaterial Au an Luft stark oxidiert und somit die Leiterbahnen, sofern sie nicht in Vakuum oder einer Inertgasatmosphäre gelagert wurden, binnen Tagen durch den Luftsauerstoff durchoxidiert und somit ihre elektrischen Leitungseigenschaften ebenfalls verloren. Die kurz- bis mittelfristige Funktionalität wurde durch den Verzicht auf Langzeitstabilität der Proben erkauft. Dieser Nachteil ließ sich jedoch durch die Lagerung in einer Glovebox mit Argonatmosphäre eindämmen. Es war allerdings nun notwendig, die elektrischen Versuchsreihen beziehungsweise Prozessschritte an Luftsauerstoff im Sinne der Haltbarkeit der Proben so kurz wie möglich zu halten.

3.5 Messstruktur der Si-Nanodrähte

Um die Eigenschaften eines unbehandelten Si-Nanodrahts zu bestimmen, wurde die Oberfläche in einen definierten „Grundzustand“ versetzt. Dies ist dann der Fall, wenn alle Oberflächenadsorbate

und chemischen Verbindungen entfernt sind und die Oberfläche H-terminiert ist. Dies geschah mittels eines BHF-Ätzschrtes. Durch die passende Materialwahl der Kontakte (wie in Kapitel 3.4.4 beschrieben) wird dadurch lediglich der Nanodraht gereinigt, die elektrische Kontaktierung wird jedoch durch diesen Prozessschritt nicht verändert. In Abbildung 37 sieht man die schematische Darstellung des freiliegenden kontaktierten Si-Nanodrahts. Bei dem BHF-Ätzschrift wurde der gesamte Nanodraht zwischen den Ni-Kontakten der Flusssäure ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben mit deionisiertem Wasser abgespült und mit N_2 trocken geblasen.

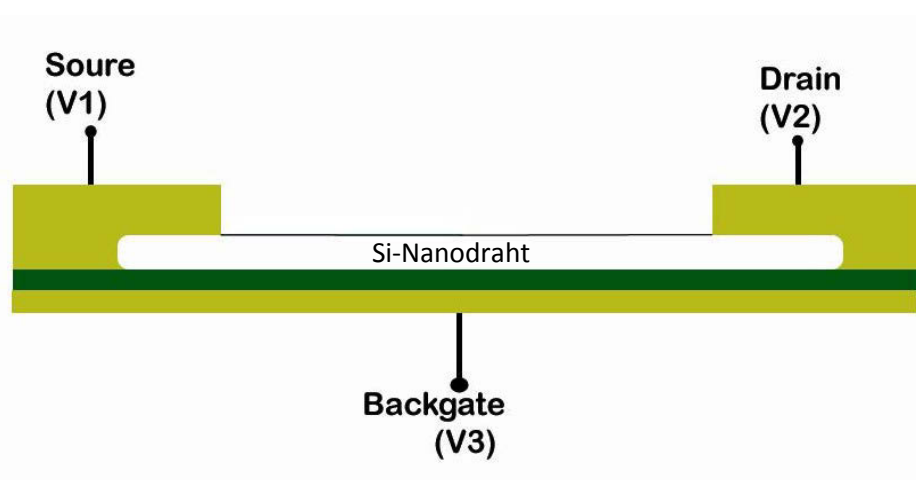


Abbildung 37: Unmaskierter (ohne Ätzfenster) Si-Nanodraht mit elektrischen Kontakten

Eine anschließende elektrische Charakterisierung zur Bestimmung der Leitungseigenschaften des Si-Nanodrahts diente als Referenzmessung für alle weiteren Versuche.

3.6 Messstruktur für partiell behandelte Si-Nanodrähte

Um eine selektive Oberflächenbehandlung der Nanodrähte zu ermöglichen, wurde die Oberfläche der gesamten Probe mit einer Lackschicht überzogen und anschließend mittels Elektronenstrahlolithographie ein Ätzfenster strukturiert. Dieses wurde so angelegt, dass jeweils nur ein Teil des Si-Nanodrahts frei blieb und somit eine partielle Oberflächenbehandlung zuließ. Abbildung 38 zeigt den schematischen Querschnitt eines solchen Si-Nanodrahts mit den elektrischen Kontakten und dem Ätzfenster.

Das PMMA wurde analog zu dem in Kapitel 3.4.2 angewandten Verfahren aufgetragen und mit denselben Parametern für die Elektronenstrahlolithographie belichtet und entwickelt. Die Schichtdicke des Lacks betrug dabei circa 280 nm.

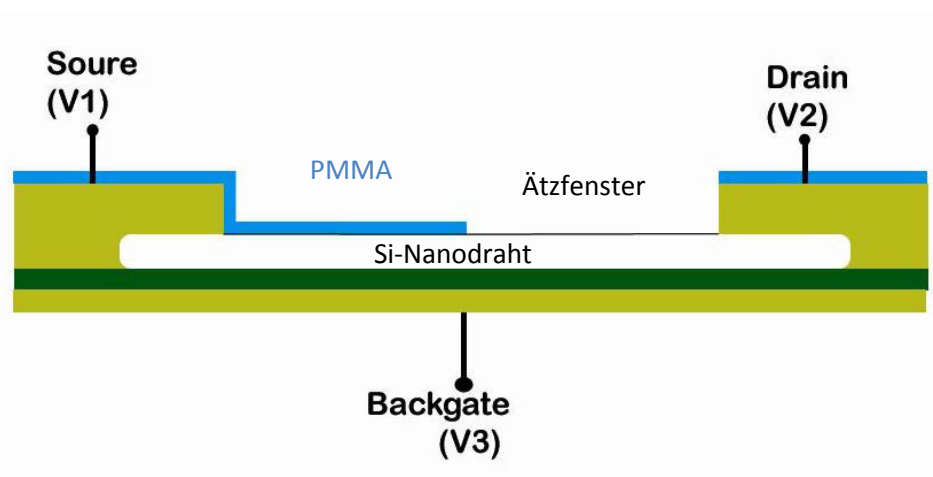


Abbildung 38: PMMA-maskierter Si-Nanodraht mit elektrischen Kontakten

Das Ätzfenster reichte von der Mitte des Nanodrahts bis einschließlich der gesamten Kontaktfläche zwischen Si-Nanodraht und den Ni-Kontakten. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass keine weitere Übergangsschicht oder Barriere im Nanodraht nahe am Kontakt entsteht.

Abbildung 39 zeigt eine Auflichtmikroskopaufnahme des Bauteils mit fertig strukturiertem Lackfenster. Man sieht die geometrische Ausdehnung des Fensters von circa $10 \times 2 \mu\text{m}$, das nun eine partielle Oberflächenbehandlung des Si-Nanodrahts ermöglicht.

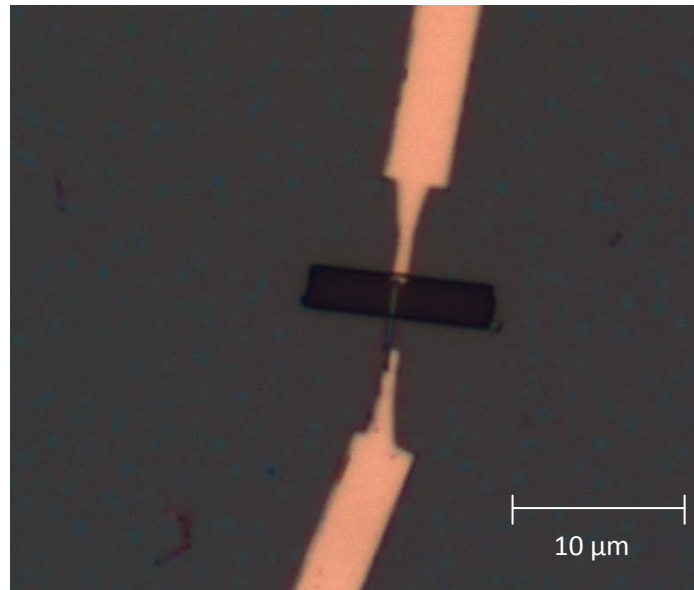


Abbildung 39: Optische Aufnahme des Si-Nanodrahts mit zwei Ni-Kontakten und einem circa 10 x 2 μm großem Ätzfenster in der PMMA-Beschichtung

3.7 Oberflächenbehandlung von Si-Nanodrähten

In diesem Abschnitt der Arbeit wurden die verschiedenen in Kapitel 2.7 theoretisch beschriebenen Methoden der Oberflächenbehandlung praktisch auf die angefertigten Proben angewendet. Einige der Behandlungen wurden an Atmosphäre durchgeführt um die elektrischen Veränderungen des Si-Nanodrahts im Vergleich zum Zustand eines Nanodrahts mit nativer Oxidschicht zu bestimmen, die durch Lagerung an Umgebungsluft entsteht. Ein anderer Teil der elektrischen Charakterisierung dieser Behandlungsmethoden fand unter Vakuumbedingungen in der Messkammer statt, um den Effekt der Oberflächenzustandsänderung durch Vakuumumgebung oder der Einwirkung von verschiedenen Gasen zu untersuchen.

3.7.1 Oberflächenbehandlung an Atmosphäre

Bei dieser Versuchsreihe ohne Vakuumkammer wurde der Einfluss des Messfensters beziehungsweise der PMMA-Schicht auf die Leitungseigenschaften des Si-Nanodrahts untersucht.

Dazu wurden die Unterschiede der elektrischen Eigenschaften von Si-Nanodrähten mit nativen Oxidschichten und H-terminierten Oberflächen verglichen. Eine ca. 10-sekündige Oberflächenbehandlung durch 5%ige gepufferte HF entfernte die native Oxidschicht und sorgt

dabei für Ausbildung einer H-terminierten Oberfläche. Die native Oxidschicht entstand ursprünglich durch Oxidation mit dem in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff.

Die Beschichtung einer weiteren Si-Nanodrahtprobe mit Perfluorooctylsilan (PFOTS) erfolgte in Zusammenarbeit mit Britta Kämpken vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Goethe-Universität Frankfurt. Die elektrischen Kontakte wurden bei dieser Probe statt aus Ni in Au ausgeführt, da Au für den dabei verwendeten Beschichtungsprozess als unkritisch bekannt war. Da bei den anschließenden elektrischen Vermessungen des Nanodrahts keinerlei Säurebehandlungen vorgesehen waren und der damit einhergehende Verlust der Leitungseigenschaften des Device auch nicht auftritt, wurde dies für diese Proben als zweckmäßig erachtet.

Die Proben inklusive Ätzfenster wurden vorgefertigt und mithilfe des molecular vapor deposition (MVD)-Verfahrens mit PFOTS beschichtet. Anschließend erfolgte die elektrische Vermessung der Proben.

3.7.2 Oberflächenbehandlung in der Messkammer

Als erstes wurde bei den Versuchen in der Messkammer der Unterschied der Leitungseigenschaften der Si-Nanodrähte zwischen einem der Umgebungsluft ausgesetzten und einem unter Vakuumbedingungen befindlichen Nanodrahts untersucht.

Eine zeitlich abgestufte Aufnahme der U-I-Kennlinie des Si-Nanodrahts erfolgte in der Prozesskammer mittels der elektrischen Vakuumdurchführungen. Dabei geht man davon aus, dass sich durch die Vakuumbedingungen in der Kammer eine Vielzahl an Oberflächenverbindungen ablösen und vom Vakuumsystem abgesaugt werden. Im Speziellen ist dies für adsorbierten Wasserstoff zu erwarten.

Des Weiteren wurde gezielt der Einfluss von Wasser(dampf) auf die Nanodrahtoberfläche untersucht. Dazu wurde ein Behälter mit H_2O an den Gaseinlass des Verdampfers der Vakuumkammer montiert. Dieser war während der Evakuierungsphase der Vakuumkammer getrennt und wurde nach einer mehrstündigen Vorkonditionierung der Kammer unter Vakuumbedingungen geöffnet, um eine Oberflächenbehandlung der Si-Nanodrähte durchzuführen.

Des Weiteren wurde ein mit 32%iger HCl gefüllter Glasbehälter verwendet und an den Verdampferanschluss der Vakuumkammer geschraubt. Sowohl die Kammer als auch der Behälter sind über Absperrhähne abschließbar. Zusätzlich ist der Absperrhahn mit einer Drosselfunktion ausgestattet, um den Fluss des HCl-Dampfs zu regulieren.

Anschließend erfolgte die elektrische Charakterisierung der so behandelten Proben.

3.8 Untersuchung der elektrische Eigenschaften

Um den Einfluss der chemischen Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften der Si-Nanodrähte zu quantifizieren, wurden an diesen Nanodrähten elektrische Vierpunktmessungen durchgeführt. Durch Einprägen einer Spannung und Messung des Stroms durch den Nanodraht konnte man mittels Vergleichsmessungen die Veränderung der Leitungseigenschaften darstellen oder durch mehrmals hintereinander erfolgtes Vermessen den zeitlichen Verlauf der Widerstandsänderung abbilden.

Für die Messung der U-I-Paare wurde in den folgenden Testreihen ein Semiconductor Parameter Analyzer Modell 4156B der Marke Hewlett Packard verwendet. Mit diesem Gerät war es möglich, kleinste Ströme im Femtoamperebereich zu messen. Des Weiteren gab es Einstellungsmöglichkeiten, den Maximalstrom bei gegebener Spannung und somit die elektrische Gesamtleistung auf dem Nanodraht zu begrenzen, um ein „Durchbrennen“ dieser kleinen Strukturen zu verhindern. Wurden Nanodrähte mit zu hohen Leistungsdichten beaufschlagt, so heizten sich diese aufgrund der Joule'schen Wärme derart stark auf, dass sie verdampften.

Aus den aufgezeichneten U-I-Kennlinien konnte beispielsweise der Widerstand und mithilfe der geometrischen Abmessungen der Nanodrähte - die mittels REM-Aufnahmen bestimmt wurden - auch der spezifische Widerstand bestimmt werden.

In den Versuchsreihen mit der Vakuumkammer wurde das Gerät über ein Koaxialkabel direkt mit der Vakuumdurchführung verbunden. Innerhalb der Kammer wurde die Probe mittels des „wire-bonding“-Verfahrens fest mit der Probe verdrahtet.

