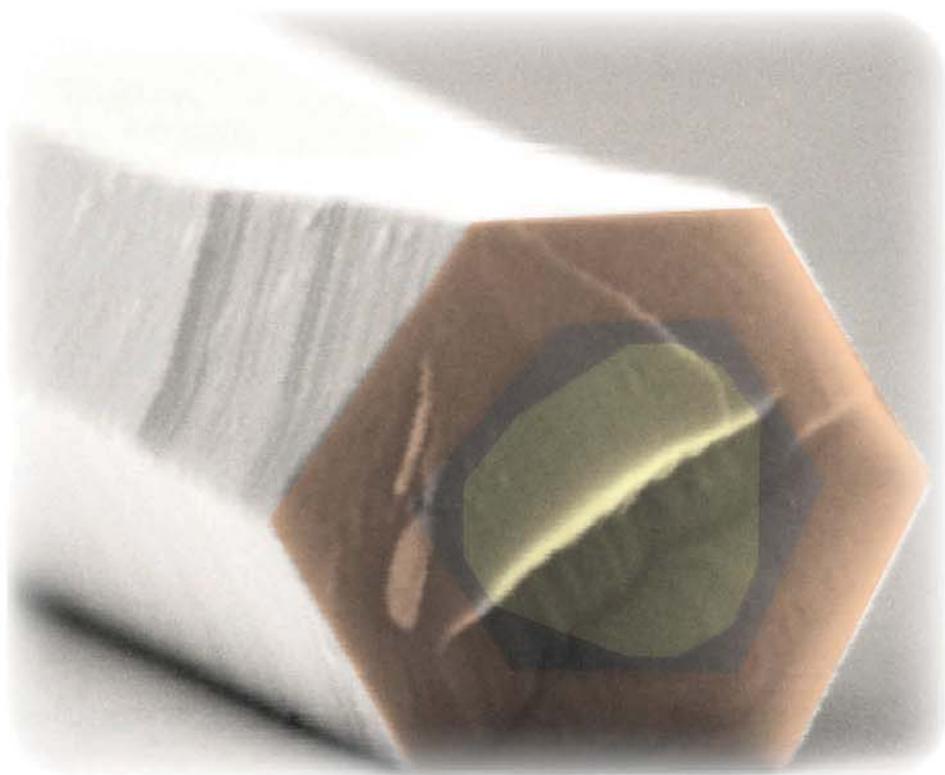


Andrey Lysov

Wachstum und optische Charakterisierung von Nanodraht-basierten Lichtemittern und photovoltaischen Bauelementen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







Wachstum und optische Charakterisierung von Nanodraht–basierten Lichtemittern und photovoltaischen Bauelementen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Duisburg–Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor–Ingenieurs

genehmigte Dissertation

von

Diplom–Physiker
Andrey Lysov

aus Uljanovsk

Referent: Prof. Dr. rer. nat. F–J. Tegude

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. K. Deppert

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.2014



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2014

Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-95404-787-1

eISBN 978-3-7369-4787-0



Inhaltsverzeichnis

Verwendete Symbole, Konstanten und Abkürzungen	III
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung und Motivation	1
1.2 Aufgabenstellung	4
2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden	7
2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie	7
2.2 Vorbereitung der Wachstumstemplate	13
2.2.1 Goldnanopartikel aus kolloidalen Lösungen	14
2.2.2 Wachstumskeime aus einer aufgedampften Goldschicht	15
2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten	17
2.3.1 Partikelunterstütztes Wachstum der Nanodrähte	17
2.3.2 Dotierung im VLS-Prozess	22
2.3.3 Wachstum von Kern-Hülle-Strukturen	29
2.4 Mikrooptischer Messplatz	31
3 Dotierung der Nanodrähte	35
3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess	35
3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess	50
4 Axiale Nanodraht-Dioden	62
4.1 Wachstum der axialen Nanodraht-pn-Dioden	62
4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden	68
4.3 Photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden	76
5 Radiale Nanodraht-Dioden	83
5.1 Wachstum und Charakterisierung von p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen	83
5.2 n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden	93
5.3 Elektrolumineszenz von radialen Nanodraht-Dioden	100
5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht-Dioden	104



Inhaltsverzeichnis

6 Top-kontaktierte Nanodraht-Dioden	113
6.1 Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden	114
6.2 Elektrische und optische Charakterisierung	117
7 Zusammenfassung	120
A Anhang	124
A.1 Berechnung der Materialangebote bei einem MOVPE-Epitaxie-Prozess . .	124
A.2 Berechnung des Dotierstoffprofils beim VLS-Wachstum	127
A.3 Prozessprotokoll der top-kontaktierten Nanodraht-Dioden	129
Quellenverzeichnis	133
Danksagung	152
Lebenslauf	155



Verwendete Symbole, Konstanten und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
A_{LS}	Wachstumskeim-Kristall-Grenzfläche
A_{NW}	Querschnittsfläche einer axialen Nanodraht-Diode
α	Absorptionskoeffizient
β	Idealitätsfaktor einer Diode
c_{Au}^L	Goldkonzentration im flüssigen Wachstumskeim
c_{Au}^S	Goldkonzentration im Nanodraht
c_D^L	Dotierstoffkonzentration im flüssigen Wachstumskeim
\hat{c}_D^L	Dotierstoffkonzentration im flüssigen Wachstumskeim im stationären Zustand
c_D^S	Dotierstoffkonzentration im Nanodraht
\hat{c}_D^S	Dotierstoffkonzentration im Nanodraht im stationären Zustand
d_{Laser}	Laserspotdurchmesser
D_n	Diffusionskoeffizient der Elektronen
D_p	Diffusionskoeffizient der Löcher
ΔE_{B-M}	Burstein-Moss-Verschiebung
E_D	Donatorniveau

Weiter auf der nächsten Seite



Verwendete Symbole, Konstanten und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
E_F	Fermi-Niveau
E_G	Bandlücke eines Halbleiters
E_L	Leitungsband-Unterkante
E_V	Valenzband-Oberkante
η	effektiver photovoltaischer Wirkungsgrad
ϕ	absorbierter Photonenfluss eines Nanodrahtes
F	Dotierstoffzufluss in den Wachstumskeim aus der Gasphase
FF	Füllfaktor
G	Ladungsträgergenerationsrate
ΔG	Änderung der freien Gibbs-Energie bei einem Phasenübergang
gr_{VLS}	Wachstumsrate im Vapor-Liquid-Solid-Modus
gr_{VS}	Wachstumsrate im Vapor-Solid-Modus
χ_{Material}	Molenbruch eines Precursors im Reaktor
I_0	Sperrstrom einer Diode
I_{Opt}	eingestrahlte optische Leistungsdichte
I_{SC}	Kurzschlussstrom (Photostrom)
J	Keimbildungsrate
J^L	Abfluss von Dotierstoffatomen aus dem flüssigen Wachstumskeim
J^S	Zufluss von Dotierstoffatomen in einen Nanodraht
k	Segregationskoeffizient
l	Nanodrahtlänge
l_0	Nanodrahtlänge, bei der eine stationäre Dotierstoffkonzentration erreicht wird
L_n	Diffusionslänge der Elektronen im p-Bereich der Diode
L_p	Diffusionslänge der Löcher im n-Bereich der Diode
λ	Laser-Wellenlänge

Weiter auf der nächsten Seite



Symbol	Bezeichnung
μ_{Gasphase}	chemisches Potential in der Gasphase
$\Delta\mu_{\text{Gasphase-Kristall}}$	Übersättigung des Quellmaterials an der Gasphasen-Kristall-Grenzfläche
$\mu_{\text{Kollektor}}$	chemisches Potential im Kollektor
$\Delta\mu_{\text{Kollektor-Kristall}}$	Übersättigung des Quellmaterials an der Kollektor-Kristall-Grenzfläche
μ_{Kristall}	chemisches Potential im Kristall
n	Brechungsindex
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$n(x)$	Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der Position
N_A	Akzeptorkonzentration
N_D	Donatorkonzentration
ν	Frequenz des eingestrahnten Lichts
p_{Bubbler}	Gesamtdruck in einem Bubbler
p_{Material}	Partialdruck eines Precursors im Reaktor
$p_{\text{Sätt}}$	Dampfdruck eines Precursors im Bubbler
p_{Total}	Reaktorgesamtdruck
P_{Opt}	eingestrahlte optische Leistung
Q_{Abs}	Absorptionseffizienz eines Nanodrahts
Q_{Dilute}	Fluss durch einen Dilute-Massenflussregler
Q_{Inject}	Fluss durch einen Inject-Massenflussregler
Q_{Push}	Fluss durch einen Push-Massenflussregler
Q_{Source}	Fluss durch einen Source-Massenflussregler
Q_{Total}	Reaktorgesamtfluss
QE	extrinsische Quantenausbeute

Weiter auf der nächsten Seite



Verwendete Symbole, Konstanten und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
R	Verhältnis vom Wachstumskeimvolumen zur Wachstumskeim-Kristall-Grenzfläche
r_{NW}	Nanodrahtdurchmesser
R_S	Serienwiderstand einer Diode
T	Temperatur
T_{Bubbler}	Bubbler-Temperatur
τ	Verzögerungszeit, die zum Erreichen einer stationären Dotierstoffkonzentration notwendig ist
v	Nanodrahtwachstumsrate
V_{DS}	Drain-Source-Spannung
V_{OC}	Leerlaufspannung
V/III	Verhältnis der Partialdrücke vom Gruppe-V-Precursor und dem Gruppe-III-Precursor
II/III	Verhältnis der Partialdrücke vom Gruppe-II-Dotierstoff-Precursor und dem Gruppe-III-Precursor
IV/III	Verhältnis der Partialdrücke vom Gruppe-IV-Dotierstoff-Precursor und dem Gruppe-III-Precursor

Konstante	Bezeichnung	Wert
h	Plancksches Wirkungsquantum	$4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	$6,582 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
m_{eff}	Effektive Masse der Elektronen im Leitungsband für GaAs	$0,067 \cdot m_e$
π	Kreiszahl	3,142
q	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

VI



Abkürzung	Bedeutung
AM1,5G	Luftmasse bei 1,5 Globalstrahlung
CBE	chemische Molekularstrahlepitaxie
CBr ₄	Kohlenstofftetrabromid
CCD	engl. charge-coupled device
DC	Gleichstrom
DEZn	Diethylzink
DitBuSi	Ditertiärbutylsilan
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Ionenfeinstrahltechnik
HLT	Fachgebiet für Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie
HRTEM	hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
LED	Lichtemitterdiode
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MFC	Massenflussregler
MISFET	Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor
MOVPE	metallorganische Gasphasenepitaxie
μ-PL	Mikro-Photolumineszenz
NA	numerische Apertur
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
PV	Pneumatikventil
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMU	engl. source measure unit
TBAs	Tertiärbutylarsin
TBP	Tertiärbutylphosphin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEM00	transversale Grundmode

Weiter auf der nächsten Seite



Verwendete Symbole, Konstanten und Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
TESn	Tetraethylzinn
TLM	engl. transmission line measurement
TMGa	Trimethylgallium
TMIn	Trimethylindium
TMAAs	Trimethylarsin
VLS	engl. vapor–liquid–solid
VS	engl. vapor–solid



1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung und Motivation

Die voranschreitende Entwicklung der Mikroelektronik basiert auf der stetig zunehmenden Miniaturisierung der Bauelemente, wodurch sich immer höhere Integrationsdichten mit erhöhter Leistungsfähigkeit erreichen lassen [1, 2]. Eine Reduktion der Strukturdimensionen bis in den nm-Bereich wird im Top-Down Verfahren durch den Einsatz aufwendiger Lithographiemethoden erzielt. Im Gegensatz dazu, versucht das Bottom-Up Verfahren nano-dimensionierte Bauelemente ohne Einsatz komplexer Strukturierungsmethoden mittels Selbstorganisation aus einzelnen Atomen zusammenzustellen [3].

Halbleiter-Nanodrähte sind Strukturen mit einem Durchmesser von einigen bis mehreren hundert Nanometern und einer Länge von typischerweise einigen Mikrometern. Der Nanodraht-Ansatz ermöglicht mit Hilfe des Bottom-Up Verfahrens Bauelemente für photonische [4, 5] und photovoltaische [6] Anwendungen herzustellen. Aufgrund des geringen Nanodrahtquerschnitts erlaubt dieser Ansatz unterschiedliche Verbindungshalbleiter entlang der Nanodrahtlänge trotz Gitterfehlanpassung miteinander zu kombinieren [4, 7–9]. Das macht eine Integration der in der optischen Nachrichtentechnik üblichen III-V-Verbindungshalbleiter mit der konventionellen Siliziumtechnologie [10–12] und nicht-epitaxialen Substraten [13–18] möglich. Das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis macht Nanodrähte zu guten Kandidaten für die Herstellung nano-dimensionierter Lichtemitter mit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

einer effizienten Lichtauskopplung [19]. Die Möglichkeit, stark gitterfehlangepasste Halbleiterheterostrukturen entlang der Nanodrahtlänge miteinander zu kombinieren, eröffnet den Weg für die Integration eines Quantentopfs in einen axialen Nanodraht pn-Übergang (Abbildung 1.1).

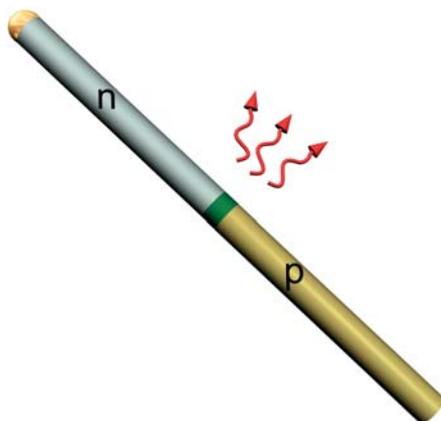


Abb. 1.1: Prinzipskizze eines Lichtemitters auf Basis eines axialen Nanodraht-pn-Übergangs mit einem integrierten Quantentopf

Auf diese Weise könnten elektrisch gepumpte Nanodraht-Lichtemitter realisiert werden. Durch die Einstellung der Materialkomposition im Quantentopf lässt sich dessen Bandlücke gezielt variieren und so die Lichtemission bei den Kommunikationswellenlängen von $1,3\ \mu\text{m}$ oder $1,55\ \mu\text{m}$ erreichen. Solche Nanodrahtlichtemitter wurden bereits für das InP-Materialsystem demonstriert [5].

Die ersten GaAs Nanodraht-basierten Lichtemitter wurden im Jahr 1992 von der Forschergruppe von K. Hiruma mit Hilfe der top-kontaktierten Nanodrahtarrays demonstriert [20, 21]. Die Nanodrahtdioden wurden auf einem n-dotierten GaAs-Substrat gewachsen und profitierten von der Hintergrunddotierung mit Kohlenstoff in den stark getaperten Nanodrahthüllen. Eine gezielte p- und n-Dotierung von GaAs-Nanodrähten während des Wachstums erwies sich dabei als äußerst schwierig. So waren zum Anfang der vorliegenden Arbeit im Jahr 2007 in der Fachliteratur keine Berichte über eine erfolgreiche p-



1.1 Einleitung und Motivation

und n-Dotierung von GaAs-Nanodrähten vorzufinden. Ebenfalls gab es keine Beispiele für die Realisierung von Lichtemittern auf Basis eines einzelnen GaAs-Nanodraht-pn-Übergangs, obwohl ihre Herstellung für nanophotonische und optoelektronische Anwendungen ein großes Potential besitzt.

Aufgrund mikrostrukturierter nicht-planarer Geometrie und viel größerer Oberfläche zeigen Nanodrahtarrays eine erheblich effizientere Sonnenlichtabsorption im Vergleich zu konventionellen Dünnschichten. So absorbieren Si-Nanodrahtarrays mehr als 90 % des einfallenden Lichtes in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 1100 nm [22], was den Einsatz solcher Strukturen für Solarzellen interessant macht. Der Materialbedarf für eine Nanodraht-basierte Solarzelle beträgt dabei nur 1 % dessen, was für eine herkömmliche planare Solarzelle mit dem gleichen Absorptionsvermögen notwendig ist [22]. Neben der verbesserten Lichtabsorption sollte eine Nanodraht-Solarzelle eine effiziente Trennung und Abführung der Ladungsträger ermöglichen. Die Geometrie, die sich für eine Nanodraht-basierte Solarzelle gut eignet, stellt ein Array radialer Nanodraht-p-i-n-Übergänge dar (Abbildung 1.2a). Der radiale Nanodraht-pn-Übergang kombiniert lange Lichtabsorptionswege mit kurzen Transportwegen der Ladungsträger (Abbildung 1.2b) und verspricht somit eine hohe Quanteneffizienz. Außerdem können Nanodraht-basierte Solarzellen auf kostengünstigen nicht-epitaxialen Substraten wie Glasscheiben oder mit Silizium beschichteten Folien gewachsen werden.

Das Material, welches häufig für die Nanodraht-basierte Photovoltaik zum Einsatz kommt, ist Silizium [23, 24]. Im Unterschied zu Silizium haben III-V-Verbindungshalbleiter einen deutlich größeren Absorptionskoeffizienten, wodurch eine stärkere Lichtabsorption erzielt wird. Sie besitzen Bandlücken, die einen breiten Spektralbereich abdecken, und erlauben die Herstellung von Mehrfachsolarzellen, womit die Shockley-Queisser-Grenze des Wirkungsgrades überwunden werden kann [25]. Planare Mehrfach-Solarzellen werden oft auf Basis von GaAs-Teilzellen aufgebaut. GaAs wird dabei aufgrund seiner Bandlücke von 1,42 eV in der mittleren Teilzelle verwendet, auf der GaInP- und AlGaInP-basierte Ober-

1 Einleitung und Aufgabenstellung

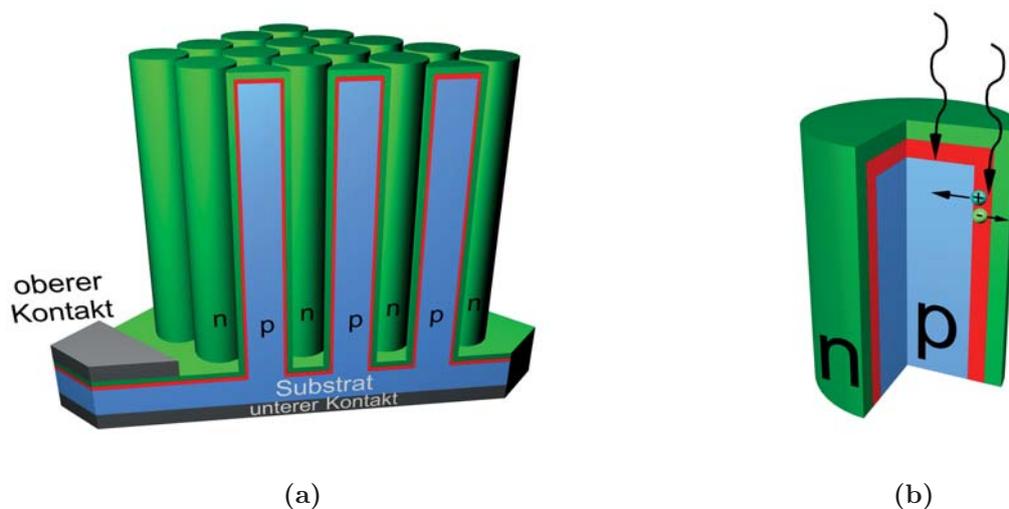


Abb. 1.2: a) Solarzellenkonzept auf Basis eines Arrays radialer Nanodraht p-i-n-Übergänge b) Physikalisches Bauelementmodell eines radialen Nanodraht p-i-n-Übergangs unter Beleuchtung

zellen gitterangepasst aufgewachsen werden können [26, 27]. Somit ist eine Realisierung von koaxialen GaAs-Nanodraht-pn-Dioden und Untersuchung ihrer photovoltaischen Eigenschaften von großer Bedeutung für die Herstellung von Nanodraht-basierten Solarzellen.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie III-V-Nanodraht-basierte Bauelemente für optoelektronische und photovoltaische Anwendungen wachstumstechnisch realisiert werden. Deren optische und photovoltaische Eigenschaften sollen mittels ortshochauflösender Photolumineszenz, Elektrolumineszenz und Photostrommessungen charakterisiert werden.

Das Wachstum der GaAs-Nanodrähte wurde in einer teilweise parallel zu dieser Arbeit laufenden Dissertation von I. Regolin entwickelt [28]. Da Dotierung der Nanodrähte einen



1.2 Aufgabenstellung

entscheidenden Parameter für die richtige Bauelementfunktion darstellt, sollte im Rahmen dieser Dissertation eine kontrollierte p- und n-Dotierung der Nanodrähte während des Wachstums erzielt werden.

Zunächst wird hier die p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte mit Zink erforscht. Eine Untersuchung der Nanodraht-Dotierung mit Zink erfolgte in enger Zusammenarbeit mit I. Regolin. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein verstärktes Augenmerk auf die Entwicklung des theoretischen Modells zur Beschreibung des Dotierungsprozesses gelegt. Ebenso wird die Erzielung einer homogenen p-Dotierung entlang der Nanodrahtlänge mittels unterschiedlicher Wachstumstechniken untersucht. Des Weiteren soll eine erfolgreiche n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte während des Wachstums erreicht werden. Die optischen Eigenschaften der dotierten Nanodrähte sowie die Dotierstoffverteilung entlang der Nanodrahtlänge sollen mit Hilfe der ortshochauflösenden Mikro-Photolumineszenz (μ -PL) an einzelnen Nanodrähten untersucht werden.

Auf Basis erfolgreicher Dotierungen sind Nanodraht-basierte pn-Dioden in axiale und radiale Wachstumsrichtung zu realisieren. Die optischen Eigenschaften der erzeugten pn-Dioden sind mittels der Mikro-Photolumineszenz und Elektrolumineszenz zu charakterisieren. Da solche pn-Dioden potenzielle Kandidaten für die Anwendung in der Nanodraht-basierten Photovoltaik darstellen, sollen ihre photovoltaischen Eigenschaften unter Standardbeleuchtung (Sonnensimulator) und mittels lichtleistungsabhängiger Photostrommessungen untersucht werden. Diese Bauelemente werden eine Grundlage für die weitere Realisierung von großflächigen Arrays aus Nanodraht-Dioden bilden.

Die Prozessierung einer Einzelnanodrahtdiode erfordert den Transfer der gewachsenen Nanodrähte auf ein semi-isolierendes Trägersubstrat. Anschließend erfolgt die Definition der Kontakte mittels Elektronenstrahlolithographie. Für die Massenproduktion der Nanodraht-basierten Lichtemitter und Solarzellen sind jedoch nicht die Einzelnanodrahtbauelemente sondern vielmehr großflächige Nanodraht-Arrays interessant. Jedoch ist die Elektronenstrahlolithographie für die Kontaktierung großer Nanodrahtarrays wegen des



1 Einleitung und Aufgabenstellung

großen Zeitaufwands nicht geeignet. Aus diesem Grund bestand eine weitere Aufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung eines Ansatzes zur Top-Kontaktierung von freistehenden großflächigen Nanodrahtarrays. Dabei sollten die p-dotierten Nanodrähte direkt auf dem n-dotierten Wachstumssubstrat mittels optischer Lithographie über einen nicht transparenten Kontakt von oben kontaktiert werden. Die Arbeit erstreckte sich vom Maskenentwurf über das Wachstum und die Betreuung der Prozessierung bis hin zur optoelektrischen Charakterisierung von top-kontaktierten Nanodrahtdioden.

Für eine vollständige und präzise Untersuchung der optischen und photovoltaischen Eigenschaften von Nanodraht-pn-Übergängen sind Messungen an einzelnen Nanodrähten notwendig. Zu Beginn dieser Dissertation im Jahr 2007 stand dem Fachgebiet Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie (HLT) allerdings nur der Messaufbau zur großflächigen optischen Probencharakterisierung mittels Photolumineszenz zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde im Laufe der Dissertation ein ortshochauflösender optischer Messplatz für die Photolumineszenz-, Elektrolumineszenz- und Photostrommessungen an einzelnen Nanodrähten aufgebaut und automatisiert.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und die wichtigsten experimentellen Methoden erläutert, die für das Wachstum und die opto-elektrische Charakterisierung von Nanodraht-basierten Bauelementen zum Einsatz kamen. Zuerst werden die eingesetzte MOVPE-Anlage sowie die wichtigsten Prozessparameter beschrieben. Danach werden verschiedene Template mit Gold-Nanopartikeln, die für das Nanodraht-Wachstum verwendet wurden, vorgestellt. Des Weiteren wird eine Einführung in die theoretischen Grundlagen des Wachstums- und Dotierungsmechanismus der Nanodrähte mittels des in dieser Arbeit eingesetzten Vapor-Liquid-Solid-Prozesses gegeben. Abschließend wird der verwendete hochauflösende optische Messplatz vorgestellt, der im Laufe der Dissertation für die optoelektronische Charakterisierung der Nanodraht-basierten Bauelemente aufgebaut wurde.