3.8.1 Messungen am Spitzenmessplatz

Der manuelle Vier-Spitzen-Messplatz (Abbildung 40) besteht aus einem drehbar gelagerten und höhenverstellbaren, elektrisch isoliertem Trägertisch (Chuck), auf dem die Probe durch Vakuumsauger fixiert wird. Die Messnadeln wurden manuell grob über der Probe ausgerichtet und mittels in alle drei Koordinatenrichtungen beweglicher Mikrometermanipulatoren auf die gewünschten Kontaktpads des Nanodrahts abgesenkt. Dadurch entstand ein direkter elektrischer Kontakt zwischen dem Analyzer und dem Si-Nanodraht. Da der Strom über die Außenkontakte eingepreßt und die Spannung auf separaten Zuleitungen abgegriffen wurde, fließt der elektrische Widerstand der Kabel aufgrund des hohen Innenwiderstands des Spannungsmessgeräts bei dieser Art von Messung nicht in den Messwert mit ein⁶⁶.

Diese Konfiguration erlaubte es, die Proben mit geringer zeitlicher Verzögerung unmittelbar nach einer Oberflächenbehandlung zu vermessen. Es war notwendig, die Messungen möglichst kurz nach der Behandlung durchführen zu können, da sich aufgrund der umgebenden Atmosphäre der durch die Vorbehandlung der Probe eingestellte Oberflächenzustand der Nanodrähte wieder rasch veränderte.

Für eine solche „schnelle“ Messung musste man der Oxidierung der Oberfläche zuvorkommen, da sich nach circa 60 min wieder eine native Oxidschicht ausgebildet hatte⁶⁷.



Abbildung 40: Vier-Spitzen-Messplatz, Messtisch mit Mikromanipulatoren zur Positionierung der Messspitzen

3.8.2 Messungen in der Vakuumkammer

Für die elektrischen Vermessungen der Nanodrähte in der Vakuumkammer wurde der Analyzer durch Koaxialkabel mit den elektrischen Vakuumdurchführungen verbunden.

Messungen in einer Vakuumkammer waren notwendig, wenn es galt, eine definierte Atmosphäre herzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Kammer evakuiert um die in der Luft befindlichen Wassermoleküle zu entfernen, welche unter Normaldruck als Adsorbate an den Nanodraht gebunden sind. Diese Vorkonditionierung für das Einlassen der eigentlich erwünschten Atmosphäre erforderte es, dass in der Kammer über mehrere Stunden Hochvakuumbedingungen (HV) herrschten. Der erreichbare Enddruck der verwendeten Apparatur lag etwa bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Anschließend wurde die Kammer vom Vakuumsystem getrennt und mit der für die Oberflächenbehandlung gewünschten Atmosphäre geflutet. Das Gas wurde direkt in das Vakuum eingelassen, damit es zu keiner zwischenzeitlichen Kontaminierung der Nanodrahtoberfläche kommen konnte.

4 Resultate und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrischen Vermessungen von Si-Nanodrähten unter Vakuumbedingungen, nach Behandlung mit HF, HCl und H₂O sowie nach einer Beschichtung mit PFOTS und PMMA diskutiert.

Grundlegend wird bei diesen Versuchsanordnungen die partielle Behandlung von Si-Nanodrähten und die Oberflächenmodifikationen auf dem gesamten Si-Nanodraht unterschieden.

4.1 Oberflächenbehandlung des gesamten Si-Nanodrahts

Bei dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Oberflächenbehandlung auf den gesamten Si-Nanodraht untersucht. Als Referenz sind in Abbildung 41 die U-I-Kennlinie und in Abbildung 42 die Transferkennlinie eines über die gesamte Länge nativ oxidierten Nanodrahts abgebildet.

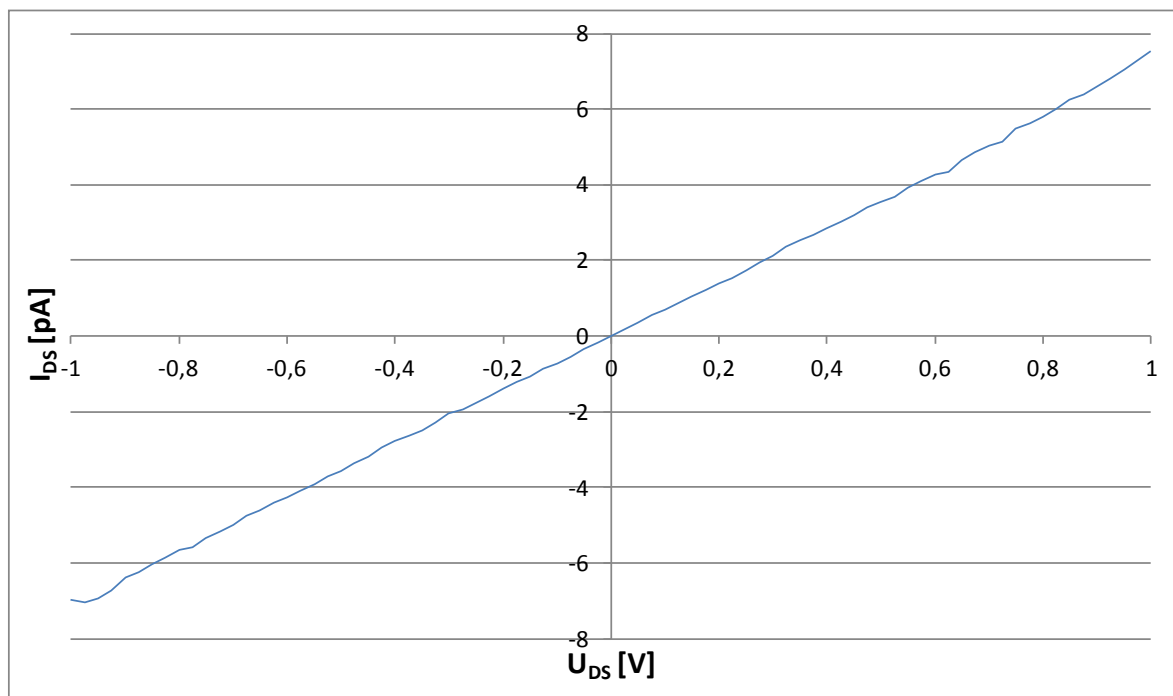


Abbildung 41: U-I-Kennlinie eines Si-Nanodrahts mit Ni-Kontakten und nativer Oxidoberfläche über die gesamte Länge des Si-Nanodrahts

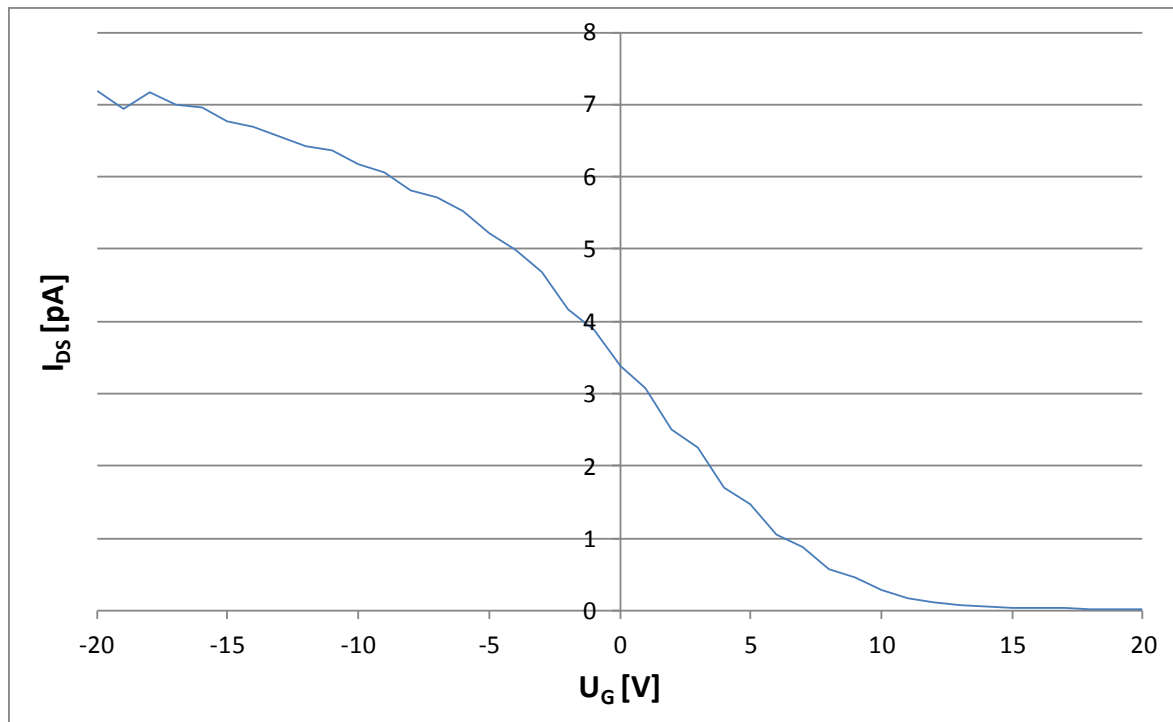


Abbildung 42: Transferkennlinie eines Si-Nanodrahts mit Ni-Kontakten und nativer Oxidoberfläche über die gesamte Länge mit $V_{DS} = 0,5V$

Die U-I-Kennlinie des nativ oxidierten Si-Nanodrahts weist lineares, symmetrisches Verhalten auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Grenzflächen zwischen Ni-Kontakten und Si-Nanodraht ohm'sches Verhalten aufweisen.

Die Transferkennlinie zeigt sogenanntes p-Kanal-Verhalten im Bezug auf die Steuerbarkeit durch das Backgate. Dies bedeutet, dass die Eigenleitung des Si-Nanodrahts bei ansteigender Backgatespannung zunehmend abgesenkt und schließlich unterbunden wird. Dies ist ein Hinweis auf das „unintentionally p-type“ Verhalten der intrinsischen VLS-synthetisierten Si-Nanodrähte.

4.1.1 HF-Behandlung der Si-Nanodrahtoberfläche

Nach der elektrischen Kontaktierung des Si-Nanodrahts wurde die Probe durch einen zehnhundertfachen HF-Dip geätzt und wie in Kapitel 3.8.1 beschrieben am Spitzenmessplatz vermessen. Der Nanodraht wurde dabei auf der kompletten Länge der HF ausgesetzt. Es galt diese Messung möglichst schnell durchzuführen, um eine Reoxidierung der Si-Nanodrahtoberfläche währenddessen zu verhindern. Abbildung 43 zeigt die gemessene U-I-Kennlinie.

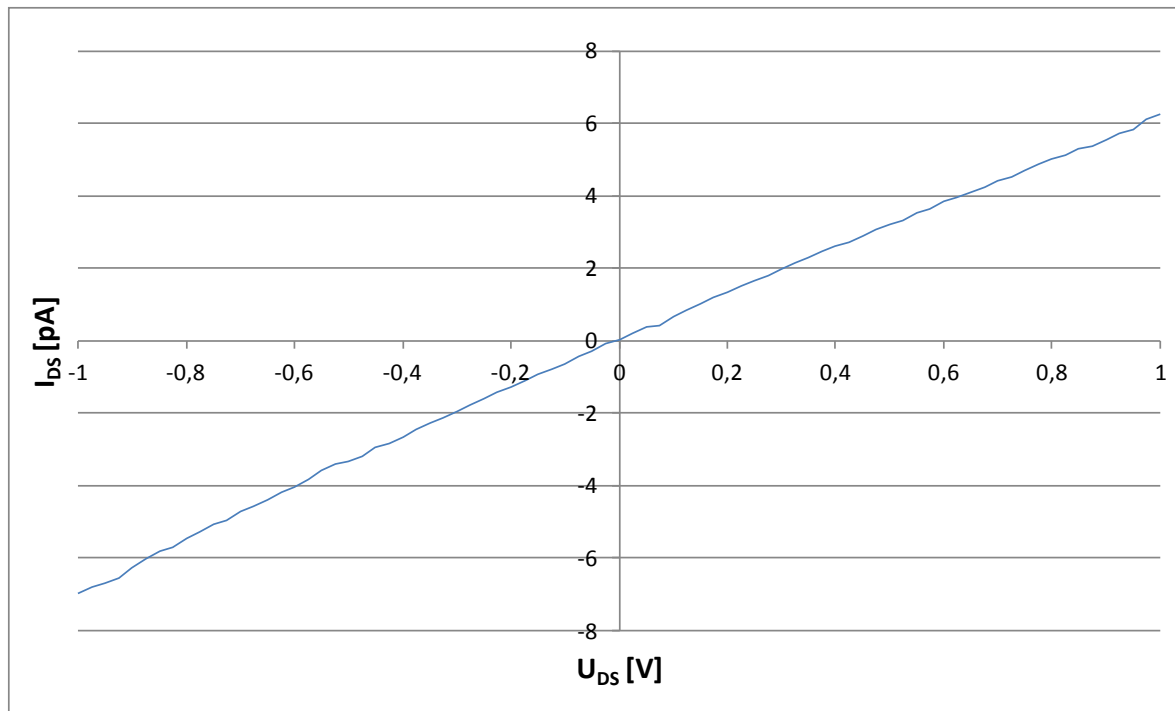


Abbildung 43: U-I-Kennlinie eines Si-Nanodrahts nach HF-Behandlung

Der Verlauf der U-I-Kennlinie ist nahezu linear und symmetrisch, was ein Hinweis auf das ohm'sche Verhalten der Kontakte, also des Übergangs Ni-Si, ist. Der spezifische Widerstand des Nanodrahts von etwa $3,3 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$ (170 G Ω bei einer Länge von 1,5 μm und einen Durchmesser von 80 nm) liegt im Bereich des erwarteten Werts von intrinsischen Si-Nanodrähten⁶⁸, der bei etwa $2 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$ liegt.

Es wird vermutet, dass diese Konditionierung des Si-Nanodrahts mit HF eine H-terminierte Oberfläche entstehen lässt und dass ein Teil des Nanodrahtquerschnitts durch die damit einhergehende Ladungsverschiebung an der Oberfläche per „surface transfer doping“ dadurch p-dotiert wird.

Im angenommenen Ersatzschaltbild in Abbildung 44 kann aufgrund des Fehlens des Ätzfensters Diode D2 der ursprünglichen allgemeinen Ersatzschaltung von Abbildung 24 weggelassen werden. Folglich werden auch die Widerstände R1 und R2 zu $R_{H\text{-term}}$ zusammengefasst.