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Es existiert eine Vielzahl von Methoden, die zum Wachstum von Halbleiternanodrähten verwendet werden. Neben der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl. **M**etal**o**rganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy, MOVPE) kommen hierbei Molekularstrahlepitaxie (MBE), Chemische Molekularstrahlepitaxie (CBE), Laserablation und Aerotaxy zum Einsatz. Die im

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanodrähte wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsen.

Metallorganische Gasphasenepitaxie ist eine industriell breit genutzte Prozesstechnik zum Wachstum von III–V–Verbindungshalbleitern. Die meisten GaN–basierten Lichtemitterdioden (LED) sowie die arsenid– und phosphidbasierten Bauelemente, die in der Datenkommunikation Anwendung finden, werden heutzutage mittels der MOVPE–Abscheidetechnik hergestellt. Gegenüber der Molekularstrahlepitaxie zeichnet sich die MOVPE–Methode dadurch aus, dass sie ohne Ultrahochvakuum–Bedingungen auskommt und eine großflächige Abscheidung bei hoher Homogenität erlaubt. So gestattet die zurzeit größte auf dem Markt vorhandene MOVPE–Anlage für die industrielle LED–Massenfertigung eine gleichzeitige Beschichtung von bis zu 19×4 –Zoll– oder 69×2 –Zoll–Wafer, was zur Kostensenkung der LED–Fertigung beiträgt [29].

Für das Wachstum sämtlicher, in dieser Arbeit beschriebenen Nanodrähte, wurde eine kommerzielle MOVPE–Anlage der Firma AIXTRON vom Typ AIX 200 verwendet. Der schematische Aufbau der verwendeten MOVPE–Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Anlage kann in folgende Baugruppen entsprechend ihrer Funktion unterteilt werden: das Gasmischsystem, der Reaktorbereich, das Abgassystem und die Anlagensteuerung.

Innerhalb des Gasmischsystems werden metallorganische Verbindungen entnommen und durch eine komplexe Verschaltung von Druck–, Massenflussreglern (engl. **Mass Flow Controller**, MFC) und Pneumatikventilen in den notwendigen Mengen bereitgestellt. Als Trägergase für Metallorganika werden der Anlage Stickstoff und Wasserstoff zugeführt, die oben links in Abbildung 2.1 zu erkennen sind. Wasserstoff wird für die Precursorentnahme zu den Quellen geleitet. Stickstoff strömt durch die RUN– und VENT–Leitungen und transportiert die Quellenmaterialien wahlweise in den Reaktor oder ins Abgassystem. Mit pneumatisch gesteuerten 5–Wege–Ventilen können diese Flüsse zwischen der RUN– und VENT–Leitung abrupt geschaltet werden. Mittels der VENT–Leitung werden die Quellflüsse über die Abgasseite eingestellt und stabilisiert, so dass sie ohne Flussschwankungen

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

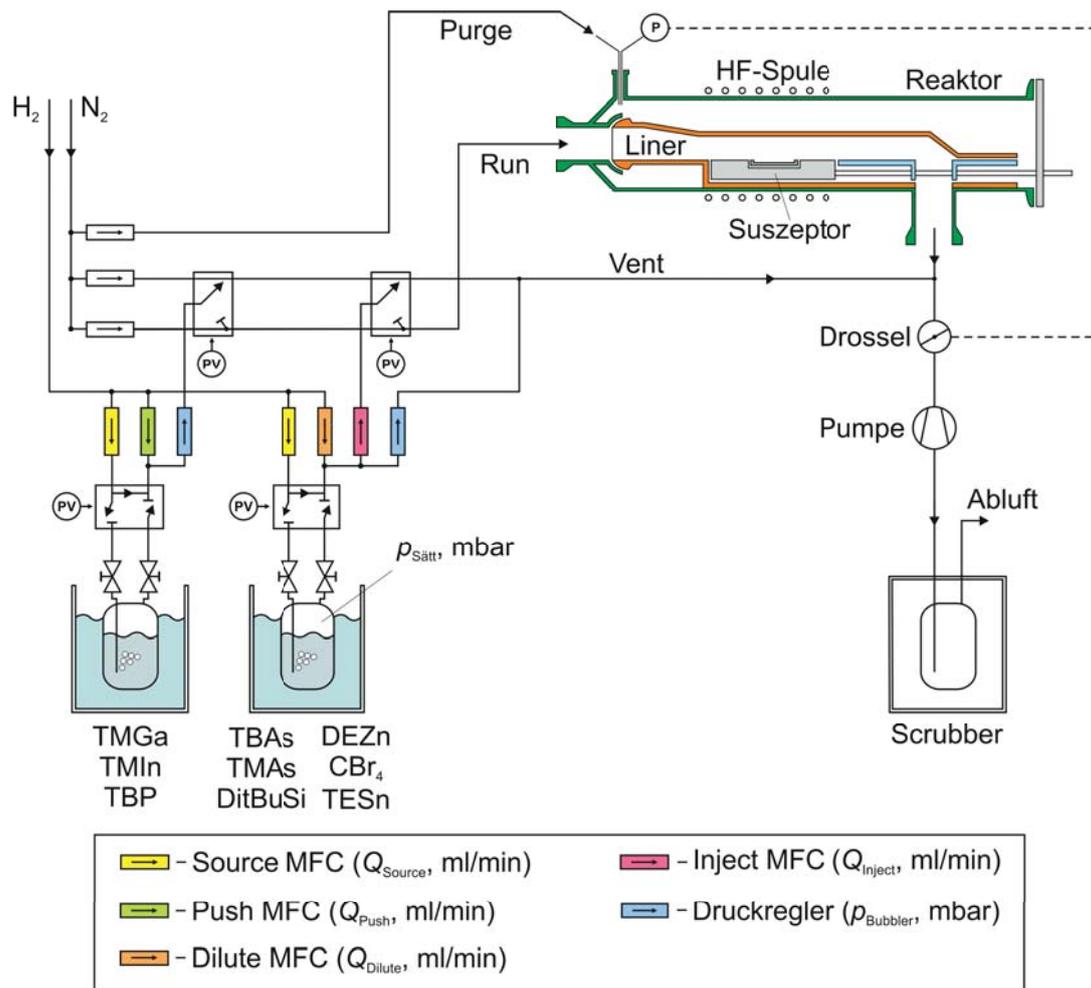


Abb. 2.1: Fließbild der verwendeten MOVPE-Anlage AIX 200. MFC: Massenflussregler, PV: Pneumatikventil, P: Baratron.

in den Reaktor eingeleitet werden können. Ebenfalls wird Stickstoff der PURGE-Leitung zugeführt, die für das Spülen des Reaktors notwendig ist. Der Trägergasfluss durch alle Hauptlinien kann über Massenflussregler kontrolliert werden.

Wegen ihres niedrigeren Gefährdungspotentials wurden zum Wachstum nicht-gasförmige Precursoren eingesetzt, die meist in flüssiger Form vorlagen. Diese befinden sich in Edelstahlbehältern (Bubblern), die in Temperaturbädern auf konstanter Temperatur gehalten werden.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Als Gruppe-III-Quellenmaterialien kamen Trimethylgallium (TMGa) und Trimethylindium (TMIn) zum Einsatz. Tertiärbutylphosphin (TBP), Tertiärbutylarsin (TBAs) und Trimethylarsin (TMAs) wurden als Gruppe-V-Precursoren verwendet. Für die Dotierung der III-V-Nanodrähte waren an der Anlage Ditertiärbutylsilan (DitBuSi), Tetraethylzinn (TESn), Kohlenstofftetrabromid (CBr_4) und Diethylzink (DEZn) installiert. Zur Entnahme des Quellenmaterials durchströmt Wasserstoff mit einem kontrollierten Eingangsfluss (Q_{Source}) über das Source-MFC das Metallorganikum und reichert sich mit dessen Dämpfen an. Die entnommene Materialmenge ist dabei dem Sättigungsdampfdruck des Quellenmaterials im Bubbler proportional. Dieser ist stark temperaturabhängig und wird durch die folgende Formel berechnet [30]:

$$p_{\text{Sätt}} = 10^{-\frac{A}{T[\text{K}]} + B} \cdot 1,33 \text{ mbar}. \quad (2.1)$$

Die Konstanten A und B sind materialabhängig und können den Materialdatenblättern entnommen werden.

Im weiteren Verlauf wird der Materialfluss je nach Quellenart mit verschiedenen Kombinationen aus Druck- und Massenflussreglern in geeigneter Weise verdünnt und gesteuert. Bei einer regulären metallorganischen Quellenkonfiguration (linke Quelle im Bild 2.1) wird dem entnommenen Quellenmaterial hinter dem Bubbler mit Hilfe des Push-MFCs Stickstoff mit dem Fluss Q_{Push} zugemischt. Der auf diese Weise verdünnte Gasfluss wird über den Druckregler direkt der RUN/VENT-Leitung zugeführt. Ebenfalls wird durch den Druckregler der Gesamtdruck im Bubbler p_{Bubbler} eingestellt und konstant gehalten. Für einen schwankungsfreien Materialfluss muss p_{Bubbler} höher sein als der Dampfdruck des Precursors $p_{\text{Sätt}}$. Der Partialdruck des Quellenmaterials im Reaktor p_{Material} berechnet sich für eine reguläre Quellenkonfiguration zu [31, 32]:

$$p_{\text{Material}} = p_{\text{Total}} \cdot \frac{Q_{\text{Source}}}{Q_{\text{Total}}} \cdot X, \text{ mit } X = \frac{p_{\text{Sätt}}(T)}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt}}(T)}, \quad (2.2)$$

wobei Q_{Total} und p_{Total} den Reaktorgesamtfluss und -druck bezeichnen.

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Für die Dotierstoff- und einige Gruppe-V-Quellen wird zwecks feiner Dosierung eine andere Quellenkonfiguration verwendet (rechte Quelle im Bild 2.1). Dabei wird die aus dem Bubbler entnommene Gasmenge mittels eines Dilute-MFCs mit dem Trägergasfluss Q_{Dilute} verdünnt. Durch einen weiteren Massenflussregler, den Inject-MFC, wird aus diesem Gasgemisch eine Teilmenge herausgenommen und zu den VENT/RUN-Hauptlinien geführt. Der Druckregler steuert den Gesamtdruck der Quelle und leitet überschüssiges Gasgemisch zur VENT-Leitung. Mittels Q_{Source} , Q_{Dilute} und Q_{Inject} kann der Molenbruch der Quellverbindung im Gesamtfluss in weiten Bereichen variiert werden. Der Partialdruck des Quellenmaterials im Reaktor wird für eine Dotierquellenkonfiguration mittels folgender Formel berechnet [31, 33]:

$$p_{\text{Material}} = p_{\text{Total}} \cdot \frac{Q_{\text{Inject}}}{Q_{\text{Total}}} \cdot \frac{Q_{\text{Source}}}{Q_{\text{Dilute}} + Q_{\text{Source}} \cdot (1 + X)} \cdot X, \quad (2.3)$$

mit $X = \frac{p_{\text{Sätt}}(T)}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt}}(T)}$.

Da der Term X viel kleiner als 1 ist, wird dieser im Nenner häufig vernachlässigt.

Nach dem Einstellen der Flüsse und derer Stabilisierung über die VENT-Leitung werden die Prozessgase auf die RUN-Hauptlinie geschaltet und gelangen in den Reaktor. Dort findet das epitaktische Wachstum statt. Der Quarzglas-Reaktor besteht aus der äußeren Reaktorröhre und der inneren auswechselbaren Reaktorröhre, dem sogenannten Liner, in dem ein Graphitsuszeptor liegt. Die äußere Reaktorröhre ist fest mit den Gasleitungen und dem Abgassystem verbunden. Der darin befindliche Liner stellt die eigentliche Reaktionskammer dar und wird nach Verschmutzung zur Reinigung gewechselt. Das zu bewachsende Substrat liegt auf dem rotierenden Probenteller in einer Vertiefung im Suszeptor. Die Beheizung des Substrats erfolgt induktiv durch die Hochfrequenz-Spule, die das äußere Reaktorrohr umgibt. Im heißen Bereich oberhalb des Suszeptors werden die durchströmenden Prozessgase thermisch in ihre molekularen Bestandteile zerlegt. Diese diffundieren dann zur Probenoberfläche und scheiden sich dort ab.



2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Der Reaktordruck wird mittels eines Baratrons gemessen und kann mit der Drossel zwischen dem Reaktor und der Vakuumpumpe geregelt und konstant gehalten werden. In dieser Arbeit wurde bei allen Epitaxien ein Reaktordruck von 50 mbar eingestellt. Die Vakuumpumpe transportiert die Prozessgase und die Reaktionsprodukte aus dem Reaktor ab und bildet zusammen mit dem vorgeschalteten Partikelfilter und der Drossel das Abgassystem. Bevor die Abgase in das Abluftsystem gelangen, werden sie durch den trockenchemischen Gaswäscher (Scrubber) geleitet, wo die hochtoxischen arsen- und phosphorhaltigen Restbestände sowie andere Schwermetalle herausgefiltert werden.