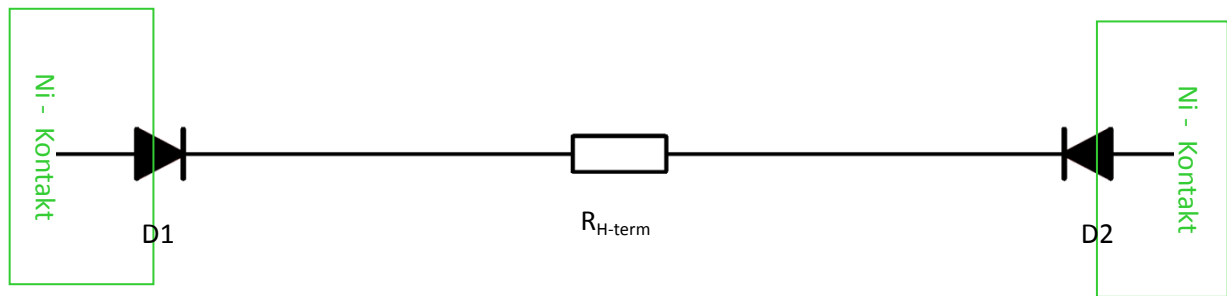


Abbildung 44: Modifiziertes Ersatzschaltbild eines kontaktierten Si-Nanodrahts ohne Ätzstruktur nach HF-Behandlung

Um diese Vermutungen zu verifizieren, wurde eine Simulationen des Si-Nanodrahts mit der Software AFORS HET⁶⁹ durchgeführt. Folgende Parameter wurden für die Simulation der U-I-Kennlinie eines solchen Bauteils verwendet:

- Austrittsarbeit Ni = 5,15 eV
- Dotierkonzentration im intrinsischen Teil des Nanodrahts: $N_D=0$, $N_A=0$

Diese Simulationssoftware liefert theoretische Werte für die dabei im Nanodraht auftretenden Stromdichten. Die dabei auftretenden maximalen Stromdichten von $2 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$ bei einer extern angelegten elektrischer Spannung von 1 V stimmen größenordnungsmäßig mit $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$ in etwa mit denen von intrinsischen Si-Nanodrähten überein⁶⁸.

Aus dieser Stromdichte lässt sich der resultierende Strom für die Querschnittsfläche des gemessenen Nanodrahts berechnen. Dieser lag bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanodrähten bei rund 80 nm. In Abbildung 45 ist die gemessene und die mit AFORS HET simulierte U-I-Kennlinie des so berechneten Stroms aufgetragen.

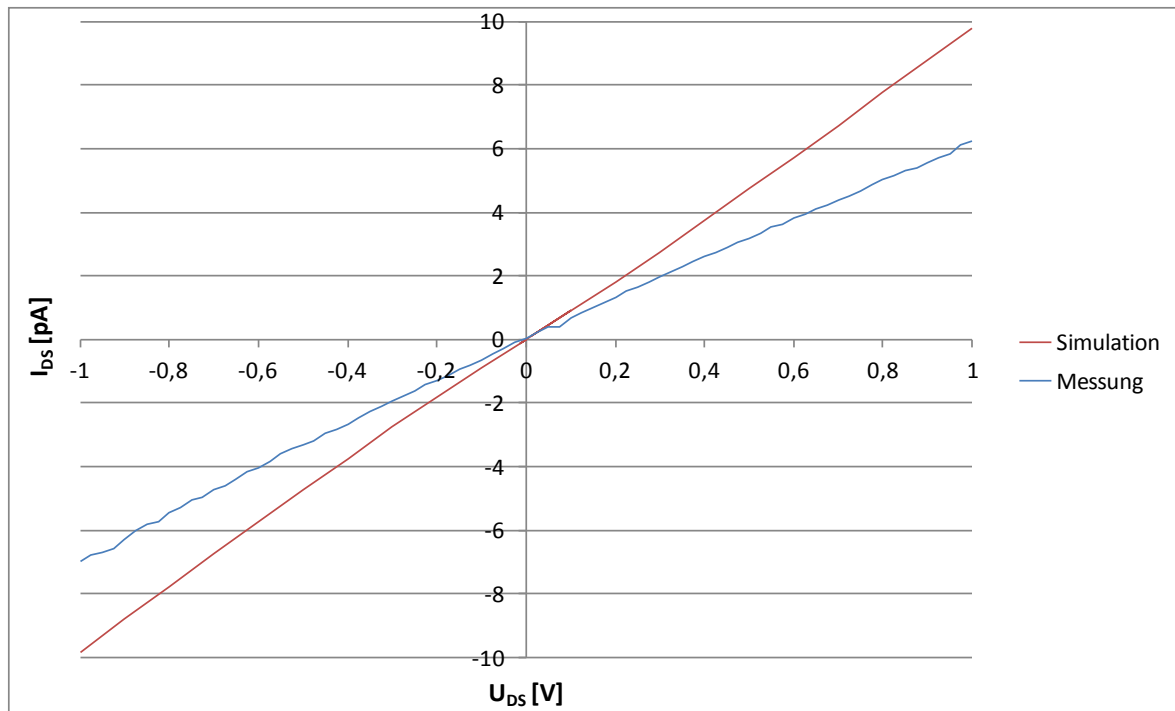


Abbildung 45: Vergleich zwischen simulierter und gemessener U-I-Kennlinie eines H-terminierten Si-Nanodrahts

Der aus der Simulation resultierende Strom entspricht qualitativ den der gemessenen Messkurve von Abbildung 43. Die Charakteristik zeigt ebenfalls ein lineares Verhalten. Die Abweichung im Bezug auf den höheren Stromfluss bei gleicher Spannung erklärt sich möglicherweise dadurch, dass in realen Nanodrähten noch zusätzliche (Oberflächen-)effekte auftreten, die durch die einfache Modellierung nicht berücksichtigt sind.

Des Weiteren wurde mit der Simulationssoftware ein möglicher Verlauf der Bänderstruktur im Inneren eines solchen H-terminierten Si-Nanodrahts erstellt. Der Verlauf dieser Bänder ist in Abbildung 46 zu sehen.

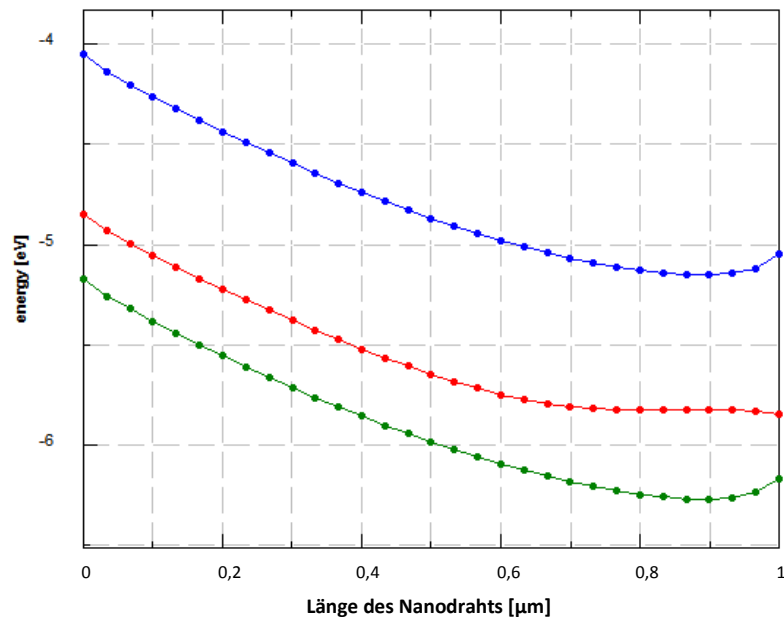


Abbildung 46: Simulation des Verlaufs der Bänder mit AFORS HET für einen H-terminierten Si-Nanodraht bei einer externen elektrischen Spannung $V_{DS}=1$ V, blau: Leitungsbandkante, rot: Fermi-niveau, grün: Valenzbandkante, links und rechts befindet sich jeweils die Grenzflächen zur Ni-Metallisierung

Die Bänder weisen an den Grenzflächen vom Nanodraht zu den Kontakten leichte Bandverbiegungen auf, da an den Rändern des Si-Nanodrahts aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit beziehungsweise Elektronenaffinität zwischen Ni und intrinsischem Si eine niedrige Barriere entsteht. Dies entspricht durch die geringe Höhe der Barriere dem Verhalten von Ohm'schen Kontakten. Dadurch, dass es sich um intrinsische Si-Nanodrähte handelt, ist das Fermi-niveau in etwa in der Mitte zwischen Valenzband- und Leitungsbandkante.

Analog zu dem Modell in Kapitel 2.8 kann man davon ausgehen, dass an den Grenzflächen zu den Kontakten im realen Nanodraht ebenfalls nur sehr kleine Schottkybarrieren vorhanden sind.

4.1.2 Oxidation der Si-Nanodrahtoberfläche

Bei dieser Versuchsreihe wurden die Si-Nanodrähte nach einer initialen Behandlung mit HF über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontinuierlich elektrisch vermessen und mit einer Referenzmessung vor der HF-Behandlung verglichen. Durch die HF-Behandlung werden sämtliche chemischen Bindungspartner an der Nanodrahtoberfläche entfernt und es entsteht eine H-terminierte Oberfläche. In der U-I-Kennlinie in Abbildung 47 ist die Veränderung der Leitfähigkeit aufgrund der Reaktion der Si-Nanodrahtoberfläche mit dem Luftsauerstoff zu sehen. Im Vergleich dazu ist auch die Referenzmessung vor der HF-Behandlung abgebildet.

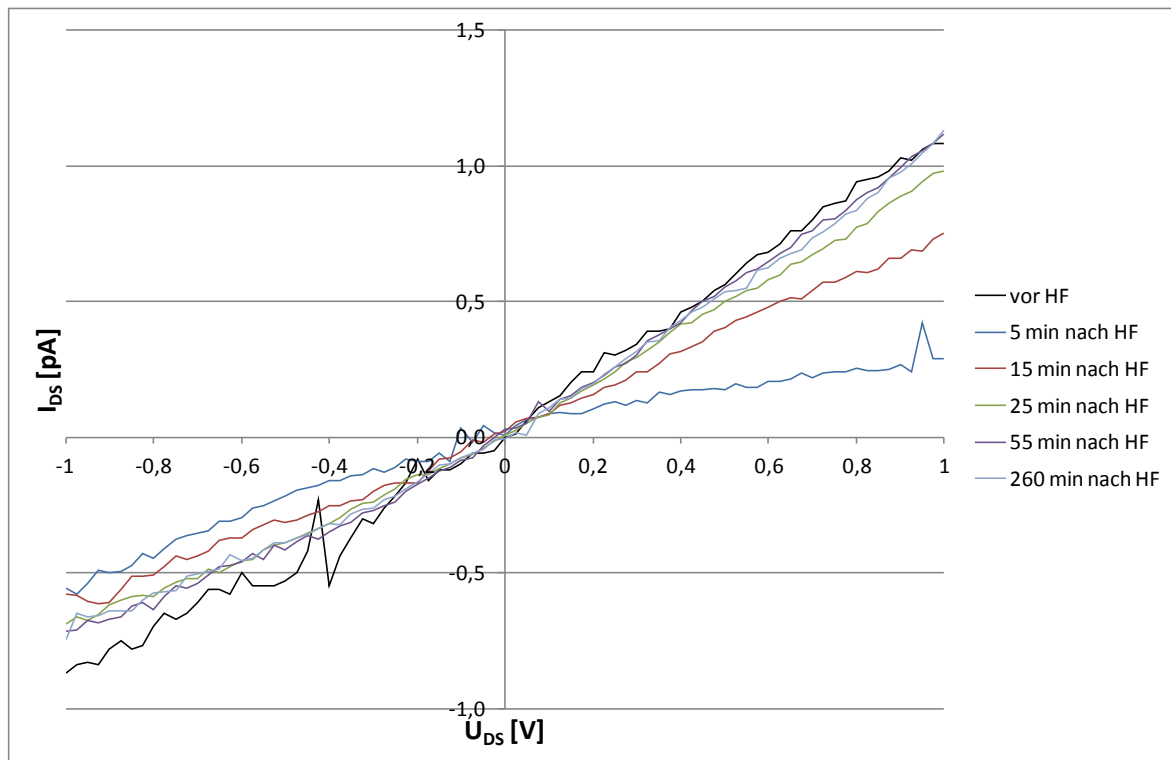


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf der Reoxidation eines Si-Nanodrahts nach HF-Behandlung, Man sieht das Absinken der Leitfähigkeit durch die HF-Behandlung und den anschließenden Anstieg der Leitfähigkeit während der Reoxidation

Es ist ersichtlich, dass der Stromfluss durch den Si-Nanodraht durch die HF-Oberflächenbehandlung zunächst absinkt und während der Reoxidierung allmählich wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigt. Nach circa 60 Minuten Expositionsdauer an Umgebungsluft erreicht der Stromfluss schließlich ein Maximum. Auch nach einigen Stunden Wartezeit erhöhte sich der Strom nicht mehr.

Es ist davon auszugehen, dass die Si-Nanodrahtoberfläche durch den in der Luft befindlichen Sauerstoff allmählich reoxidiert wird. Dadurch wird die Anzahl der durch das HF-Bad entstandenen H-Terminierungen systematisch verringert und durch Oxide ersetzt. Nach Verstreichen von etwa einer Stunde kommt dieser Prozess zum Erliegen und es werden keine weiteren Oxidschichten mehr ausgebildet. Dadurch gelangen die Ladungsverschiebungen an der Oberfläche, die durch die Oxidationsprozesse ausgelöst wurden, in einen quasistatischen Zustand und die Leitfähigkeit des Nanodrahts bleibt konstant.

In der Zeit, die unmittelbar zwischen dem HF-Behandlung und der ersten Messung verstreicht, ist es nicht möglich, Aussagen über den Stromfluss durch den Si-Nanodraht zu machen. Es findet aber jedenfalls eine Reduktion auf etwa 20 % des ursprünglichen Stromflusses statt.

Bei der HF-Behandlung werden sämtliche adsorbierten oder chemisch gebundenen Atome oder Moleküle entfernt und die verbleibenden Bindungen der Si-Atome durch H abgesättigt. Die Oberflächendefekte werden dabei nahezu vollständig entfernt und die lokalen Ladungsträgerdichten im Nanodraht werden durch die Reduktion der Bandverbiegungen an den Oberflächen abgesenkt. Die Ladungsträgerverteilung im Nanodraht wird dabei weitestgehend homogenisiert. Übertragen auf das Ersatzschaltbild erhöht sich somit der Serienwiderstand des Nanodrahts nach der HF-Behandlung durch die Oberflächenbehandlung, weil der Gesamtwiderstand des Bauteils steigt.