Für die Steuerung der Anlage werden die meisten Anlagenparameter durch Sensorik überwacht. Der Zustand aller pneumatischen Ventile, Druck- und Massenflussregler sowie Reaktordruck und -temperatur können über ein Computerprogramm in Echtzeit kontrolliert und vorgegeben werden. Ein Epitaxie-Prozess verläuft im Regelfall im vollautomatischen Regime und wird durch ein Rezept-Skript gesteuert, in dem die genaue Prozessabfolge und alle Anlagenparameter festgelegt sind.

Wie man den Formeln 2.1, 2.2 und 2.3 entnehmen kann, ist für eine vollständige Beschreibung des Epitaxie-Prozesses die Angabe von allen MFC-Flüssen, Bubblerdrücken und -temperaturen sowie des Reaktordrucks und des Gesamtflusses notwendig. Diese Epitaxieparameter sind anlagenspezifisch und abhängig von der Quellenkonfiguration, was deren Übertragung auf andere MOVPE-Anlagen sehr schwierig macht. Aus diesem Grund werden in der Literatur bei der Beschreibung der Materialangebote während des Wachstums häufig relative Werte, wie der Molenbruch des Precursors χ_{Material} oder das V/III-Verhältnis, angegeben. Der Molenbruch des Precursors im Reaktor berechnet sich aus dem Verhältnis des Partialdruckes des entsprechenden Quellenmaterials (bestimmt mit der Formel 2.2 oder 2.3) zum Gesamtreaktordruck:

$$\chi_{\text{Material}} = \frac{p_{\text{Material}}}{p_{\text{Total}}} . \quad (2.4)$$

Das V/III-Verhältnis stellt das Verhältnis der Molenbrüche vom Gruppe-V-Precursor und dem Gruppe-III-Precursor dar:

2.2 Vorbereitung der Wachstumstemplate

$$V/III = \frac{\chi_{\text{Gruppe-V-Material}}}{\chi_{\text{Gruppe-III-Material}}} . \quad (2.5)$$

Die beiden Parameter sind unabhängig von der Anlagen- und Quellenkonfiguration und können für verschiedene MOVPE-Anlagen direkt miteinander verglichen werden. In dieser Arbeit werden deswegen statt einzelner Flüsse Molenbrüche und V/III-Verhältnisse bei der Beschreibung der Materialangebote angegeben. Eine Berechnung der Materialangebote für einen Epitaxie-Prozess an der eingesetzten MOVPE-Anlage ist im Anhang unter A.1 exemplarisch angeführt.

2.2 Vorbereitung der Wachstumstemplate

Mehrere physikalische Verfahren können zum Wachstum von binären Halbleiternanodrähten aus der Gasphase eingesetzt werden. Dazu gehören selektives Wachstum [34], oxidunterstütztes Wachstum [35] und partikelunterstütztes Wachstum [36]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das partikelunterstützte Wachstum angewandt. Bei diesem Wachstumsverfahren werden metallische Nanopartikel, hauptsächlich aus Gold, als Wachstumskeime verwendet. Metallische Nanopartikel dienen während des Wachstumsprozesses als Senke für die Precursormaterialien. Sie begünstigen die Materialabscheidung an den von ihnen vorgegebenen Positionen, was zum Wachstum von Nanodrähten führt. Das ausführliche Modell des verwendeten partikelunterstützten Wachstums- und Dotierungsmechanismus wird in Kapitel 2.3 vorgestellt.

In Vergleich zu Nanopartikeln aus anderen Metallen [14, 37, 38] erlauben Goldnanopartikel ein breites Fenster der zulässigen Wachstumsparameter und somit eine einfachere Optimierung des Wachstumsprozesses. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Dissertation Goldnanopartikel als Keime für das Nanodrahtwachstum eingesetzt.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Da für das Wachstum verschiedener Nanodraht-Bauelemente unterschiedliche Anordnungen von Goldkeimlingen notwendig sind, wurden dafür verschiedene Wachstumstemplate mit Goldnanopartikeln verwendet. Im Folgenden werden die benutzten Wachstumstemplate und deren Herstellung beschrieben.

2.2.1 Goldnanopartikel aus kolloidalen Lösungen

Für die Herstellung der Wachstumstemplate mit monodispersen Wachstumskeimen wurden Nanopartikel aus flüssiger Lösung verwendet. Der Einsatz von Goldpartikeln aus kolloidalen Lösungen beim Nanodraht-Wachstum ist weit verbreitet [39–41].

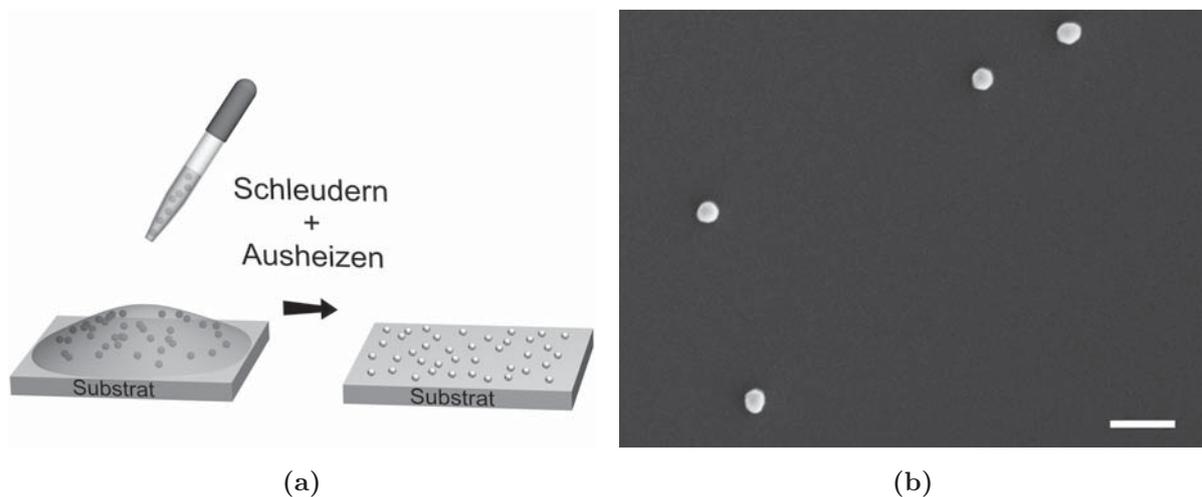


Abb. 2.2: Deposition von Nanopartikeln aus der kolloidalen Lösung a) Prinzipskizze b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines mit kolloidalen Goldnanopartikeln belegten GaAs-Substrats. Der Messbalken beträgt 300 nm.

Die Nanopartikel können in mehreren Durchmessern kommerziell erworben werden und besitzen laut Angaben des Herstellers eine Größenverteilung kleiner als 8 % innerhalb einer Charge [42]. Die kolloidale Nanopartikellösung wird mit destilliertem Wasser verdünnt

2.2 Vorbereitung der Wachstumstemplate

und durch Aufträufeln und anschließendes Schleudern auf ein (111)B-orientiertes GaAs-Substrat aufgebracht (Abbildung 2.2a). Durch das anschließende Ausbacken werden die Flüssigkeitsreste entfernt.

Je nach Verdünnungsgrad der kolloidalen Lösung mit Wasser und Schleuderparametern erreicht man Partikeldichten auf der Substratoberfläche im Bereich von $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Wie in Abbildung 2.2b gezeigt, besitzen die erzeugten Wachstumskeime eine willkürliche Verteilung auf der Substratoberfläche. Der Vorteil dieser Depositionsmethode liegt in ihrer Einfachheit und der Monodispersität erzeugter Wachstumskeime [43]. Für eine kontrollierte Deposition der Wachstumskeime an definierten Probenstellen ist diese Technik allerdings nicht geeignet.

2.2.2 Wachstumskeime aus einer aufgedampften Goldschicht

Eine weitere, breit eingesetzte Methode zur Herstellung der Wachstumskeime ist die Erzeugung der Nanopartikel aus einer dünnen aufgedampften Goldschicht [21, 41, 44]. Diese Technik kam in dieser Arbeit neben den kolloidalen Lösungen ebenfalls zum Einsatz.

Zur Herstellung der Wachstumskeime wurde eine 2,5 nm dicke Goldschicht auf das Wachstumssubstrat aufgedampft (Abbildung 2.3a). Das aufgedampfte Gold ist dabei stark aufgeraut und bildet stellenweise keine zusammenhängende Schicht aus, sondern stellt eine Ansammlung von Goldinseln dar [45]. Bei einem anschließenden Tempersschritt von 5 min bei 600°C schwimmen diese Goldinseln zusammen und bilden so Wachstumskeime mit einer Belegungsichte von ungefähr $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ aus (Abbildung 2.3b). Die Belegungsichte der Wachstumskeime ist abhängig von der Dicke der aufgedampften Goldschicht und der Ausheiztemperatur und kann bei Bedarf in einem weiten Bereich variiert werden [44]. Da das Aufbringen von Gold mittels der Aufdampftechnik geschieht, können die Wachstumskeime auch auf Substraten mit hydrophoben Oberflächen ohne Einsatz von Haftvermittlern abgeschieden werden.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

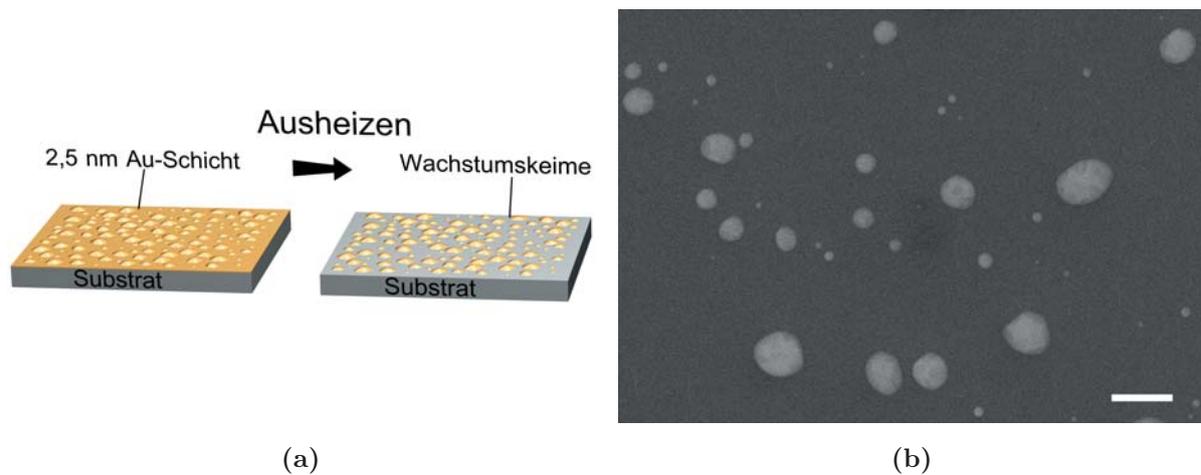


Abb. 2.3: Herstellung der Wachstumskeime aus einer aufgedampften Goldschicht. a) Schematische Skizze des Herstellungsprozesses. b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Au-Wachstumskeime, die aus einer aufgedampften Goldschicht auf dem GaAs-Substrat hergestellt wurden. Der Messbalken beträgt 1 μm .

Wie man auch anhand Abbildung 2.3b erkennen kann, entstehen dabei Wachstumskeime mit unterschiedlichen Durchmessern, die zwischen Zehn und einigen Hundert Nanometern liegen. Diese Depositionsmethode ist somit für die Herstellung monodisperser Wachstumskeime nicht geeignet.

Der Vorteil dieser Methode besteht in ihrer Einfachheit und der Möglichkeit, Wachstumskeime an den gewünschten Probenpositionen zu erzeugen [44]. Es ist möglich, die Probe mit Fotolack so vorzustrukturieren, dass nur bestimmte Probenbereiche mit Gold bedampft werden. Das nachfolgende Nanodrahtwachstum findet nur in diesen Probenbereichen statt. Die auf diese Weise gewachsenen Nanodraht-Arrays können mittels optischer Lithografie über einen Top-Kontakt kontaktiert werden, wie es in Kapitel 6 ausführlich behandelt wird. Beim Einsatz kolloidaler Lösungen wird hingegen die Nanopartikeldeposition in den vorstrukturierten Probenbereichen durch die schlechte Benetzung der Oberfläche verhindert.

Wie in Referenz [46] gezeigt, können mit Hilfe der Aufdampftechnik auch geordnete Wachstumskeimarrays hergestellt werden. Hierfür ist jedoch eine Strukturierung des Fotolacks mit der Elektronenstrahlolithographie erforderlich.

2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

2.3.1 Partikelunterstütztes Wachstum der Nanodrähte

Das partikelunterstützte Halbleiterwachstum wurde modellhaft erstmals im Jahr 1964 beschrieben [36]. Bei dieser Wachstumsmethode werden metallische Nanopartikel, meist aus Gold, auf einem Halbleitersubstrat deponiert und dienen als Keimlinge für das Halbleiterwachstum. Beim Angebot der Precursoren übersättigen die Quellmaterialien den Goldtropfen und werden aus diesem ausgeschieden. Die ausgeschiedenen Moleküle nukleieren dabei am Halbleitermaterial unterhalb der Goldpartikel, wodurch das unidirektionale Nanodrahtwachstum zustande kommt.

Die Materialflüsse, die zum Wachstum beitragen, bestehen aus verschiedenen Anteilen. Zum einen können die Precursormoleküle direkt auf das Nanopartikel auftreffen, sich zerlegen und im Goldpartikel in Lösung gehen. Zum anderen treffen sie auf die Nanodrahtseitenflächen und das Substrat auf, werden dort thermisch zerlegt und diffundieren anschließend zum Goldtropfen (Abbildung 2.4). Beim Materialfluss vom Substrat können nur solche Moleküle den Nanodraht erreichen, die innerhalb einer Oberflächendiffusionslänge von ihm entfernt sind. Kondensieren diese Moleküle in die feste Phase, bevor sie den Wachstumskeim erreicht haben, so entspricht das einem konventionellen zweidimensionalen Schichtwachstum, welches als VS-Wachstum (engl. **V**apor-**S**olid) bezeichnet wird. Im Allgemeinen überlagert sich das konventionelle Schichtwachstum mit dem Nanodrahtwachstum, so dass eine unbeabsichtigte Nanodrahthülle entsteht. Man kann allerdings Wachstumsparameter (Temperatur und V/III-Verhältnis) finden, bei denen das

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

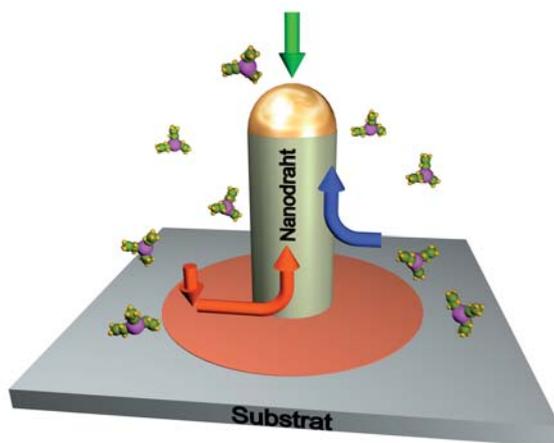


Abb. 2.4: Prinzip des partikelunterstützten Nanodrahtwachstums. Materialflüsse, die sowohl direkt auf den Goldtropfen auftreffen als auch vom Substrat und Nanodrahtseitenflächen aufgesammelt werden, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Vom Substrat können nur solche Moleküle den Nanodraht erreichen, die innerhalb einer Oberflächendiffusionslänge von ihm entfernt sind.

VS-Wachstum nahezu unterdrückt ist und nur das partikelunterstützte Nanodrahtwachstum stattfindet.

In den meisten Fällen wird davon ausgegangen, dass das zum Goldtropfen zugeführte Halbleitermaterial eine flüssige Legierung mit ihm bildet. Deswegen wird der Nanodraht-Wachstumsmechanismus als VLS-Methode (engl. **V**apor-**L**iquid-**S**olid) bezeichnet. In einigen Arbeiten wird jedoch gezeigt, dass die metallischen Wachstumskeime sich während des Nanodrahtwachstums in einer festen Phase befinden [47–52]. Außerdem kommen beim Nanodrahtwachstum auch solche Wachstumskeime zum Einsatz, in denen das Quellmaterial eine nur sehr geringe Löslichkeit hat und somit keine Legierung mit dem Wachstumskeim bilden kann [52].

In den letzten Jahren sind große Fortschritte auf dem Weg zu einer allgemeinen theoretischen Beschreibung des partikelunterstützten Wachstums erzielt worden [53–55]. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse und die Grundzüge des Wachstumsmodells erläutert.

2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

Das partikelunterstützte Nanodrahtwachstum wird durch ein Dreiphasensystem modelliert. Es besteht aus der Gasphase, einem Kollektor (fest oder flüssig) und einer kristallinen festen Phase. Die Gasphase liefert die Quellmaterialien. Der Kollektor sammelt das Quellmaterial aus der Gasphase auf, bis eine Übersättigung erreicht wird. Bei weiterer Materialzufuhr wird das zugeführte Material aus dem Kollektor ausgeschieden und in die feste kristalline Phase überführt. Die treibende thermodynamische Kraft für das Nanodrahtwachstum ist der Unterschied der chemischen Potentiale in der Gasphase, im Kollektor und im Kristall. Damit im Kollektor eine Übersättigung mit dem Quellmaterial stattfindet und dieses dann in das Kristall ausgeschieden wird, muss erfüllt sein:

$$\mu_{\text{Gasphase}} \geq \mu_{\text{Kollektor}} \geq \mu_{\text{Kristall}}.$$

Die Übersättigung des Kollektors alleine ist allerdings nicht ausreichend, um das unidirektionale Nanodrahtwachstum gegenüber dem zweidimensionalen Schichtwachstum zu begünstigen. Damit das unidirektionale Nanodrahtwachstum gegenüber dem zweidimensionalen Schichtwachstum vorteilhafter wird, müsste die lokale Übersättigung des Quellmaterials am Kollektor–Kristall Interface höher sein als die Übersättigung nahe der Gasphasen–Kristall Grenzfläche: $\Delta\mu_{\text{Kollektor–Kristall}} > \Delta\mu_{\text{Gasphase–Kristall}}$. Solche starke lokale Übersättigung könnte durch eine Kombination aus einer katalytischen Wirkung des Goldtropfens bei der Zerlegung von Precursormolekülen und der Materialzufuhr zum Kollektor–Kristall Interface durch die Nanopartikel entstehen. Die katalytische Wirkung der Au–Nanopartikel wurde zwar für das Wachstum von GaAs–Nanodrähten mit Trimethylgallium und Arsin berichtet [46], ist allerdings nicht auf alle Precursoren allgemein übertragbar.

Eine Antwort auf die Frage, warum das Nanodrahtwachstum auch bei Wachstumsbedingungen stattfindet, bei denen kein Schichtwachstum beobachtet wird, liefert die Betrachtung von möglichen Keimbildungsraten an unterschiedlichen Stellen im System (Abbildung 2.5). Die Keimbildungsrate J ist bei einem Phasenübergang von der Änderung der freien Gibbs–Energie ΔG exponentiell abhängig: $J \sim \exp(-\Delta G/kT)$. Vergleicht man die Änderung der freien Gibbs–Energie für die Keimbildungen an unterschiedlichen Stellen im

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

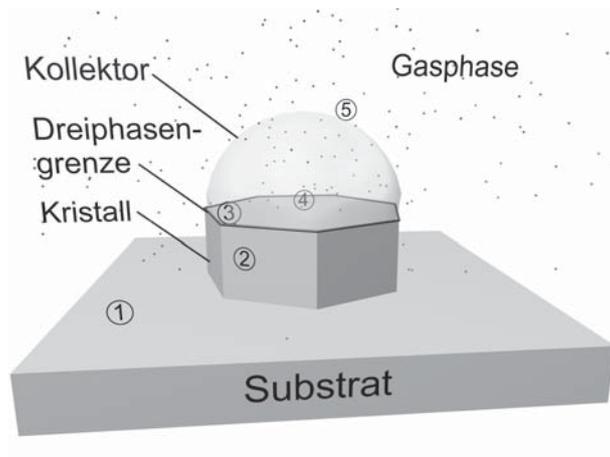


Abb. 2.5: Prinzipskizze, die unterschiedliche Möglichkeiten einer Nukleation in einem Dreiphasensystem darstellt. 1 und 2: Homogene Nukleation auf dem Substrat und der Nanodrahtseitenfläche. 3: Homogene Nukleation an der Dreiphasengrenze. 4: Homogene Nukleation an der Kollektor–Kristall Grenzfläche. 5: Heterogene Nukleation an der Kollektoroberfläche.

betrachteten Modell, so stellt man fest, dass sie für eine Nukleation am Kollektor–Kristall (Stelle 4 in der Abbildung 2.5) und vor allem an der Dreiphasengrenze (Stelle 3 in der Abbildung 2.5) am niedrigsten ist [53–55]. Darüber hinaus erreicht die lokale Übersättigung mit Quellmaterial an der Dreiphasengrenze wegen des ständigen Kontakts mit der Gasphase ihr Maximum, was eine Nukleation an dieser Stelle am wahrscheinlichsten macht. Die an der Dreiphasengrenze angesetzte Keimbildung breitet sich dann entlang des Kollektor–Kristall Interface aus, bis eine neue Halbleiterschicht im Nanodraht komplett entstanden ist.

Der beschriebene Nukleationsmechanismus ist unabhängig von der Phase des Kollektors und kann auch auf partikelfreies Nanodraht–Wachstum übertragen werden [56]. Das VLS–Wachstum stellt einen Spezialfall des beschriebenen Nukleationsmechanismus dar. Im VLS–Prozess bildet das Quellmaterial eine flüssige Legierung mit dem Goldtropfen, über die es zum Kollektor–Kristall Interface transportiert wird.



2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

Bei Wachstum und Dotierung von GaAs-Nanodrähten wird davon ausgegangen, dass alle im Gold löslichen Quellmaterialien wie Gallium, Zink und Zinn während des Wachstums eine Legierung mit dem Goldtropfen bilden und auf diesem Wege an die Wachstumsfront transportiert werden. Der flüssige Goldtropfen besitzt somit eine Speicherfunktion von diesen Quellmaterialien, was eine Erzeugung von scharfen Grenzflächen und Dotierstoffprofilen bei einem Gruppe-III- bzw. Dotierstoff-Materialwechsel schwierig macht. Da Arsen eine sehr geringe Löslichkeit im Gold aufweist [57], kann es mit dem Goldtropfen keine Legierung bilden. Die jüngsten dichtefunktional-theoretischen Berechnungen zeigen jedoch, dass Arsen bewegliche As-Ga-Oberflächenkomplexe auf dem Goldtropfen und auf den Nanodrahtseitenflächen ausbilden kann. Zusammen mit dem molekularen Arsen, der ebenfalls an der Tropfenoberfläche vorhanden ist, gelangen diese dann mittels der Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze, wo sie schließlich in den Kristall eingebaut werden [58]. Da das an der Goldoberfläche vorhandene Arsen innerhalb einer Monolage aufgebraucht wird, können bei einem Gruppe-V-Materialwechsel scharfe Grenzflächen erzeugt werden [59–61].

Prozesse im flüssigen Goldtropfen spielen somit eine wichtige Rolle beim Transport der Quellmaterialien zur Wachstumsfront und bestimmen z. B. die Wachstumsrate [62–65]. So tritt im flüssigen Tropfen bei den kleinen Durchmessern der Gibbs-Thomson-Effekt auf, was sich in der Abhängigkeit der Wachstumsrate von den Nanopartikeldurchmessern manifestiert [66, 67]. Eine andere Nanodrahteigenschaft, die von der Materialbereitstellung aus dem flüssigen Goldtropfen abhängt, ist die axiale Dotierstoffverteilung im Nanodraht, die im nächsten Kapitel diskutiert wird.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

2.3.2 Dotierung im VLS-Prozess

Eine erfolgreiche Dotierung ist Voraussetzung für die Herstellung von elektronischen Nanodraht-Bauelementen. Zur Realisierung von Nanodraht-basierten pn-Übergängen ist eine Kontrolle der Dotierungshöhe und der Dotierstoffverteilung im Nanodraht notwendig. Insofern ist das Verständnis des Dotierungsprozesses während des VLS-Wachstums ein entscheidendes Kriterium für die Entwicklung von Techniken für eine kontrollierte Nanodrahtdotierung. Mehrere wissenschaftliche Arbeiten haben sich mit der Entwicklung einer theoretischen Beschreibung des Dotierungsmechanismus im VLS-Wachstum beschäftigt [68–75].