Durch die anschließend stattfindende Reoxidation werden durch die dabei gebildeten Oberflächendefekte freie Elektronen aus dem Nanodraht eingefangen und es bildet sich eine negative Oberflächenladung aus. Diese führt zu Bandverbiegungen wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben. Damit einhergehend kommt es durch den negativen Ladungsschwerpunkt an der Oberfläche zu einer Akkumulation von zusätzlichen Löchern im Valenzband. Diese überzähligen positiven Ladungsträger liefern einen zusätzlichen Beitrag zu den Leitungseigenschaften und erhöhen so die Leitfähigkeit des Nanodrahts⁷⁰. Durch die negativen Oberflächenladungen kommt es auch zur Ausbildung einer Ladungsträgerverarmungszone an der Oberfläche des Nanodrahts, weil die Elektronen durch das dabei entstehende Kontaktpotential ins Innere des Nanodrahts gedrängt werden.

Der Versuch wurde nach einigen Stunden Wartezeit wiederholt, um die Reproduzierbarkeit dieses Prozesses aus Oberflächenreinigung und Oxidierung zu verifizieren. In Abbildung 48 werden die Ströme durch den Si-Nanodraht vor der HF-Behandlung, unmittelbar nach der HF-Behandlung und nach abgeschlossener Reoxidierung miteinander verglichen.

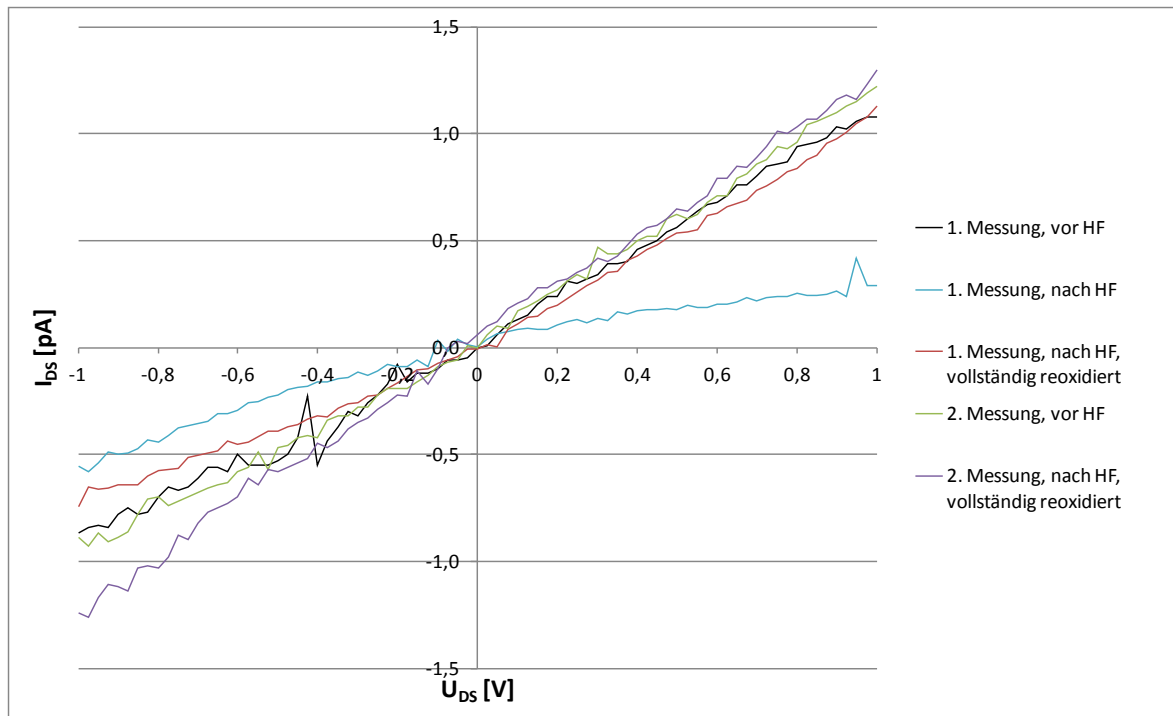


Abbildung 48: Vergleich der Ströme durch einen Si-Nanodraht vor/nach HF-Behandlung

Man sieht eine gute Übereinstimmung des Stroms vor dem Entfernen der nativen Oxidschicht und dem Strom, der sich nach der neuerlichen Oxidation der Oberfläche einstellt.

Für die oxidierten intrinsischen Si-Nanodrähte wird durch die Löcherakkumulation an der Oberfläche ebenfalls ein p-Typ-Verhalten durch das „surface transfer doping“ erwartet⁷¹.

4.1.1 PFOTS-Beschichtung der Si-Nanodrähte

Für diese Untersuchungen wurde ein mit Au-Anschlusskontakten versehener Si-Nanodraht hergestellt. Die Wahl des Kontaktmaterials erfolgte aufgrund des unkritischeren Verhaltens bei der anschließenden Beschichtung mit PFOTS. Vor der Beschichtung wurde eine Referenzmessung an der Probe durchgeführt, welche ein nahezu symmetrisches, lineares Verhalten aufweist. Nach der Beschichtung erfolgte eine abermalige elektrische Charakterisierung, deren Vergleich mit der Referenzmessung in Abbildung 49 abgebildet ist.

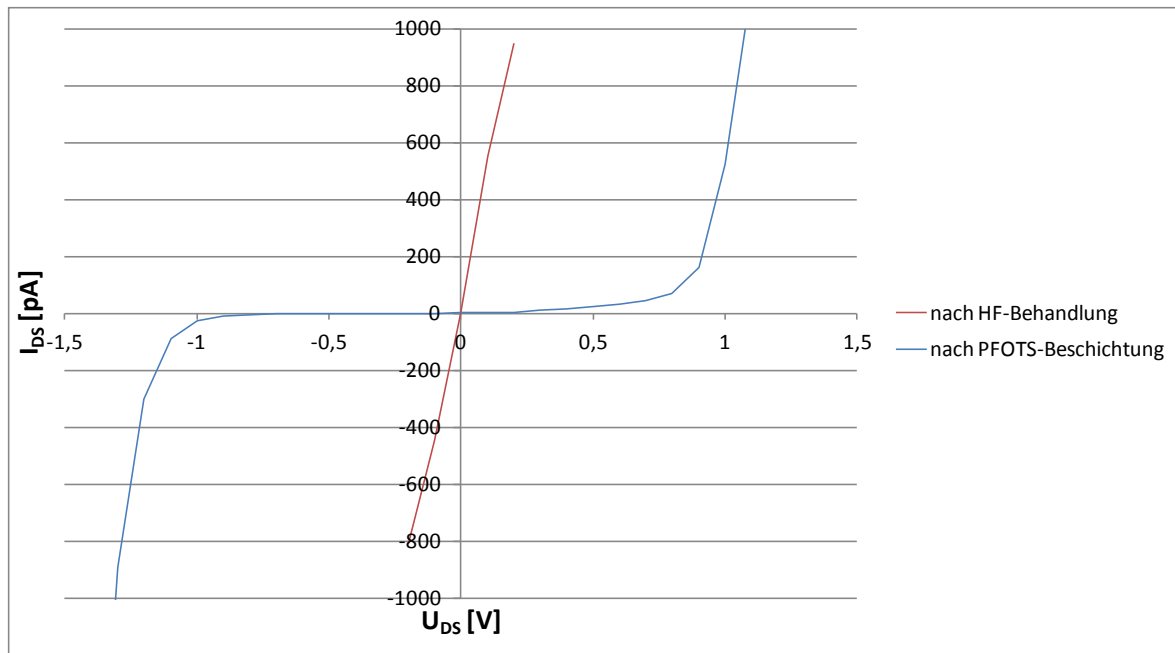


Abbildung 49: Vergleich Si-Nanodraht nach HF-Behandlung und PFOTS-Beschichtung

Bei der Messung der U-I-Kennlinie des mit PFOTS beschichteten Si-Nanodrahts sieht man ein sehr stark ausgeprägtes Diodenverhalten. Durch die hohe Elektronenaffinität der PFOTS-Beschichtung⁷² und der damit einhergehenden Oberflächendotierung bildet sich vermutlich an der Grenzfläche Nanodraht-Kontaktpad eine ausgeprägte Schottkybarriere aus.

Das leicht asymmetrische Verhalten kann möglicherweise durch die unterschiedlich großen Kontaktwiderstände am Übergang Si-Au erklärt werden. Abbildung 50 zeigt das elektrische Ersatzschaltbild des Bauteils. Es zeigt qualitativ dasselbe Verhalten, wie das von Z. Zhang et. al. vorgeschlagene Modell⁶⁰. Die Widerstände R_1 und R_2 können dabei zu R_{PFOTS} zusammengefasst werden.

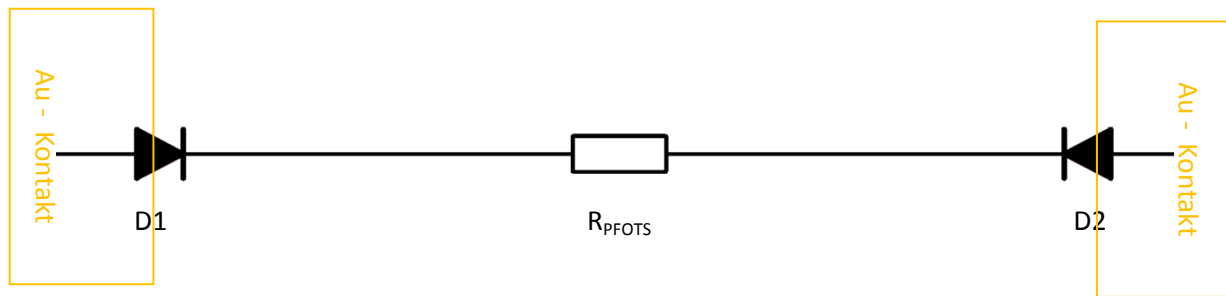


Abbildung 50: Modifiziertes Ersatzschaltbild eines kontaktierten Si-Nanodrahts nach HF-Behandlung und PFOTS-Beschichtung

4.2 Si-Nanodrähte mit partieller Maskierung

Für die folgenden Versuche wurde - wie in Kapitel 3.6 beschrieben - auf den kontaktierten Si-Nanodrähten eine Lackmaske aufgebracht, um eine partielle Oberflächenzustandsmodifikation auf einem Abschnitt des Nanodrahts durchführen zu können. Vor dem Auftragen der Lackschicht wurde der Nanodraht noch für circa. 10 s mit HF geätzt, um die native Oxidschicht und mögliche Adsorbate an der Oberfläche zu entfernen.

4.2.1 Partielle HF-Behandlung der Si-Nanodrahtoberfläche

Der Si-Nanodraht wurde halbseitig mit einer Ätzmaske versehen und elektrisch vermessen. Anschließend wurde der freiliegende Abschnitt des Si-Nanodrahts für 10 s mit HF geätzt und unmittelbar danach wieder elektrisch charakterisiert. Der durch die PMMA-Schicht eingepackte Teil des Nanodrahts wurde dabei durch die HF-Behandlung nicht beeinträchtigt. Die gemessenen U-I-Kennlinien sind in Abbildung 51 zu sehen.

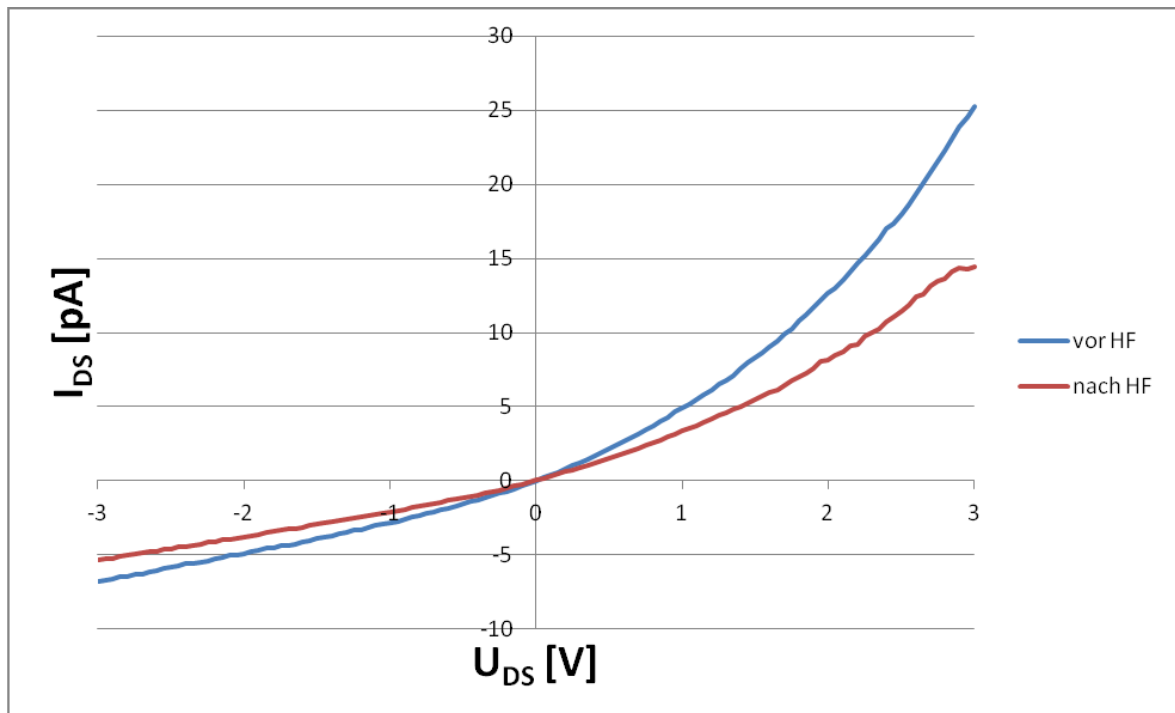


Abbildung 51: Vergleich U-I-Kennlinien eines Si-Nanodrahts mit Lackmaske für partielle Oberflächenbehandlung vor/nach HF-Behandlung

Augenscheinlich ist, dass - ähnlich wie bei den Versuchen ohne Ätzmaske - durch den Ätzvorgang mit HF die Leitfähigkeit des Si-Nanodrahts reduziert wird. In diesem Fall betrug die Reduktion circa. 40%.

Die U-I-Kennlinie weist im Bereich negativer angelegter Spannung einen nahezu linearen Verlauf auf. Es wird daher angenommen, dass es an der Grenzfläche zwischen Si-Nanodraht und Ni-Kontakt – analog zu den Untersuchungen ohne Ätzmaske - zur Ausbildung eines ohm'schen Kontakts kommt, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Übertragen auf das Ersatzschaltbild – gezeigt in Abbildung 52 - ist somit die Diode D3 nicht vorhanden, der rechte Kontakt verhält sich somit annähernd ohm'sch.