Beim Wachstum undotierter Nanodrähte wird die Gleichgewichtskonzentration des Gruppe-III-Materials im Goldtropfen durch das zweidimensionale binäre Phasendiagramm beschrieben. Im stationären Wachstumszustand ist die Gleichgewichtskonzentration bei einer bestimmten Temperatur durch die Soliduslinie eindeutig festgelegt. Fügt man nun dem Goldtropfen Dotierstoff hinzu, so wird diese Legierung durch ein komplexes dreidimensionales ternäres Phasendiagramm beschrieben. Die Löslichkeit der einzelnen Materialkomponenten im Goldtropfen und deren chemisches Potential, sind nun bei einer bestimmten Temperatur vom Gehalt einer anderen Komponente bzw. ihrem Fluss abhängig. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.6 das Gehaltsdreieck einer Dreiphasenlegierung des Wachstumskeims schematisch dargestellt [69, 74]. Die drei Phasen sind: metallisches Partikel (z.B. Gold), Gruppe-III-Element (z.B. Gallium) und Dotierstoff (z.B. Zinn oder Zink).

An der Nanodrahtwachstumsfront muss für alle Legierungskomponenten ein lokales Gleichgewicht herrschen, was durch Gleichsetzen der chemischen Potentiale in der flüssigen und festen Phase ausgedrückt wird [69]: $\mu_i^L(c_D^L, c_{Au}^L) = \mu_i^S(c_D^S, c_{Au}^S)$, wobei i = Gruppe-III-Element, Dotierstoff, Gold.

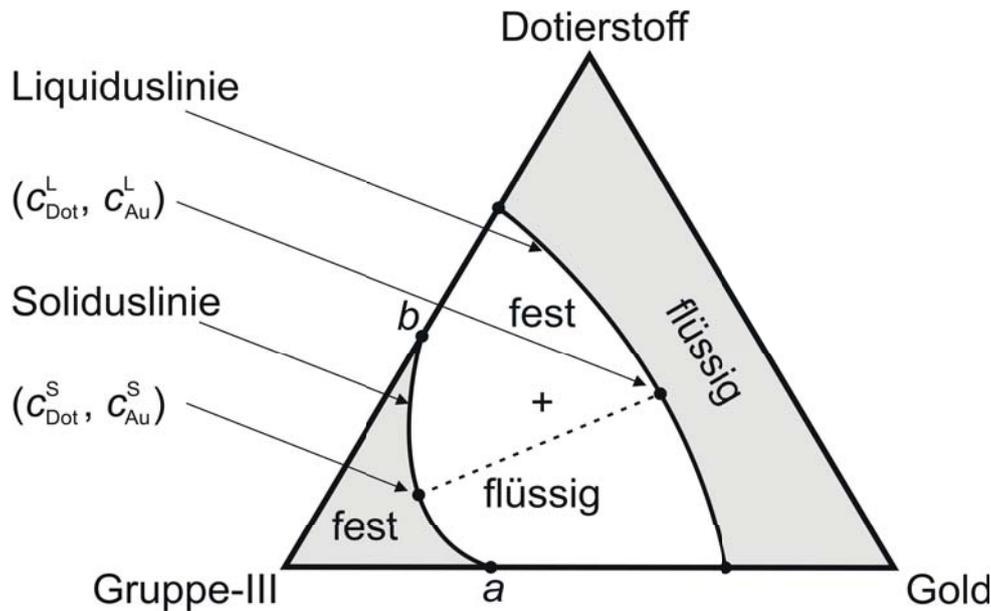


Abb. 2.6: Schematische Skizze eines isothermen Schnitts aus dem ternären Phasendiagramm [69, 74]. Die restlichen Phasenregionen sind klarheitshalber nicht dargestellt. Die Gleichgewichtslinie ist gestrichelt dargestellt.

Wie man an dieser Formel erkennen kann, hängt das chemische Potential des Gruppe-III-Materials auch von der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen ab. Wird die Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen geändert, so bewegt man sich entlang der Soliduslinie, was auch eine Änderung der Gleichgewichtskonzentration und des chemischen Potentials vom Gruppe-III-Element im Goldtropfen hervorruft. Das Zuschalten des Dotierstoffmaterials führt somit zur Verringerung der Nanodrahtwachstumsrate [71, 76].

In der MOVPE können Dotierstoffprecursoren auch über einen anderen Mechanismus die Nanodrahtwachstumsrate beeinflussen. Das partikelunterstützte Nanodrahtwachstum findet meist bei Temperaturen statt, die etwa 200 – 300 °C niedriger sind als die Wachstumstemperaturen von Halbleiterschichten. Viele metallorganische Dotierstoffprecursoren werden bei dieser niedrigen Temperatur nicht vollständig zerlegt. Die nicht zerlegten Precursoren können als Passivierung der Substrat- und Nanodrahtoberflächen wirken und das VS-Wachstum unterdrücken. Da dabei die Oberflächendiffusion der Gruppe-III-Elemente zum Wachstumskeim erleichtert wird, erhöht sich die Nanodrahtwachstumsrate [77–79].

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

Aus dem ternären Phasendiagramm folgt eine weitere wichtige Konsequenz. Die Anwesenheit der Gruppe–III–Komponente im Goldtopfen limitiert die maximal erreichbare Dotierstoffkonzentration in der festen Phase. Auf der Soliduslinie existiert ein Punkt, an dem die Dotierstoffkonzentration ihr Maximum erreicht. In der Skizze 2.6 passiert es im Punkt b , im allgemeinen Fall liegt der Punkt zwischen a und b .

Da der Dotierstoff und das Gruppe–III–Material mit dem Goldtropfen eine Legierung bilden, besitzt der Wachstumskeim eine Speicherfunktion von diesen Elementen. Beim VLS–Wachstum von pn–Übergängen oder Heterostrukturen mit einem Gruppe–III–Materialwechsel führt deswegen ein abruptes Umschalten von Quellmaterialien im Reaktor nicht zu einem abrupten Übergang im Nanodraht.

Um diesen Effekt besser zu verstehen, betrachten wir folgendes qualitatives Modell [70, 74]. Beim Wachstum von einem dotierten Nanodraht im stationären Zustand wird die Dotierstoffquelle abrupt ausgeschaltet. Die Gruppe–III– und Gruppe–V–Precursoren werden weiterhin dem Reaktor zugeführt, sodass der Nanodraht weiter wächst. Um das axiale Dotierstoffprofil im Nanodraht nach dem Abschalten der Quelle zu bestimmen, betrachten wir die Flussbilanz an der Goldtropfen–Kristall–Grenze. Die Flussdichte von Dotierstoffatomen, die den Goldtropfen verlassen J^L , muss gleich der Dotierstoffflussdichte in den Kristall J^S sein. Dabei nehmen wir an, dass Dotierstoffe aus dem Goldtropfen nicht verdampfen. Die Flussdichten J^L und J^S können folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$J^L = \frac{dc_D^L}{dt} \cdot R \text{ und } J^S = v \cdot c_D^S.$$

Hier sind c_D^L und c_D^S die Dotierstoffkonzentrationen im flüssigen Goldtropfen und im Kristall. R ist das Verhältnis vom Goldtropfenvolumen zur Goldtropfen–Kristall–Grenzfläche $R = V/A_{LS}$ und v ist die Nanodrahtwachstumsrate. Es wird als Näherung angenommen, dass die Wachstumsrate konstant bleibt. Setzt man die beiden Terme einander gleich, so bekommt man folgende Gleichung:

$$\frac{dc_D^L}{dt} = -\frac{v}{R} \cdot c_D^S. \quad (2.6)$$



2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

Da an der Nanodrahtwachstumsfront ein lokales Gleichgewicht herrscht, sind die Dotierstoffkonzentrationen sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase durch den Segregationskoeffizienten miteinander verknüpft:

$$c_D^S = k \cdot c_D^L. \quad (2.7)$$

Setzt man das in die Formel 2.6 ein, so bekommt man eine Differentialgleichung zur Bestimmung der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen:

$$\frac{dc_D^L}{dt} = -k \cdot \frac{v}{R} \cdot c_D^L.$$

Aus der Integration dieser Gleichung ergibt sich:

$$c_D^L(t) = \hat{c}_D^L \exp\left(-k \cdot \frac{v}{R} \cdot t\right),$$

wo \hat{c}_D^L die Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen im stationären Zustand ist. Mit Hilfe des Segregationskoeffizienten und unter Beachtung, dass $v \cdot t = l$, kann nun das Dotierstoffprofil entlang der Nanodrahtlänge bestimmt werden:

$$c_D^S(l) = k \cdot \hat{c}_D^L \exp\left(-k \cdot \frac{A_{LS}}{V} \cdot l\right).$$

Geht man davon aus, dass der Goldtropfen die Form einer Halbkugel mit dem Radius r hat, so lässt sich der Abfall der Dotierstoffkonzentration im Nanodraht folgendermaßen beschreiben:

$$c_D^S(l) = \hat{c}_D^S \exp\left(-\frac{3}{2} \cdot \frac{k}{r} \cdot l\right). \quad (2.8)$$

Der Abfall der Dotierstoffkonzentration entlang der Nanodrahtlänge ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt und hat eine charakteristische Länge:

$$l' = \frac{2}{3} \cdot \frac{r}{k}. \quad (2.9)$$

Der Parameter l' charakterisiert auch die Speicherfähigkeit des Goldtropfens. Anhand Gleichung 2.9 sieht man, dass der Memory-Effekt des Wachstumskeims und somit die

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

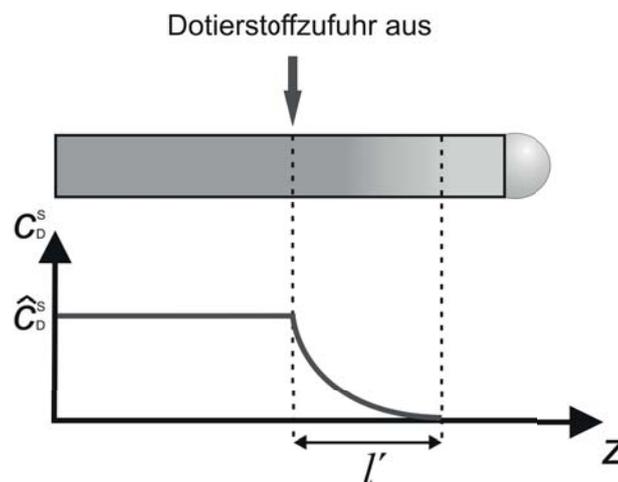


Abb. 2.7: Memory-Effekt des Goldtropfens nach dem abrupten Abschalten des Dotierstoffangebots während des VLS-Wachstums. Der Pfeil bezeichnet die Stelle, an der die Dotierstoffzufuhr ausgeschaltet wurde. Erst nach einer Nanodrahtlänge l' ist der Dotierstoffgehalt des Goldtropfens völlig erschöpft, so dass keine weitere Dotierung im Nanodraht erfolgt.

Ausdehnung des Dotierstoffabfalls im Nanodraht mit dem Nanodrahtdurchmesser steigen soll. Darüber hinaus verstärkt sich der Memory-Effekt des Goldtropfens mit sinkendem Segregationskoeffizienten vom Dotierstoff im Kristall. Der Segregationskoeffizient ist ein Maß für das Verhältnis der Löslichkeiten eines Dotierstoffs im Kristall und in der Schmelze. Zink und Zinn besitzen Segregationskoeffizienten von $k = 0,4$ bzw. $k = 4 \cdot 10^{-3}$ in GaAs [80]. Mit anderen Worten ist Zinn im Vergleich zu Zink viel löslicher in der flüssigen Schmelze als im festen GaAs. Für einen Wachstumskeim mit dem Durchmesser von $r = 50$ nm beträgt die charakteristische Länge $8,3 \mu\text{m}$ für Zinn und 83 nm für Zink. Bei einer Dotierung mit Zinn im VLS-Modus erwartet man also viel längere Konzentrationsabfälle als bei Einsatz von Zink. Die Zahlenwerte der Segregationskoeffizienten aus [80], die hier zur Berechnung verwendet wurden, sind für das System GaAs-Schmelze/GaAs-Kristall gültig. Für das System Au/Ga-Schmelze/GaAs-Kristall, das im VLS-Wachstum zum Einsatz kommt, können die Werte davon abweichen. Die hier durchgeführte Rechnung soll daher lediglich die qualitativen Abhängigkeiten aufzeigen.