Für positive angelegte Spannung weist die U-I-Kennlinie ein nichtlineares Verhalten auf. Da dieser Abschnitt des Nanodrahts nicht mit der HF in Berührung gekommen ist, muss angenommen werden, dass dieses Verhalten durch den Ätzvorgang nicht verändert wurde und somit das Schottkyverhalten an der Grenzfläche zwischen Si und Ni unter der Lackschicht auftritt.

Durch das partielle Aufbringen der PMMA-Lackschicht kommt es auf der Si-Nanodrahtoberfläche unter dem Lack zu Ladungsträgerschiebungen. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass durch die im Lack befindlichen chemischen Elemente und die Zusammensetzung der funktionellen Gruppen von PMMA eine hohe Elektronenaffinität gegeben ist⁷³. Durch die Akkumulation von Elektronen an der Oberfläche werden die Defektstellen an der Nanodrahtoberfläche mit Elektronen besetzt. Die Besetzung dieser Defektstellen führt zu einer negativen Aufladung der Si-

Nanodrahtoberfläche. Dies führt zu der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Bandverbiegung hin zur Oberfläche des Si-Nanodrahts. Durch die negativen Oberflächenladungen kommt es zur Ausbildung einer Ladungsträgerverarmungszone der Elektronen an der Oberfläche des Nanodrahts, weil die negativen Ladungsträger ins Innere des Nanodrahts verdrängt werden.

Zusätzlich kommt es durch die negative Oberflächenladung des Nanodrahts jedoch zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration. Diese liegt dabei im Vergleich zum Si-Bulkmaterial um etwa zwei Größenordnungen höher, welche dadurch den Einfluss auf die Leitungseigenschaften dominieren⁷⁴.

Durch das Fermi-Niveau-Pinning durch die hohe Löcherkonzentration an der Oberfläche des Nanodrahts liegt das Fermi-Niveau im Nanodraht in die Nähe der Valenzbandkante. Es ist daher davon auszugehen, dass durch das „surface-transfer doping“ unter der PMMA-Schicht ein p++-Typ Si-Nanodraht entsteht.

An der Grenzfläche zum Metallkontakt (unter der PMMA-Beschichtung) bildet sich durch die oben genannten Oberflächenmodifikationen ein Übergang von p++-Typ Si-Nanodraht auf Ni aus. Es ist davon auszugehen, dass eine Schottkybarriere wie in Abbildung 8 links entsteht. Die zweite Grenzfläche (im Ätzfenster) verhält sich weitestgehend linear, weshalb Diode D3 analog zu den Überlegungen in Kapitel 4.1.1 aus dem elektrischen Ersatzschaltbild gestrichen werden kann.

Das entsprechende elektrische Ersatzschaltbild ist in Abbildung 52 dargestellt.

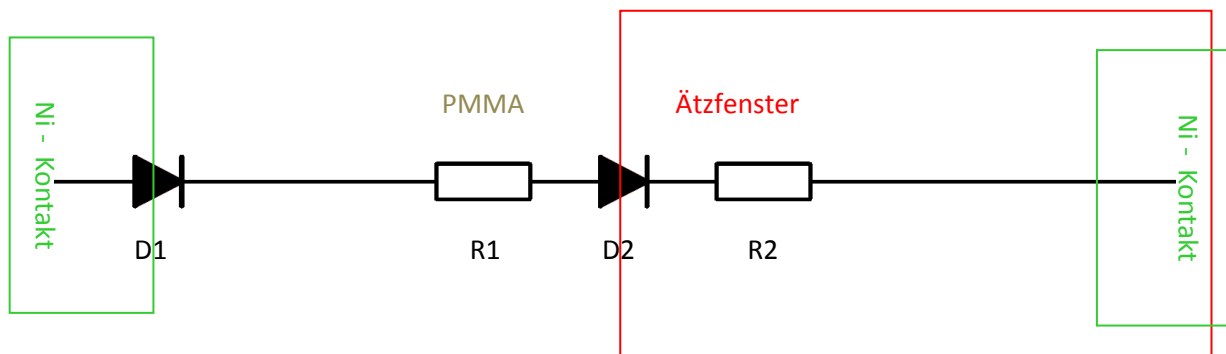


Abbildung 52: Modifiziertes Ersatzschaltbild eines kontaktierten Si-Nanodrahts mit Ätzfenster nach HF-Behandlung

Abbildung 53 zeigt die entsprechende qualitative U-I-Charakteristik bei ± 1 V, welche wiederum mit AFORS HET⁶⁹ simuliert wurde.

Als Parameter für diese Simulation wurden verwendet:

- Austrittsarbeit Ni = 5,15 eV, Au = 5,1 eV
- Dotierkonzentration im intrinsischen Teil des Nanodrahts: $N_D=0 \text{ cm}^{-3}$, $N_A=0 \text{ cm}^{-3}$
- Dotierkonzentration im PMMA-Abschnitt des Nanodrahts: $N_D=0 \text{ cm}^{-3}$, $N_A=1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

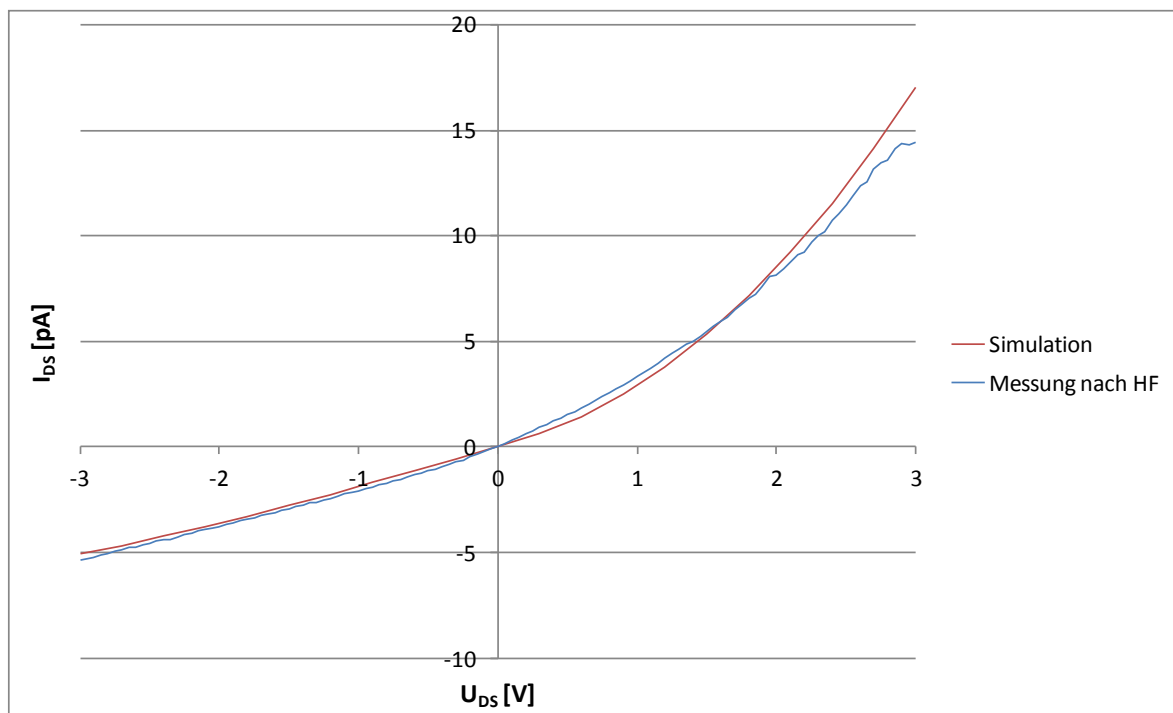


Abbildung 53: Vergleich der simulierten U-I-Kennlinie mit der Messung eines Si-Nanodrahts mit Ätzmaske zur partiellen Oberflächenbehandlung mit HF

Im Vergleich zu der real gemessenen U-I-Kennlinie des vermessenen Si-Nanodrahts in Abbildung 51 sieht man ein qualitativ ähnliches Verhalten. Die bei der Simulation erhaltene Charakteristik stimmt gut mit den gemessenen Werten überein. Die Dotierkonzentrationen für Si-Halbleiter liegen üblicherweise im Bereich von 10^{13} cm^{-3} bis 10^{18} cm^{-3} und stimmen somit mit der Simulation gut überein. Die Abweichung vom Messergebnis erklärt sich möglicherweise dadurch, dass in realen Nanodrähten auch andere (Oberflächen-)effekte auftreten, die durch die einfache Modellierung nicht erfasst sind. Zu sehen ist wieder das einerseits quasilineare Verhalten der U-I-Kennlinie in die eine und das exponentielle Verhalten in entgegengesetzter Stromrichtung.

Ein wie auch immer geartetes Diodenverhalten an der „homojunction“ (p-n-Übergang an der Lackkante im Nanodraht) ist falls überhaupt nur sehr schwach ausgeprägt und macht sich in der Charakteristik des Bauteils kaum bemerkbar.

Der Verlauf der Bandstruktur wurde anhand der Parameter ebenfalls mit der Simulationssoftware AFORS HET⁶⁹ berechnet (Abbildung 54).

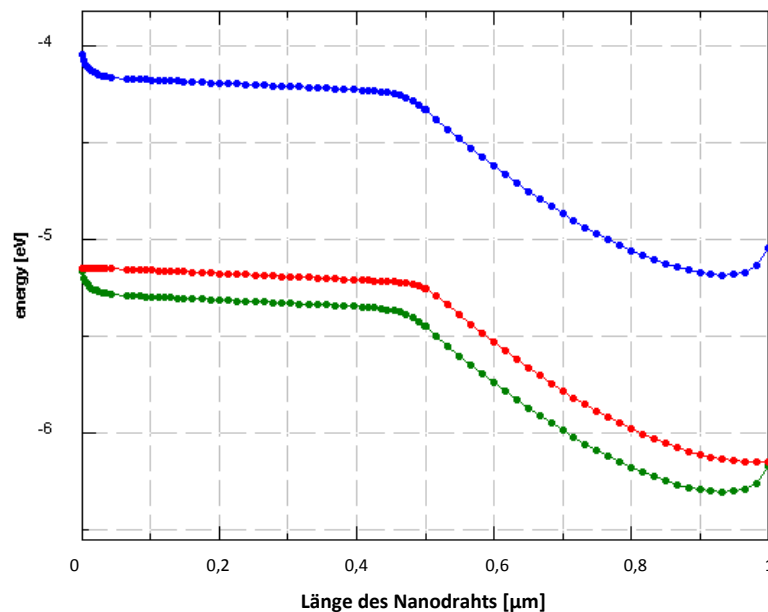


Abbildung 54: Simulation der Bandkanten mit AFORS HET⁶⁹ für ein Bauteil mit partieller Ätzmaske (linke Hälfte) nach HF-Behandlung bei einer externen elektrischen Spannung $V_{DS}=1$ V, blau: Leitungsbandkante, rot: Fermi-Niveau, grün: Valenzbandkante, links und rechts befindet sich jeweils die Ni-Metallisierung

Der Si-Nanodraht weist dabei im Bereich der PMMA-Beschichtung (links) ein ausgeprägtes p-Verhalten auf. Dies ist daran zu erkennen, dass das Fermi-Niveau in diesem Bereich in der Nähe der Valenzbandkante liegt. Im HF-behandelten Abschnitt (rechts) liegt das Fermi-Niveau etwas unter der Mitte der Bandlücke, was auf eine leichte p-Dotierung schließen lässt.

Das vermutete Dotierschema unter der PMMA-Schicht wird – angelehnt an Untersuchungen von U. K. Bhaskar et. al.⁷¹ – mit p++ angenommen.

4.2.2 Si-Oberflächenbehandlung durch gasförmige Substanzen

Bei dieser Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich die Leitungseigenschaften des Si-Nanodrahts mit PMMA-Ätzfenster im Vergleich zu Vakuumbedingungen durch die Einwirkung von Luftsauerstoff, Wasserdampf und HCl-Dampf verändern.

4.2.2.1 Oberflächenbehandlung durch Änderung des Umgebungsdrucks

Der mit der Ätzmaske versehene Si-Nanodraht wurde für diese Messung mittels „wire-bonding“-Verfahren elektrisch mit dem Probenhalter verbunden und in die Vakuumkammer eingebaut. Durch das „wire-bonding“ ist es nicht möglich, die vorherige Ätzung der Probe mit HF durchzuführen. Die erste Messung erfolgt nachdem die Probe circa 72 h in Vakuum belassen wurde. Der erreichte Enddruck lag bei circa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

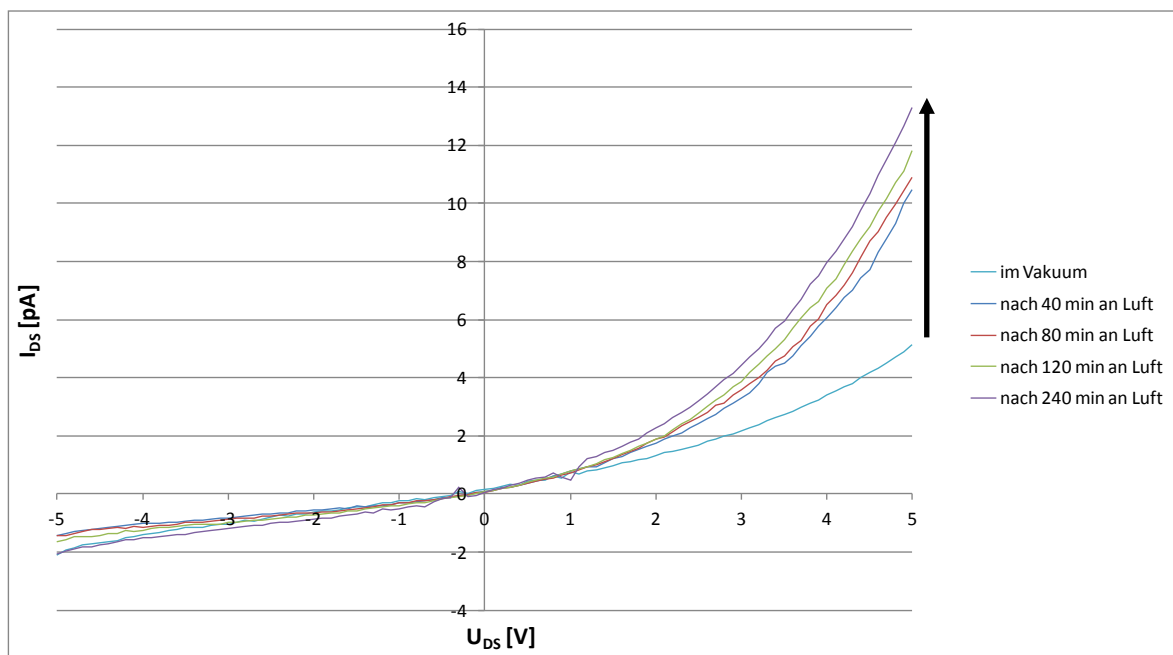


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf der U-I-Kennlinie während der Exposition an Luft nach einer Vorkonditionierung des partiell beschichteten Si-Nanodrahts im Vakuum

Man sieht - ähnlich wie bei den Versuchen mit vorangegangener HF-Behandlung der Probe - dass die Leitfähigkeit des Si-Nanodrahts nach der Belüftung der Vakuumkammer allmählich ansteigt.