2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

Die Speicherfähigkeit des Goldtropfens führt auch dazu, dass das abrupte Zuschalten der Dotierstoffquelle beim VLS-Wachstum nicht sofort das homogene Dotierstoffprofil erzeugt, sondern erst mit einer Verzögerung. Eine ähnliche Betrachtung der Flussbilanz im Goldtropfen wie oben, liefert folgenden Zusammenhang für die Dotierstoffkonzentration im Nanodraht in Abhängigkeit von der Nanodrahtlänge:

$$c_D^S(l) = \frac{F}{v \cdot A_{LS}} - \left(\frac{F}{v \cdot A_{LS}} - \hat{c}_D^S \right) \cdot \exp\left(\frac{k}{R} \cdot (l_0 - l)\right). \quad (2.10)$$

F ist hier der Dotierstoffzufluss aus der Gasphase in den Goldtropfen. $R = V/A_{LS}$ ist das Verhältnis vom Goldtropfenvolumen zur Goldtropfen-Kristall-Grenzfläche und v ist die Nanodrahtwachstumsrate. \hat{c}_D^S stellt die homogene Dotierstoffkonzentration dar, die erst bei der Nanodrahtlänge $l_0 = v \cdot \tau$ erreicht wird. Die Herleitung dieser Beziehung ist im Anhang unter A.2 angeführt. Formel 2.10 ist der Beziehung ähnlich, die in [68] für Dotierstoffgrading entwickelt wurde. Der Verlauf der Dotierstoffkonzentration im Nanodraht ist

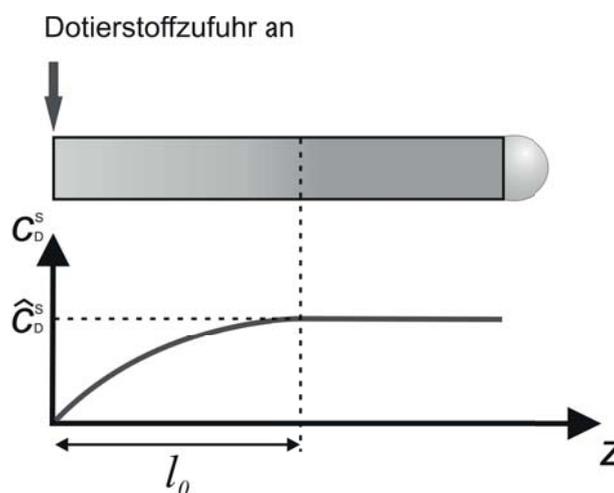


Abb. 2.8: Verzögerungseffekt des Goldtropfens bei der Dotierung via VLS-Mechanismus. Die Dotierstoffzufuhr wurde beim Wachstumsstart eingeschaltet. Erst nach einer Verzögerungszeit τ , die der Nanodrahtlänge l_0 entspricht, wird ein homogenes Dotierstoffprofil erreicht.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Beim Zuschalten des Dotierstoffangebots bildet sich im Nanodraht ein Grading des Dotierstoffs aus. Erst nach einer bestimmten Verzögerungszeit τ , die der Nanodrahtlänge l_0 entspricht, wird im Nanodraht eine stationäre Dotierstoffkonzentration \hat{c}_D^S erreicht. Der stationäre Zustand entspricht der Situation, wenn der Dotierstoffzufluss aus der Gasphase in den Goldtropfen durch den Dotierstoffabfluss aus dem Goldtropfen in den Nanodraht ausgeglichen ist.

Die beschriebenen Verzögerungs- und Memory-Effekte, die beim VLS-Wachstum auftreten, führen dazu, dass der axiale Nanodraht pn-Übergang im Allgemeinen keinen abrupten Dotierstoffübergang besitzt [68]. Beim Umschalten der Dotierstoffprecursoren entsteht im Nanodraht vielmehr ein kompensierter Übergangsbereich, wo beide Dotierungstypen vorhanden sind (Abbildung 2.9).

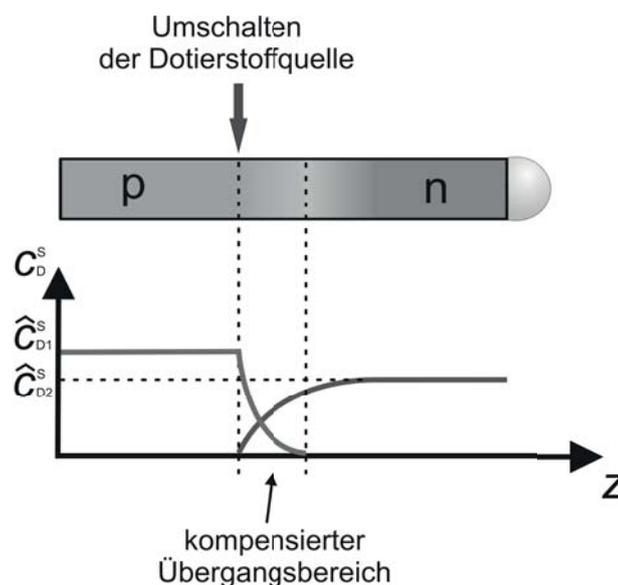


Abb. 2.9: Ausbildung eines kompensierten Übergangsbereichs beim VLS-Wachstum eines axialen Nanodraht pn-Übergangs.

Eine Möglichkeit, den Verzögerungseffekt bei der Nanodrahtdotierung zu minimieren oder komplett zu eliminieren, stellt die Vorstättigung des Wachstumskeims mit dem Dotierstoff dar [72]. Wird der Dotierstoff vor dem Zuschalten der Gruppe-III-Quelle angeboten,

2.3 Wachstum und Dotierung von Nanodrähten

so sättigt sich der Goldtropfen schon vor dem Nanodrahtwachstum mit dem Dotierstoff auf. Ist die Vorstättigungszeit gleich der Verzögerungszeit, so sollte der Goldtropfen beim anschließenden Nanodrahtwachstum keinen Verzögerungseffekt aufweisen. Die Auswirkungen der Vorstättigungstechnik bei der Zinn- und Zink-Dotierung der GaAs-Nanodrähte, werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Die zweite Möglichkeit, das Dotierstoffgrating zu minimieren, ist die Erhöhung des Dotierstoffflusses, wie man anhand der Formel 2.10 erkennen kann. Je höher der Dotierstoffzufluss aus der Gasphase in den Goldtropfen, desto schneller wird dieser aufgefüllt. Der stationäre Zustand wird deswegen bei einem höheren Dotierstofffluss schneller erreicht als bei einem niedrigen Dotierstofffluss [68].

2.3.3 Wachstum von Kern-Hülle-Strukturen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die Herstellung von abrupten Dotierstoff- und Hetero-Übergängen in axialer Nanodrahtrichtung aufgrund des VLS-Mechanismus schwierig. Aus diesem Grund erscheint das Wachstum von radialen Kern-Hülle-Strukturen sehr attraktiv. Dabei wird das VLS-Nanodrahtwachstum mit dem nachfolgenden konventionellen VS-Schichtwachstum kombiniert, um so die Dotierstoff- und Hetero-Übergänge in radialer Wachstumsrichtung zu erzeugen. Da beim VS-Wachstum keine Verzögerungseffekte für den Materialeinbau auftreten, besitzen radiale pn- und Heteroübergänge scharfe Grenzflächen [81, 82].

In Kapitel 2.3.1 wurde erklärt, dass sich das VS-Wachstum im Allgemeinen dem VLS-Nanodrahtwachstum überlagert. Wenn Quellmaterialien, die auf dem Substrat und Nanodrahtseitenflächen zerlegt werden, auf ihrem Weg zum Wachstumskeim in die feste Phase kondensieren (Abbildung 2.4), entsteht eine meist unbeabsichtigte Nanodraht-Hülle. Das VS-Wachstum hängt von der Oberflächendiffusion der Quellmaterialien ab und ist somit ein kinetisch kontrollierter Prozess [46]. Die Diffusion ist im Allgemeinen thermisch

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

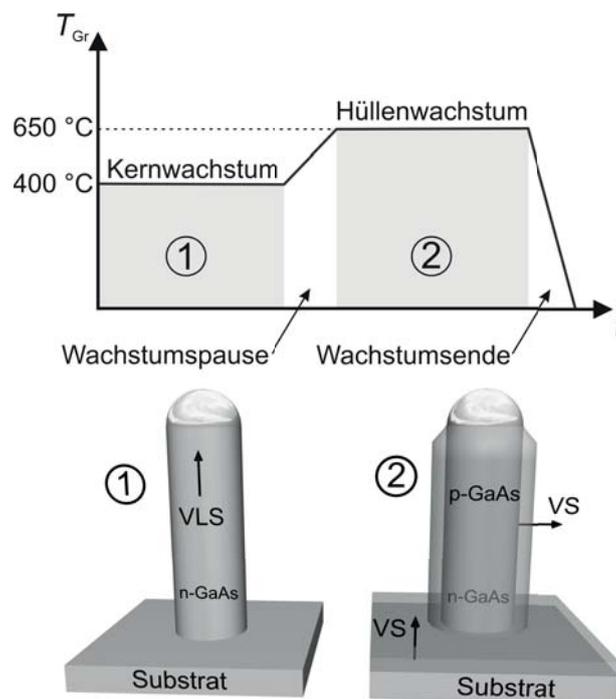


Abb. 2.10: Prinzipskizze vom Wachstum einer Kern–Hülle–Struktur. Beim ersten Schritt wird der Nanodrahtkern im VLS–Modus gewachsen. Beim zweiten Schritt erfolgt das Hüllenwachstum im VS–Modus. Der Temperaturverlauf ist im oberen Diagramm schematisch abgebildet.

aktiviert und weist eine Rate auf, die durch Boltzmann–Statistik beschrieben wird. Das VLS–Wachstum ist hingegen ein transportlimitierter Prozess, dessen Rate in erster Linie von Precursorflüssen abhängt [83, 84]. Eine Reduktion der Wachstumstemperatur führt daher zur Reduktion vom konventionellen VS–Wachstum im Vergleich zum VLS–Nanodrahtwachstum [46, 84].

Für das gezielte Wachstum der GaAs–Kern–Hülle–Nanodrähte, wird im ersten Schritt der Nanodrahtkern bei einer niedrigen Wachstumstemperatur von 400 °C gewachsen (Abbildung 2.10). Das VS–Schichtwachstum ist bei dieser Temperatur nahezu unterdrückt. Danach wird in der Wachstumspause die Temperatur auf 650 °C erhöht, sodass das VS–

Wachstum gegenüber dem VLS-Wachstum begünstigt wird. Damit Arsen aus dem Nanodraht beim Aufheizen nicht abdampft, muss der Gruppe-V-Precursor während der Aufheizphase zur Stabilisierung der Oberfläche angeboten werden. Im zweiten Schritt wächst auf den Nanodrahtseitenflächen bei 650 °C eine planare GaAs-Schicht, sodass der Nanodrahtkern umhüllt wird (Abbildung 2.10). Auf diese Weise kann ein Nanodraht mit mehreren Homo- oder Hetero-Halbleiterschichten umhüllt werden. Im Unterschied zum planaren Schichtwachstum ist es möglich, die Nanodrahthülle aus einer verspannten Halbleiterschicht zu realisieren. Dies wird in Kapitel 5.1 demonstriert. Für die beste kristalline Qualität muss die Komposition der heterogenen Nanodrahthülle jedoch so eingestellt werden, dass die Gitteranpassung zum Nanodrahtkern eingehalten wird.

2.4 Mikrooptischer Messplatz

Zur Untersuchung optischer und photovoltaischer Eigenschaften einzelner Nanodrähte und Nanodraht-basierter Bauelemente wurde im Laufe der Dissertation ein hoch ortsauffösender optischer Messplatz aufgebaut und automatisiert. Der realisierte Messaufbau wird in diesem Kapitel im Detail vorgestellt.

Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung des mikrooptischen Messaufbaus. Der Messplatz besteht aus einem Anregungslaser, einer konfokalen Fokussier- und Strahlführungseinheit, einem Mikroskopkryostaten, einem abbildenden Gitterspektrografen mit Detektoren sowie einer Keithley-SMU (engl. **S**ource **M**easure **U**nit).