Die Asymmetrie in den Messkurven erklärt sich analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.2.1 durch die partielle Bedeckung des Si-Nanodrahts mit PMMA und der dadurch entstehenden p++-Dotierung unter der Lackschicht. An der Grenzfläche zur Ni-Metallisierung weisen die Bänder wiederum eine Barriere auf und zeigt somit ein Diodenverhalten.

Der unmaskierte Abschnitt weist wiederum eine weitaus geringere Oberflächendotierung auf. Man kann davon ausgehen, dass an der Grenzfläche zum Ni-Kontakt wiederum eine schwach ausgeprägter Barriere vorhanden ist.

Die Gegenüberstellung mit den Versuchen durch HF-Behandlung ist in Abbildung 56 zu sehen.

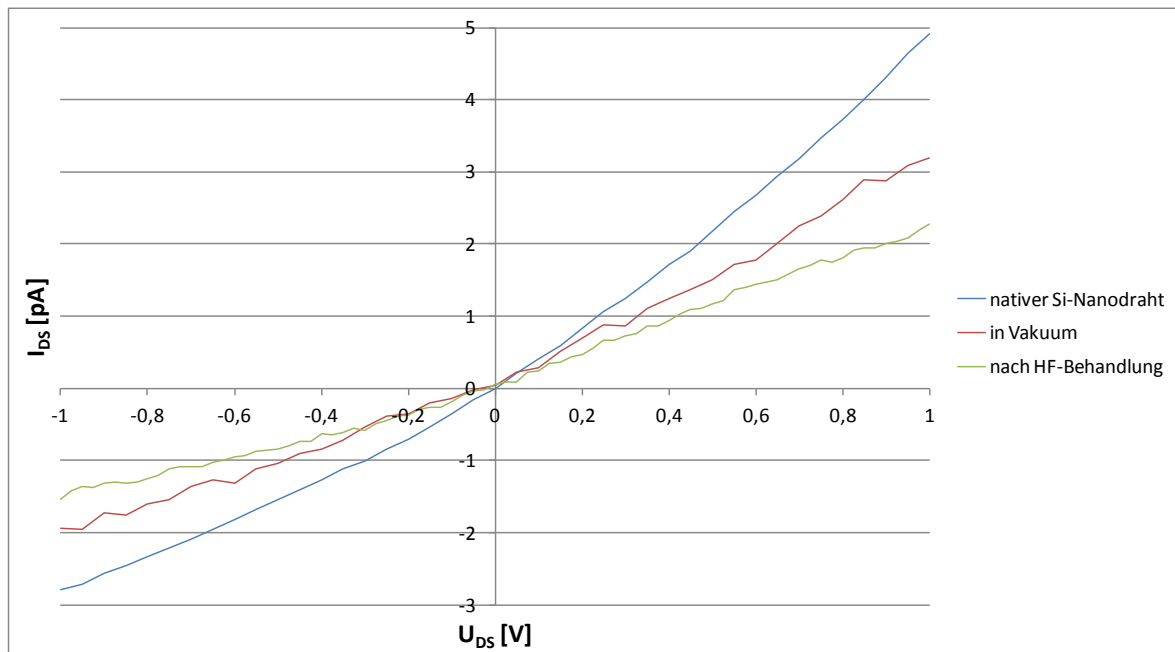


Abbildung 56: Vergleich der U-I-Kennlinien des Si-Nanodrahts an Atmosphäre, unter Vakuumbedingungen und nach HF-Behandlung

Man sieht, dass die Vakuumbehandlung der Probe die Leitfähigkeit des Nanodrahts nicht so stark absenkt, wie die chemische Behandlung mit HF.

Vermutlich wird bei der Vakuumbehandlung ebenfalls ein Teil der Oberflächenbindungen entfernt. Es wird angenommen, dass dabei nur solche Adsorbate entfernt werden, welche keine starken Bindungen mit der Oberfläche eingegangen sind. Die „Reinigung“ der Oberfläche erfolgt demnach nicht so radikal, wie beispielsweise durch die HF-Behandlung.

Durch die Vakuumbehandlung sinkt systematisch die Anzahl der Adsorbate und somit der Defektstellen an der Oberfläche und die damit einhergehenden Ladungsverschiebungen verändern die Bandstruktur, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit und somit auch die Leitungseigenschaften durch den verminderten Einfluss des „surface-transfer dopings“.

Da die Resorptionswahrscheinlichkeit der abgelösten Adsorbate an der Oberfläche des Si-Nanodrahts unter Vakuumbedingungen sehr gering ist, wird die Anzahl der gebundenen „Verunreinigungen“ an der Oberfläche des Si-Nanodrahts allmählich reduziert. Dies führt durch den oberen erwähnten geringeren „surface-transfer doping“-Effekt zu einer schlechteren Leitfähigkeit des Nanodrahts.

Der Vergleich mit Untersuchungen von J. Jie et. al.⁷⁴ – hier wurden mehrere aufeinanderfolgende Zyklen von Abpumpvorgängen gefahren – zeigt ebenfalls, dass Vakuumbedingungen die Leitfähigkeit von Si-Nanodrähten drastisch herabsetzt (Abbildung 57).

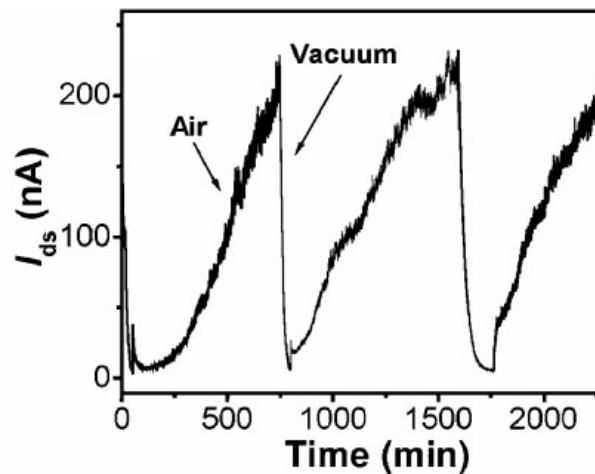


Abbildung 57: Zeitabhängige U-I-Kennlinie von stark p-dotierten Si-Nanodrähten abwechselnd in Vakuum und an Luft gemessen mit $V_{DS}=1V$, Man erkennt erhöhte Leitfähigkeit der Si-Nanodrähte an Luft und niedrige Leitfähigkeit unter Vakuumbedingungen⁷⁴

In den von J. Jie et. al. durchgeführten Versuchen wurden stark p-dotierte Si-Nanodrähte verwendet. Daher ist der Einfluss auf die Leitfähigkeit durch die Oberflächenbehandlung durch unterschiedliche Umgebungsdrücke wegen der deutlich höheren Ladungsträgerdichte im Nanodraht viel stärker ausgeprägt.

4.2.2.2 Wasserdampfbehandlung der Si-Nanodrahtoberfläche

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss von Wasserdampf auf die Leitungseigenschaften von Si-Nanodrähten untersucht. Dabei wurden abermals mit einer Ätzmaske versehene Proben verwendet.

Um den Einfluss anderer Adsorbate auf die Messung der Leitungseigenschaften zu reduzieren, wurde die Probe in der Vakuumkammer vorkonditioniert. Der bei der Evakuierung erreichte Enddruck lag nach 72 h Pumpdauer bei etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Vakuumpumpe wurde vor dem Einlassen abgestellt. In Abbildung 58 ist die dabei gemessene U-I-Kennlinie nach dem Einlassen von Wasserdampf in die unter Vakuumbedingungen vorkonditionierte Kammer zu sehen. Zum Vergleich sind in der Abbildung auch die an der Probe durchgeführten Versuche mit HF angeführt.

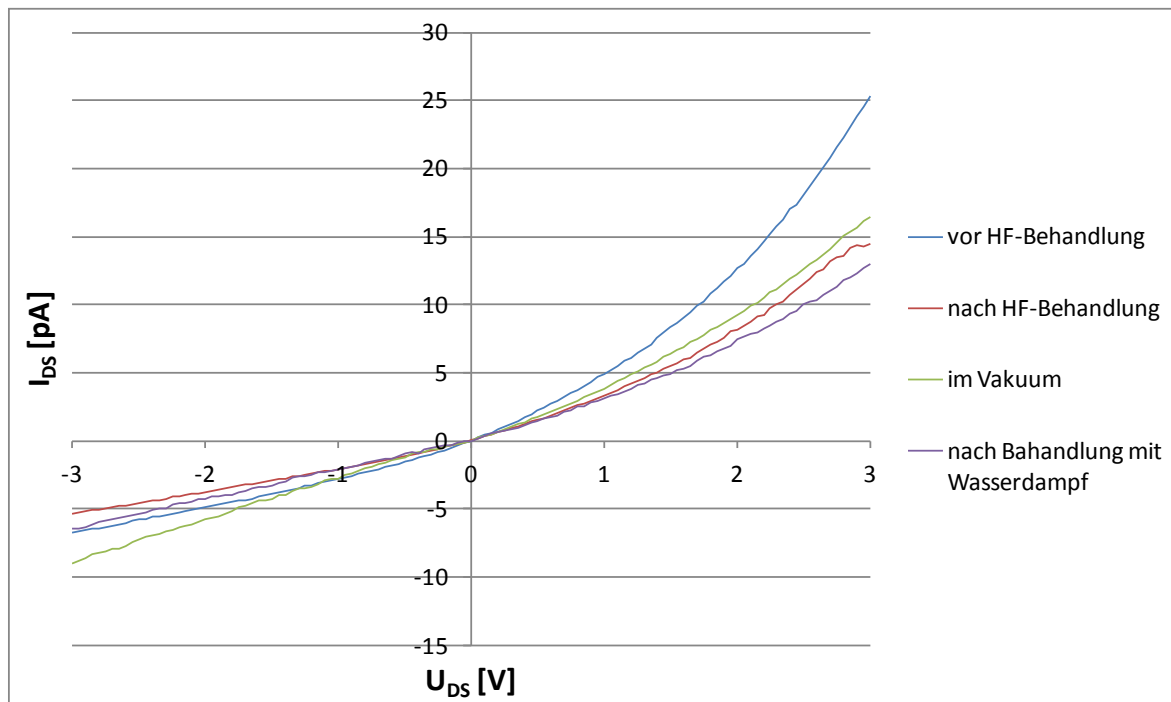


Abbildung 58: Vergleich der U-I-Kennlinien von HF-Behandlung, Vakuumbedingungen und H₂O-Behandlung an partiell maskierten Si-Nanodrähten, Si-Nanodrähte nach Wasserdampfbehandlung zeigt die niedrigste und nativ oxidierte die höchste Leitfähigkeit

Der Enddruck der Kammer nach Öffnen der Zuleitung zum unbeheizten Wasserreservoir lag bei rund 23,5 mbar und somit niedriger als der atmosphärische Umgebungsdruck. Es ist zu erkennen, dass das Einlassen von Wasserdampf in die Messkammer zu einer Absenkung der Leitfähigkeit des Nanodrahts im Vergleich zu den Vakuumbedingungen führte.

Ebenfalls gut erkennbar ist wieder das asymmetrische elektrische Verhalten des Nanodrahts. Während im linken unteren Quadranten nahezu lineares Verhalten der U-I-Kennlinie auftritt - dies gibt wiederum einen Hinweis auf das Fehlen einer Schottkybarriere am Übergang vom H-terminierten Si-Nanodrahtabschnitt hin zum Ni, so ist im rechten oberen Quadranten ein nichtlineares Verhalten zu beobachten.

Eine mögliche Erklärung für die weitere Reduzierung der Leitfähigkeit bietet das Modell von M. Morita et. al., wonach sich die Wassermoleküle in Verbindung mit Luftsauerstoff an der Oberfläche zu OH⁻-Verbindungen aufspalten und an der Oberfläche des Nanodrahts anlagern⁵¹. Diese Hydroxidverbindungen binden ihrerseits als Defektstellen freie Elektronen aus dem Nanodraht an der Oberfläche⁴¹. Dies führt zu Bandverbiegungen und zur Ausbildung einer Verarmungszone der Elektronen durch die negative Oberflächenladung. Weiters kommt es zu einer Reduktion des effektiven elektrischen Querschnitts des Nanodrahts (Abbildung 59). Auch die damit einhergehende vermehrte Akkumulation von Löchern an der Oberfläche vermag diesen Effekt nicht auszugleichen, da es durch die Besetzung der Störstellen an der Oberfläche zu einer

vermehrten Streuung der Löcher kommt, welche die Mobilität der positiven Ladungsträger reduzieren⁷⁴.

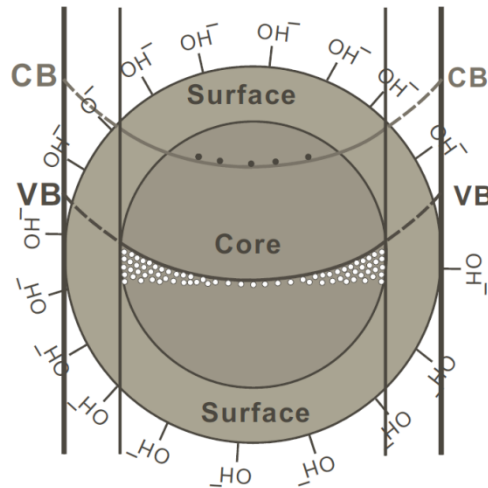


Abbildung 59: Schematische Banddarstellung eines Si-Nanodrahts nach H₂O-Behandlung. Die Adsorption von OH-Molekülen führt zu einer Akkumulation von Löchern (weiße Punkte) im Valenzband und zur Ausbildung einer Verarmungszone an Elektronen (schwarze Punkte) im Leitungsband⁷⁴

4.2.2.3 HCl-Behandlung der Si-Nanodrahtoberfläche

Der Einlass von konzentriertem HCl-Dampf erfolgte ebenfalls nach Vorkonditionierung der Probe unter Vakuumbedingungen. Die Pumpdauer betrug 72 h und der erreichte Enddruck vor dem Öffnen des Verdampfers betrug ebenfalls in etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Das Ergebnis der elektrischen Charakterisierung ist in Abbildung 60 ersichtlich.

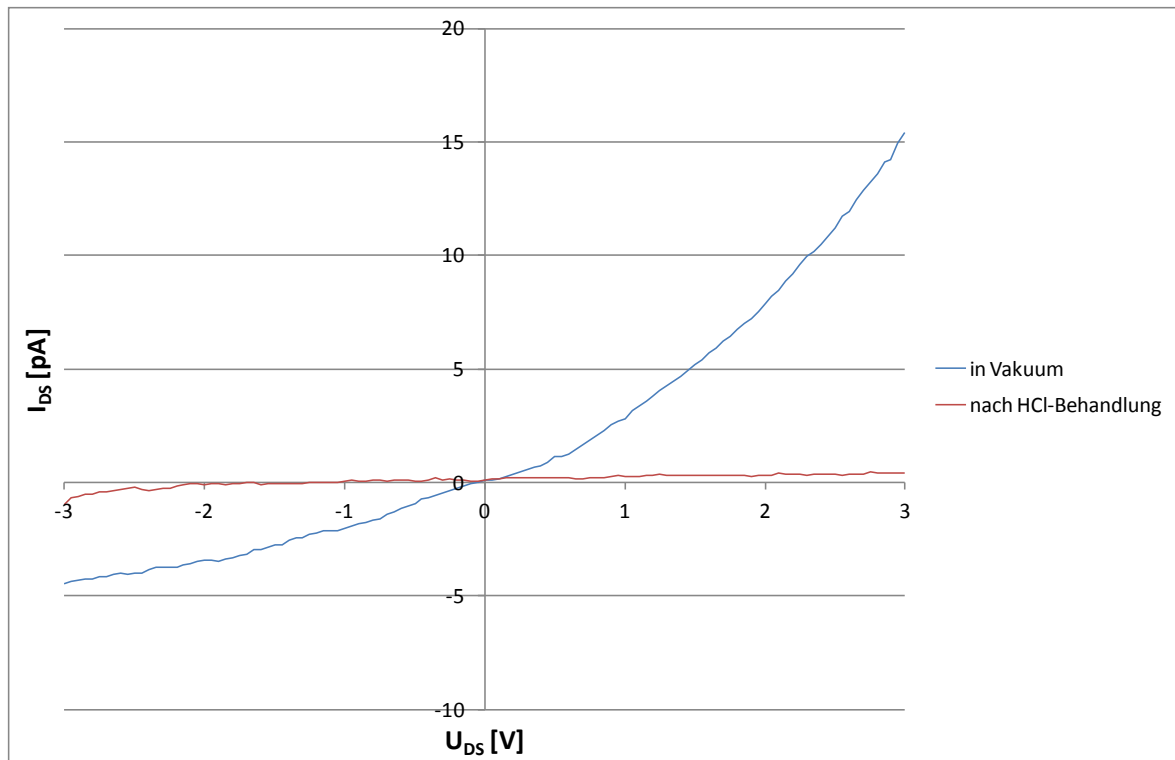


Abbildung 60: Vergleich der U-I-Kennlinie eines partiell behandelten Si-Nanodrahts unter Vakuumbedingungen und nach HCl-Behandlung

Bei der Messung zeigte der mit HCl behandelte Si-Nanodraht eine drastische Abnahme und starkes Rauschen des gemessenen Stroms. Dieser Umstand legt den Verlust der elektrischen Leitungseigenschaften des Nanodrahts nahe. Durch eine ungünstige Kombination von Säure und Kontaktmetall kam es vermutlich - ähnlich wie in Kapitel 3.4.4 beschrieben - zu einer Auflösung des elektrischen Kontaktmaterials in der Nähe der Grenzfläche von Ni und Si.

Da die Ätzrate von 10%iger HCl auf Ni (Abbildung 61) bei Raumtemperatur bereits um einen Faktor 20 größer als von BHF auf Ni⁴⁷ ist, legt dieser Umstand nahe, dass der HCl-Dampf einer 32%igen Lösung zumindest ähnliche oder höhere Ätzraten aufweist. Eine Funktionalisierung durch Chloratome kann damit nicht erhärtet werden, da die Messdaten die Zerstörung des Nanodrahts nahelegen.

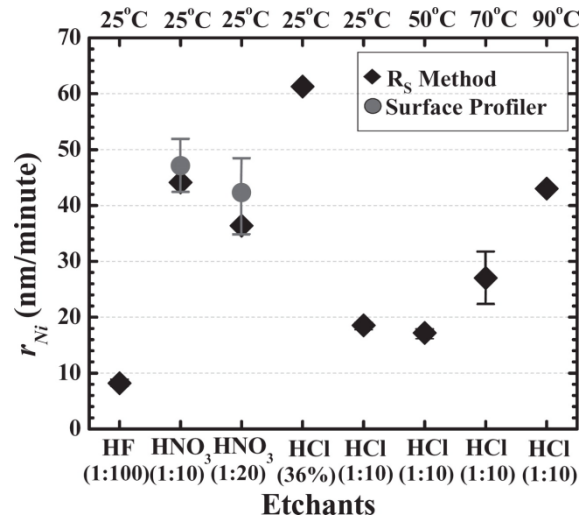


Abbildung 61: Ätzzraten von HF, HNO₃ und HCl in verschiedenen Konzentrationen auf Ni bei unterschiedlichen Temperaturen, bestimmt durch elektrische Oberflächenwiderstandsmessung (R_s-Method) und Profilometermessung (Surface Profiler)⁷⁵

Üblicherweise wird bei HF-Behandlung die Leitfähigkeit des Nanodrahtes durch das Entfernen der nativen Oxidschicht reduziert und die nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche des Si-Nanodrahts H-terminiert.

Untersuchungen von H. Adhikari et. al.⁷⁶ und T. Hanrath et. al.⁷⁷ zeigten für die Behandlung von Germaniumnanodrähten mit HCl allerdings eine Chlorterminierung, welche ein stabileres Langzeitverhalten als die mit HF behandelten H-terminierten Nanodrähte aufwies.

Durch das Einlassen von konzentrierter Salzsäure in die evakuierte Prozesskammer würde am Si-Nanodraht eine Chlorterminierung und damit durch die hohe Elektronegativität des Chlors⁴⁰ einen negativen Ladungsschwerpunkt an der Oberfläche erwarten lassen. Dieser sollte analog zur Behandlung mit H₂O ebenfalls zu ähnlichen Ergebnissen führen.

Ein signifikanter Unterschied zwischen Ge- und Si-Nanodrähten ist jedoch das Oxidationsverhalten an Umgebungsluft. An der Si-Oberfläche bildet sich eine chemisch stabile und elektrisch isolierende Oxidschicht mit einer dichten Si/SiO₂-Grenzfläche. Beim Germanium entsteht hingegen eine GeO_x-Schicht, die beispielsweise mit in der Luft befindlichem Wasser zu Ge(OH)₄ reagieren kann, die keine effektive elektrische Barriere darstellt⁷⁸. Ob somit die HCl-Behandlung ein ähnliches Ergebnis erwarten ließe, bleibt dadurch offen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von VLS-gewachsenen Si-Nanodrähten durchgeführt, diverse Verfahren zur Oberflächenmodifikation durchgeführt und die so entstandenen Bauelemente hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften vermessen. Um eine selektive Oberflächenbehandlung durchzuführen, wurde bei einigen Probenträgern ein mit Elektronenstrahlolithographie strukturiertes Ätzfenster auf dem Nanodraht angebracht, um eine partielle Oberflächenbehandlung des Nanodrahts mit den ausgewählten Substanzen zu erreichen. Einen Vakuummessstand zu bauen, der auch für die Oberflächenbehandlung mit den angesprochenen Gasen verwendet wurde, war ein weiterer Teil der Aufgabenstellung.

Bei den elektrischen Messungen der so erzeugten Nanodrähte konnte an den Grenzflächen zwischen dem Kontaktmetall und dem Halbleiter sowohl ein Schottkyverhalten als auch ohm'sches Verhalten je nach Oberflächenbehandlung beobachtet werden.

Die Ergebnisse dieser elektrischen Charakterisierung wurden zudem mithilfe eines Ersatzschaltmodells simuliert, um beispielsweise den Bandverlauf im Si-Nanodraht zu bestimmen. Dabei wurden für die Simulation typische Werte für schwach dotierte Si-Nanodrähte angenommen, um die elektrische Charakteristik der elektrisch vermessenen Si-Nanodrähte zu berechnen. Die so erhaltenen Werte gaben auch einen Hinweis, warum die Funktion einer Diode zwischen Lackschicht und Ätzfenster nicht so sehr ausgeprägt ist, wie ursprünglich angenommen und erwünscht. Die Charakteristiken der Leitungseigenschaften werden hauptsächlich durch die Kontakte mit der Ni-Metallisierung dominiert und nicht – wie anfangs erhofft – durch den p-n-Übergang zwischen Lack und Ätzfenster. Da dieser Übergang vermutlich auch nicht atomar scharf erfolgt, sondern eher schleifend und sich dadurch eine lange Raumladungszone ausbildet, ist der erhoffte Einfluss dieser „homojunction“ deutlich schwächer ausgeprägt als ursprünglich angenommen.

Dabei ist der Einfluss der PMMA-Lackschicht auf die Leitungseigenschaften viel erheblicher als erwartet. Sie sorgt an der Grenzfläche zwischen Ni-Metallisierung und Si-Nanodraht für ein Schottkyverhalten, welches die elektrischen Eigenschaften des gesamten Bauteils dominiert.

Oberflächenbehandlung mit einfachen chemischen Verbindungen wie HF oder das Aufbringen einer Oxidschicht ändern hauptsächlich den spezifischen Widerstand des Nanodrahts. Der Kontaktwiderstand an der Grenzfläche zum Metall zeigte jedoch ohm'sches Verhalten. Einzig die PFOTS-Beschichtung wies an den Kontakten Schottky-Verhalten auf.

Der Schwerpunkt des Einflusses liegt bei allen Oberflächenbehandlungen auf der Veränderung des spezifischen Widerstands der Si-Nanodrähte. Dies ist auf die Zustandsveränderungen an der Nanodrahtoberfläche und die damit einhergehenden Ladungsverschiebungen im Si-Nanodraht zurückzuführen, was eindeutig als Auswirkung des Oberflächendotierverfahrens zu deuten ist.

Trotz eines umfangreichen Spektrums an Versuchen gibt es noch einige Ansätze für weitere Verbesserungen und erweiterte Untersuchungen. Durch die geringe Anzahl an elektrischen

Vakuumdurchführungen an der aktuellen Konfiguration des Messtandes waren nur Zweipunktmessungen möglich, bei denen der Widerstand der Zuleitungen in die Messung einfließt. Dennoch erlaubt dies bereits sehr gute qualitative Aussagen über das Verhalten des elektrischen Widerstands auch über längere Messzeiträume. Eine Vierpunktmessung hätte diesen Nachteil nicht, da die Spannungsmessung stromfrei direkt auf dem Nanodraht erfolgen könnte.

Eine bessere Abschirmung der Messkammer brächte des Weiteren auch noch eine Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber externen Störfeldern, die ebenfalls gelegentlich im Messergebnis zu sehen waren. Dadurch waren bei den Messungen oft unnötig lange Integrationszeiten vonnöten, um stabile Messergebnisse zu erhalten. Nachteilig wirkte sich das Fehlen vor allem im Bereich der Vakuumdurchführung aus, da hier keine wirksame Abschirmung der stromführenden Leitungen besteht. Die provisorische Abschirmung aus Alufolie wirkte sich zwar positiv auf die Stabilität der Messungen aus, es bestünde allerdings sicher noch Verbesserungspotential in diesem Bereich.

Die Testreihen beschränkten sich bei diesen Untersuchungen auf eine geringe Anzahl verfügbarer Gase beziehungsweise Chemikalien. Klarerweise gäbe es auch hier noch eine Vielzahl an weiteren Möglichkeiten und darüber hinaus auch Kombinationsmöglichkeiten, deren Einfluss auf die Si-Nanodrahtoberfläche untersucht werden könnten, die möglicherweise stärkeren Einfluss auf die Leitfähigkeit der Si-Nanodrähte haben. Dies hätte allerdings den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Als mögliche Erweiterung für die Messkammer wäre optional eine Restgasanalyseanlage anzudenken, beispielsweise mittels eines Massenspektrometers. Aufgrund der jeweils langen „Reinigungszeit“ der Vakuumkammer durch mehrstündiges Abpumpen und des sich dabei einstellenden niedrigen Enddrucks kann man zwar relativ sicher sein, dass die eingelassenen Chemikalien die beobachteten Veränderungen der Leitungseigenschaften der Nanodrähte verursachen. Es könnte aber durch diese Analyse zusätzlich festgestellt werden, ob Einflüsse durch mögliche Verunreinigungen in den eingelassenen Chemikalien vorliegen oder die eingelassenen Chemikalien sich in der Kammer chemisch verändern, beispielsweise dissoziieren.

6 Abkürzungsverzeichnis

Au – Gold

Backgate – rückwärtiger Substratkontakt

BHF – Buffered Hydrofluoric Acid, Gepufferte Flusssäure

CAD – Computer Aided Design, rechnerunterstütztes Konstruieren

DFT - Dichtefunktionaltheorie

EDX - energy dispersive X-ray spectroscopy

H₂ – Wasserstoff

HCl – Salzsäure

He – Helium

HF - Flusssäure

LP-CVD – Low Pressure Chemical Vapor deposition

MFC – mass flow controller, Massendurchflussregler

MVD - molecular vapor deposition, Molekulare Gasphasenabscheidung

Ni – Nickel

PFOTS - Perfluorooctylsilan

PMMA – Polymethylmethacrylat

RCA - Verfahren zur Waferreinigung in der Mikroelektronik

REM – Rasterelektronenmikroskop

RTEM – Rastertransmissionselektronenmikroskop

sccm - Standard Cubic Centimeters per Minute, Standardkubikzentimeter pro Minute

Si – Silizium

SiH₄ - Silan

U/min – Umdrehungen pro Minute

U-I-Kennlinie – Strom-Spannungs-Kennlinie

VLS – Vapor-Liquid-Solid, gasförmig-flüssig-fest

XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy

7 Literaturverzeichnis

- 1 G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, Volume 38, Nr. 8, p. 114–117. (1965)
- 2 J. L. Liu, S. J. Cai, G. L. Jin, S. G. Thomas, and K. L. Wang. *Growth of Si whiskers on Au/Si (111) substrate by gas source molecular beam epitaxy (MBE)*. Journal of Crystal Growth, 200:106. (1999)
- 3 A. M. Morales, and C. M. Lieber. *A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires*. Science, 279(5348):208–211. (1998)
- 4 J. Westwater, D. P. Gosain, and S. Usui. *Growth of silicon nanowires via gold/silane Vapor-Liquid-Solid reaction*. Journal Of Vacuum Science & Technology. B, 15(3):554. (1997)
- 5 H. Fang, J. Wu, Y. Zhao, and J. Zhu. *Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays*. Nanotechnology, 17(15):3768. (2006)
- 6 J. D. Holmes, K. P. Johnston, and B. A. Korgel. *Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires*. Science, 287:1471. (2000)
- 7 Q. Gu, H. Dang, J. Cao, J. Zhao, and S. Fan. *Silicon nanowires grown on iron-patterned silicon substrates*. Applied Physics Letters, 76(21):3020. (2000)
- 8 J. Wallentina, and M. T. Borgström. *Doping of semiconductor nanowires*. Journal Of Materials Research / Volume / Issue 17 / 2011, pp 2142-2156 (2011)
- 9 A. L. de Lavoisier. *Traité Élémentaire de Chimie*. Cuchet, Vol. 1. (1789)
- 10 J. L. Gay-Lussac, and L. J. Thénard. *Recherches Physico-Chimiques*. Deterville. (1811)
- 11 M. G. Voronkov. *Silicon Era*. Russian Journal of Applied Chemistry 80 (12): 2190. DOI: 10.1134/S1070427207120397. (2007)
- 12 M. E. Weeks. *The discovery of the elements. XII. Other elements isolated with the aid of potassium and sodium: beryllium, boron, silicon and aluminum*. Journal Of Chemical Education 9(8):1386, DOI: 10.1021/ed009p1386. (1932)
- 13 S.-E. Ungersböck. *Advanced modelling aspects of modern strained CMOS technology*. Dissertation TU Wien. (2007)
- 14 J. Singh. *Semiconductor devices: basic principles*. Wiley, ISBN-10: 047136245X, ISBN-13: 9780471362456. (2001)
- 15 M. A. Green. *Intrinsic concentration, effective densities of states and effective mass in silicon*. Journal Of Applied Physics 67(6):2944–2954, DOI: 10.1063/1.345414. (1990)
- 16 H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik. eine Einführung in die Grundlagen. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage*. Springer-Verlag, ISBN-10: 3540660747, ISBN-13: 978-3540660743. (1988)

-
- 17 R. S. Wagner, and W. C. Ellis. *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*. Bell Applied Physics Letters 4, 89. DOI: 10.1063/1.1753975. (1964)
 - 18 G. A. Bootsma, and H. J. Gassen. *A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane*. Journal of Crystal Growth 10, 223-234. (1971)
 - 19 E. I. Givargizov. *Fundamental aspects of VLS growth*. Journal of Crystal Growth, 9, 31, 20. (1975)
 - 20 E. I. Givargizov, and N. N. Sheftal. *Morphology of silicon whiskers grown by the VLS-technique*. Journal of Crystal Growth 9, 326–329. (1971)
 - 21 T. U. Schüllli, R. Daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond, and A. Pasturel. *Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets*. Nature 464, 1174-1177, DOI: 10.1038/nature08986. (2010)
 - 22 J.-S. Lin, C.-C. Chen, E. W.-G. Diao, and T.-F. Liu. *Fabrication and characterization of eutectic gold-silicon (Au-Si) nanowires*. Journal of Materials Processing Technology 206, 425–430. (2008)
 - 23 A. Lugstein, M. Steinmair, Y.J. Hyun, G. Hauer, P. Pongratz, and E. Bertagnolli. *Pressure-induced orientation control of the growth of epitaxial silicon nanowires*. Nano Letters 8. (2008)
 - 24 Y.-J. HYUN. *Synthesis of silicon nanowires and characterization using TEM methods*. Dissertation TU Wien. (2009)
 - 25 V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. *Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires*. Nano Letters 5 (5), pp 931–935, DOI: 10.1021/nl050462g. (2005)
 - 26 Y. J. Hyun, A. Lugstein, M. Steinmair, E. Bertagnolli, and P. Pongratz. *Analysis of kinking nanowires by high resolution transmission electron microscopy*. Vortrag: Microscopy of semiconducting materials (MSM) XVI, Oxford, England; 17. 03. 2009 – 20. 03 2009; in: "Programm And Abstracts". (2009)
 - 27 N. F. Mott. *Metal-insulator transitions, Second Edition*. Taylor & Francis, London, ISBN-10: 0-85066-783-6, ISBN-13: 978-0-85066-783-7. (1990)
 - 28 S. Chih-Tang. *Fundamentals of solid-state electronics*. World Scientific, ISBN-10: 9810206372. (1991)
 - 29 H. Föll. *Einführung in die Materialwissenschaft II*. Christian-Albrechts-Universität Kiel. URL: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/backbone.pdf .(Abruf Juni 2015)
 - 30 D. E. Eastman. *Photoelectric work functions of transition, rare-earth and noble metals*. Physical Review Letters B 2, 1. (1970)
 - 31 H. Ibach, and H. Lüth. *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen, 5. Auflage*. Springer, Berlin, S. 480, ISBN-13: 978-3-540-85795-2. (1999)
 - 32 A. Thanailakis, and A Rasul. *Transition-metal contacts to atomically clean silicon*. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 9. (1976)
 - 33 H. B. Michaelson. *The work function of the elements and its periodicity*. Journal of Applied Physics 48, 4729, DOI: 10.1063/1.323539. (1977)

-
- 34 D. K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley and Sons Inc., New York, 2nd Edition, ISBN-13: 978-0-471-73906-7. (1998)
- 35 E. H. Rhoderick. *Metal-semiconductor contacts*. IEE Proceedings Vol. 129, Part I, No. 1. (1982)
- 36 C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, New York, 7th Edition, ISBN-10: 0471111813, ISBN-13: 978-0471111818. (1995)
- 37 S. Hunklinger. *Festkörperphysik. Symmetriemodelle der 32 Kristallklassen zum Selbstbau, 4. Auflage*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag. ISBN-10: 3486575627, ISBN-13: 978-3486575620. (2007)
- 38 Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber. *Doping and electrical transport in silicon nanowires*. The Journal Of Physical Chemistry B, 2000, 104 (22), pp 5213–5216, DOI: 10.1021/jp0009305. (2000)
- 39 C. Zeiner. *Germanium nanowire heterostructures and devices*. Dissertation TU Wien. (2015)
- 40 G. Collins, and J. D. Holmes. *Chemical functionalization of silicon and germanium nanowires*. Journal of Materials Chemistry 2011, 21, 11052, Journal Of Materials Chemistry. (2011)
- 41 M. T. Björk, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel, and W. Riess. *Donor deactivation in silicon nanostructures*. Nature Nanotechnology, 4(2):103–107, DOI: 10.1038/nnano.2008.400. (2009)
- 42 P. Drude. *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik 306, Nr. 3, S. 566–613, DOI:10.1002/andp.19003060312. (1900)
- 43 S. Patzig-Klein. *Untersuchungen zum Reaktionsverhalten kristalliner Siliciumoberflächen in HF-basierten Ätzlösungen*. Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, ISBN-10: 3838123441, ISBN-13: 978-3838123448. (2011)
- 44 G. D. Yuan, Y. B. Zhou, C. S. Guo, W. J. Zhang, Y. B. Tang, Y. Q. Li, Z. H. Chen, Z. B. He, X. J. Zhang, P. F. Wang, I. Bello, R. Q. Zhang, C. S. Lee, and S. T. Lee. *Tunable electrical properties of silicon nanowires via surface-ambient chemistry*. ASC Nano, VOL. 4, NO. 6, 3045-3052, (2010)
- 45 V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. *Influence of the Si/SiO₂ Interface on the charge carrier density of Si nanowires*. Applied Physics A 86, 187–191, DOI: 10.1007/s00339-006-3746-2. (2007)
- 46 S. Wagesreiter. *Strain engineering in intrinsic silicon nanowires using MEMS devices*. Dissertation TU Wien. (2015)
- 47 K. R. Williams, G. Kishan, and M. Wasilik. *Etch rates for micromachining processes - Part II*. Journal of Microelectromechanical Systems, 12(6) (2003)
- 48 G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal. *Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation*. Physical Review Letters Volume 65, Number 4. (1990)
- 49 Y. J. Chabal. *Etching of silicon (111) and (100) surfaces in HF solutions: H-Termination, atomic structure and overall morphology*. MRS Proceedings 259, 349 DOI: 10.1557/PROC-259-349. (1992)
- 50 X. H. Sun, and T. K. Shan. *Surface chemistry of silicon nanowires*. Department of Chemistry, University of Western Ontario, Vortrag Surface Canada 2004, May 19, (2004)

-
- 51 M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. *Growth of native oxide on a silicon surface*. Journal of Applied Physics 68, 1272, DOI: 10.1063/1.347181. (1990)
 - 52 J. Heimfarth. *Silicium-Nanopartikel: Chemische Oberflächenmodifizierung und (opto-) elektronische Eigenschaften*. 71 ff. Dissertation TU Bergakademie Freiberg. (2009)
 - 53 E. A. Taft. *Growth of native oxide on silicon*. Journal of the Electrochemical Society, Volume 135, Issue 4, 1022-1023, DOI: 10.1149/1.2095761. (1988)
 - 54 C. C. Buttner, and M. Zacharias. *Retarded oxidation of Si nanowires*. Applied Physics Letters 89, 263106. (2006)
 - 55 B. P. Lemke, and D. Haneman. *Dangling bonds on silicon*. Physical Review B 17, 1893. (1978)
 - 56 R. Entner. *Modeling and simulation of negative bias temperature instability*. Dissertation TU Wien. (2007)
 - 57 P. W. Leu, B. Shan, and K. Cho. *Surface chemical control of the electronic structure of silicon nanowires: Density functional calculations*. Physical Review B 73, 195320. (2006)
 - 58 A. Y. Anagaw, R. A. Wolkow, and G. A. DiLabio. *Theoretical study of work function modification by organic molecule-derived linear nanostructure on H-silicon(100)-2 × 1*. The Journal of Physical Chemistry C, 112, 3780. (2008)
 - 59 M.B. Linford, and C.E.D. Chidsey. *Molecular layers covalently bonded to silicon surfaces*. US Patent 5429708. (1995)
 - 60 Z. Zhang, K. Yao, Y. Liu, C. Jin, X. Liang, Q. Chen, and L.-M. Peng. *Quantitative analysis of current–voltage characteristics of semiconducting nanowires: Decoupling of contact effects*. Advanced Functional Materials 2007, 17, 2478–2489. DOI: 10.1002/adfm.200600475. (2007)
 - 61 L. De Broglie. *Recherches sur la Théorie des Quanta*. Annales de Physique 3, 22. (1925)
 - 62 Katalog Arcon GmbH. *Beständigkeitstabelle V2A und V4A Edelstahl 316*. URL: http://www.arcon-gmbh.at/fileadmin/user_upload/Downloads/Fittingline-Katalog/fl_bestaeendigkeitstabelle_01.pdf. (Abruf Juni 2015)
 - 63 Katalog Riba Edelstahl GmbH. *Chemische Beständigkeit der nichtrostenden Stähle*. URL: <http://www.agatech.at/upload/4609904-Chem.-Bestndigkeit-von-Edelsthlen-RIBA.pdf> (Abruf Juni 2015)
 - 64 W. Kern, and D. Puotinen. *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. RCA Review 187. (1970)
 - 65 L. Z. Toquetti, W. A. Nogueira, and S. G. Dos Santos Filho. *Influence of the cleaning procedure on the surface roughness of silicon wafers*. Electrochemical Society in Meeting Abstracts-Electrochemical Society -All Divisions-, 31. (2002)
 - 66 A. Kittel. *Physikalische Messtechnik*, Kapitel 3.5.4. Messung kleiner Widerstände durch Vierpunktmessung. Diplomarbeit Universität Oldenburg. (2005)
 - 67 M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. *Growth of native oxide on a silicon surface*. Journal of Applied Physics 68, 1272, DOI: 10.1063/1.347181. (1990)

-
- 68 H. H. Lee. *Fundamentals of microelectronics processing*. McGraw-Hill, ISBN-13: 978-0070370562, ISBN-10: 0070370567. (1990)
- 69 R. Varache, C. Leendertz, M. E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte. *Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells 141, 14–23. DOI:10.1016/j.solmat.2015.05.014. (2015)
- 70 K. Kirihaara, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Soga, and K. Kimura. *Dependence of photocurrent in single-crystalline boron nanobelts on atmosphere*. Applied Physics Letters 2006, 89, 243121, DOI: 10.1063/1.2404609. (2006)
- 71 U. K. Bhaskar, T. Pardoen, V. Passi, and J.-P. Raskin. *Surface states and conductivity of silicon nano-wires*. Journal of Applied Physics, 113(13):134502, DOI: 10.1063/1.4798611. (2013)
- 72 A. L. Allred, and E. G. Rochow: *A scale of electronegativity based on electrostatic force*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 5, S. 264, DOI:10.1016/0022-1902(58)80003-2. (1958)
- 73 S. Wernick, R. Pinner, and P. G. Sheasby. *The surface treatment and finishing of aluminum and it's alloys*. ISBN-10: 0904477096, ISBN-13: 978-0904477092. (1987)
- 74 J. Jie, W. Zhang, G. Peng, G. Yuan, C. S. Lee, and S.-T. Lee. *Surface-dominated transport properties of silicon nanowires*. Advanced Functional Materials 18(20):3251–3257, 2008. DOI: 10.1002/adfm.200800399. (2008)
- 75 S. Subramanian, Ivana, Q. Zhou, X. Zhang, M. Balakrishnan, and Y.-C. Yeo. *Selective wet etching process for Ni-InGaAs contact formation in InGaAs n-mosfets with self-aligned source and drain*. Journal of the Electrochemical Society 159 (1) H16-H21. (2012)
- 76 H. Adhikari, S. Sun, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, and P. C. McIntyre. *Surface passivation of germanium nanowires*. Applied Physics Letters, SLAC-PUB-11184. (2005)
- 77 T. Hanrath, and B. A. Korgel. *Chemical surface passivation of Ge nanowires*. Journal of the American Chemical Society 126, 15466-15472. (2004)
- 78 J. A. Dean. *Lange's handbook of chemistry*, 15th edition. McGraw-Hill, ISBN-10: 0-07-016384-7. (1999)