Alle optischen Komponenten und Messgeräte sind zur Reduktion der Schwingungen auf einem aktiven Dämpfungstisch montiert. Als Anregungsquelle für Photolumineszenz- und Photostrommessungen steht der frequenzverdoppelte diodengepumpte Nd:YAG-Laser mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ zur Verfügung. Der Laser wird im Dauerstrichmodus im TEM₀₀-Mode betrieben und hat eine maximale Ausgangsleistung von 500 mW.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

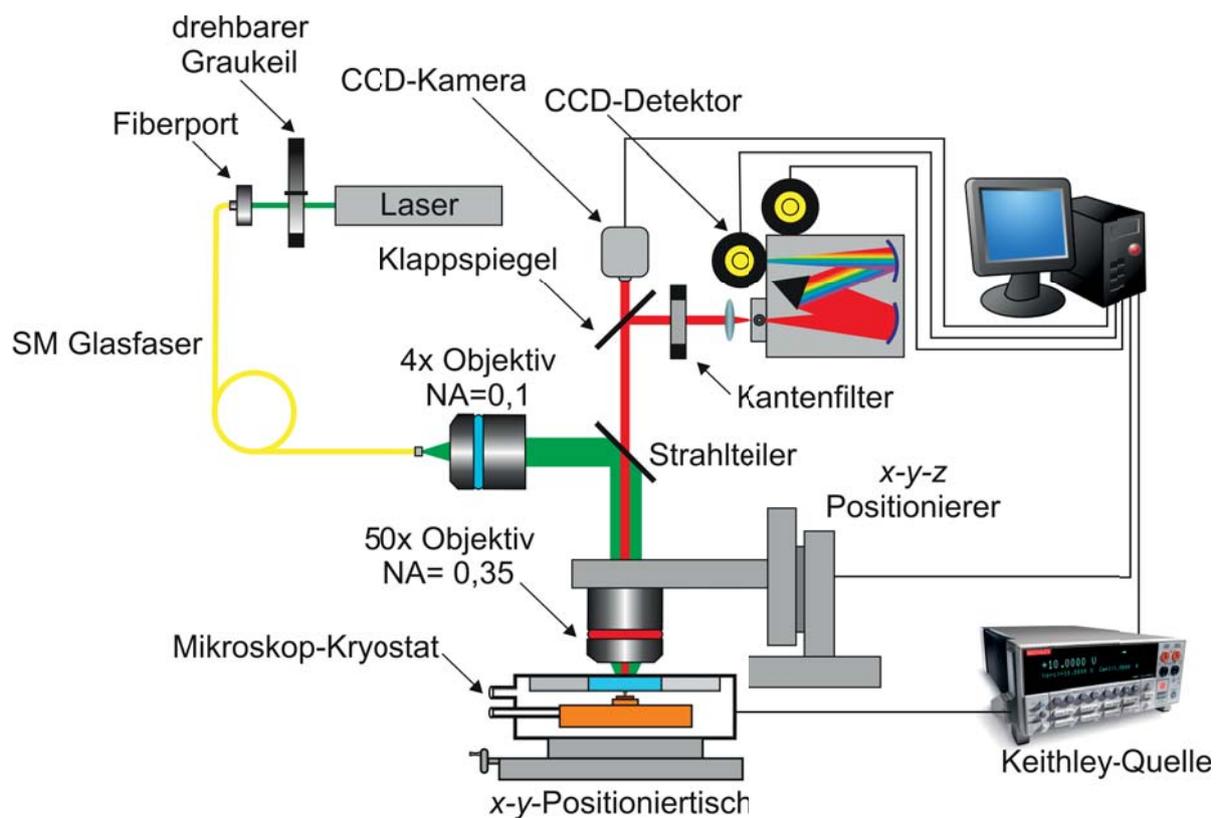


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des mikrooptischen Messaufbaus. An dem realisierten Messaufbau können μ -Photolumineszenz-, μ -Elektrolumineszenz- sowie automatisierte orts aufgelöste Photostrom-Messungen durchgeführt werden.

Das Laserlicht wird mittels eines Fiberports in eine Single-Mode-Glasfaser eingekoppelt und zu der Fokussiereinheit geführt. Um die Glasfaser nicht zu beschädigen, wurde die maximale Einkoppelleistung von 20 mW nicht überschritten. Für feine Intensitätseinstellung des Anregungslichts wird der Glasfaser ein drehbarer Graukeil vorgeschaltet. Die Ausgangsleistung am Faserende hängt von der Fokussierung des Fiberports ab und beträgt durchschnittlich 10 % der Eingangsleistung. Am Ausgang der Glasfaser wird das Licht mittels eines 4-fach-Objektivs kollimiert, wodurch ein paralleles Strahlbündel mit einem Gauß-förmigen Profil in der Mitte erzeugt wird. Die numerische Apertur des Objektivs $NA = 0,1$ entspricht der Apertur der verwendeten Glasfaser. Mit Hilfe eines dichroitischen Strahlteilers wird der aufgeweitete Laserstrahl nun auf die Probe gerichtet. Der

dichroitische Strahlteiler hat für die Laserwellenlänge eine Reflektivität von $\approx 99,8\%$. Im Spektralbereich oberhalb der Laserwellenlänge, wo die Emission der Probe liegt, beträgt die Transmission des Strahlteilers $\approx 96\%$.

Nach dem Strahlteiler trifft der Laserstrahl auf ein semi-planachromatisches 50-fach-Objektiv, welches ihn auf die Probe fokussiert. Der Spotdurchmesser hängt von der Justage der optischen Komponenten ab und erreicht bei einer perfekten Einstellung $1\ \mu\text{m}$. Der Planachromat ist an einem rechnergesteuerten x - y - z -Mikropositionierer befestigt. Die Verschiebung der einzelnen Achsen erfolgt über eine Distanz von $15\ \text{mm}$ mittels eines DC-Getriebemotors mit einer Schrittweite von $50\ \text{nm}$. Dadurch kann ein beliebiger Punkt auf der Probe angefahren werden. Eine Verschiebung des Messpunktes über größere Distanzen wird durch die Verschiebung des gesamten Kryostaten mittels des x - y -Positioniertisches realisiert.

Das Messsignal der Probe wird durch den Planachromaten eingesammelt, passiert den Strahlteiler und trifft auf den Klappspiegel. Mit Hilfe des Klappspiegels kann der Strahlengang zwischen der digitalen CCD-Kamera und dem Spektrografen geschaltet werden. Wird der Spiegel herausgenommen, so steht die Kamera im Strahlengang. Diese liefert das Bild der untersuchenden Probenstelle und dient zur Nanodrahtlokalisierung. Alternativ kann das Licht in Richtung des Spektrografen umgeleitet werden. Der Kantenfilter, der dem Spektrografen vorgeschaltet ist, filtert die restlichen Laseranteile aus dem Strahl heraus.

Der abbildende Spektrograf in der Czerny-Turner-Konfiguration [85] arbeitet entweder im spektralen oder im abbildenden Modus. Beim Betrieb im spektralen Modus wird das Signal durch das Gitter in sein Spektrum zerlegt, welches mittels eines CCD-Multikanal-Detektors abgebildet wird. Der spektrale Modus wurde zur Aufnahme der Photolumineszenz- und Elektolumineszenzspektren verwendet. Im abbildenden Modus wird im Spektrografen anstelle des Gitters ein Spiegel in den Strahlengang gestellt. Der CCD-Detektor operiert dann als Kamera und liefert die Abbildung der Probe im gesamten registrier-



2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

ten Spektralbereich. Dieser Modus wurde für eine direkte orts aufgelöste Beobachtung der Elektrolumineszenz von Nanodraht pn-Dioden und zur Lokalisierung der Emissionsstelle verwendet.

Für die Elektrolumineszenz- und Photostrommessungen sind am Kryostaten elektrische Zuführungen angeschlossen. Die elektrische Ansteuerung und die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgen über eine Keithley-SMU. Die Bedienung des Spektrographen, des Mikropositionierers und der SMU ist rechnergesteuert, wodurch automatisierte orts aufgelöste Photostrom- und Photolumineszenz-Spektroskopie möglich sind.

Der beschriebene Messaufbau stand dem Fachgebiet HLT zur Anfang dieser Arbeit nicht zur Verfügung und wurde im Laufe der Dissertation aufgebaut. Aus diesem Grund sind die in dieser Arbeit beschriebenen Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzmessungen an einem bauähnlichen Messplatz des Fachbereichs Experimentalphysik durchgeführt worden. Die photovoltaische Charakterisierung sowie die orts aufgelöste Photostrom-Spektroskopie fanden am aufgebauten mikrooptischen Messplatz in der HLT statt.

3 Dotierung der Nanodrähte

Aufgrund der niedrigen Wachstumstemperatur der Nanodrähte und der geringen Löslichkeit von manchen Dotierstoffen in Gold, sind nicht alle MOVPE-Dotierstoff-Precursoren geeignet für die Dotierung von Nanodrähten im VLS-Modus. So gab es am Anfang dieser Dissertation in der Fachliteratur keine Beispiele einer erfolgreichen Dotierung von GaAs-Nanodrähten mittels VLS-Mechanismus. In diesem Kapitel werden Ergebnisse einer erfolgreichen p- und n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess vorgestellt. Die wachstumstechnische Realisierung der p-Dotierung mit Zink erfolgte in enger Zusammenarbeit mit I. Regolin [144]. In der vorliegenden Arbeit liegt das Augenmerk auf der Erzielung einer homogenen p-Dotierung entlang der Nanodrahtlänge sowie auf der Entwicklung des theoretischen Modells zur Beschreibung des Dotierungsprozesses. Darüber hinaus wird hier der Nachweis der Nanodrahtdotierung mittels elektrischer Messmethoden sowie der Dotierungseinfluss auf die optischen Eigenschaften der GaAs-Nanodrähte behandelt.

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

Bis zum Ende des vergangenen Jahrzehnts hat sich die Forschergruppe von K. Hiruma als einzige mit der Dotierungsproblematik von GaAs-Nanodrähten beschäftigt. In ihren Arbeiten [20, 21] wird eine erfolgreiche p-Typ-Hintergrunddotierung von stark getapernten GaAs-Nanodrähten mit Kohlenstoff demonstriert. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff

3 Dotierung der Nanodrähte

in Gold bei den beschriebenen Wachstumstemperaturen unterhalb von 0,003 Atomprozent liegt [86], wurde die p-typ Leitfähigkeit mittels VS-Dotierung der Nanodrahthülle erreicht.

Im Unterschied zu Kohlenstoff, ist Zink sehr gut in Gold löslich [87]. Da die Pyrolyse von Diethylzink ab 300 °C einsetzt [88], ist dieser Precursor bei der für das VLS-Wachstum typischen Temperatur von 400 °C vollständig zerlegt. Diethylzink sollte somit für die Dotierung im VLS-Prozess gut geeignet sein.

Für die Untersuchung der Nanodrahtdotierung via VLS-Prozess benötigt man Nanodrähte ohne additive Nanodrahthülle, die mittels VS-Wachstumsmechanismus entsteht. Wie in Kapitel 2.3.2 erklärt, kann eine Reduktion des VS-Wachstums durch eine Verringerung der Wachstumstemperatur erreicht werden. Jedoch wird bei einer Reduktion der Wachstumstemperatur auf 400 °C das Anwachsen der Nanodrähte erschwert und das Abknicken während des Wachstums beobachtet [89]. Aus diesem Grund wurde für das ungetaperte Nanodrahtwachstum ein sogenannter Zwei-Temperatur-Prozess verwendet [28, 89]. In diesem wird zuerst ein undotierter Nanodrahtfuß bei einer Temperatur von 450 °C gewachsen. Danach wird die Temperatur auf 400 °C reduziert und der dotierte Nanodrahtteil wird weitergewachsen. Das Verhältnis der VLS- zur VS-Wachstumsrate beträgt hier $gr_{VLS}/gr_{VS} > 1.000$, sodass der bei 400 °C gewachsene Nanodrahtteil nahezu ungetapert ist (Abbildung 3.1a; Probe M3807).

Um den Einfluss vom Diethylzink auf die Morphologie der GaAs-Nanodrähte zu untersuchen, wurde eine Wachstumsreihe mit unterschiedlichem Diethylzink-Angebot durchgeführt (Abbildung 3.1). Als Template für das Nanodrahtwachstum wurden dabei (111)B-orientierte GaAs-Substrate mit Nanopartikeln aus der kolloidalen Lösung verwendet. Vor dem Wachstum wurde ein Ausheizschritt für 5 min bei 600 °C durchgeführt, um eine Vermischung von Gallium aus dem Substrat mit Gold zu fördern. Damit Arsen aus dem Substrat bei dieser Temperatur nicht abdampft, wurde zur Stabilisierung TBAs mit dem Molenbruch von $\chi_{TBAs} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ angeboten. Das Nanodrahtwachstum wurde durch das Einleiten von TMGa ($\chi_{TMGa} = 1,32 \cdot 10^{-4}$) in den Reaktor initiiert.

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

Das Wachstum erfolgte im Zwei-Temperatur-Prozess. Nach dem Wachstum des undotierten Fußes für 3 min bei 450 °C wurde die Temperatur auf 400 °C reduziert und der dotierte Nanodrahtteil unter einem zusätzlichen Angebot von Diethylzink gewachsen. Die Diethylzink-Angebote betragen in der Versuchsreihe $\chi_{\text{DEZn}} = 5,2 \cdot 10^{-7}$ (Abbildung 3.1b, Probe M3846), $1 \cdot 10^{-6}$ (Abbildung 3.1c, Probe M3880) und $8,9 \cdot 10^{-6}$ (Abbildung 3.1d, Probe M3806), was den II/III-Verhältnissen von 0,004, 0,007 und 0,067 entspricht.

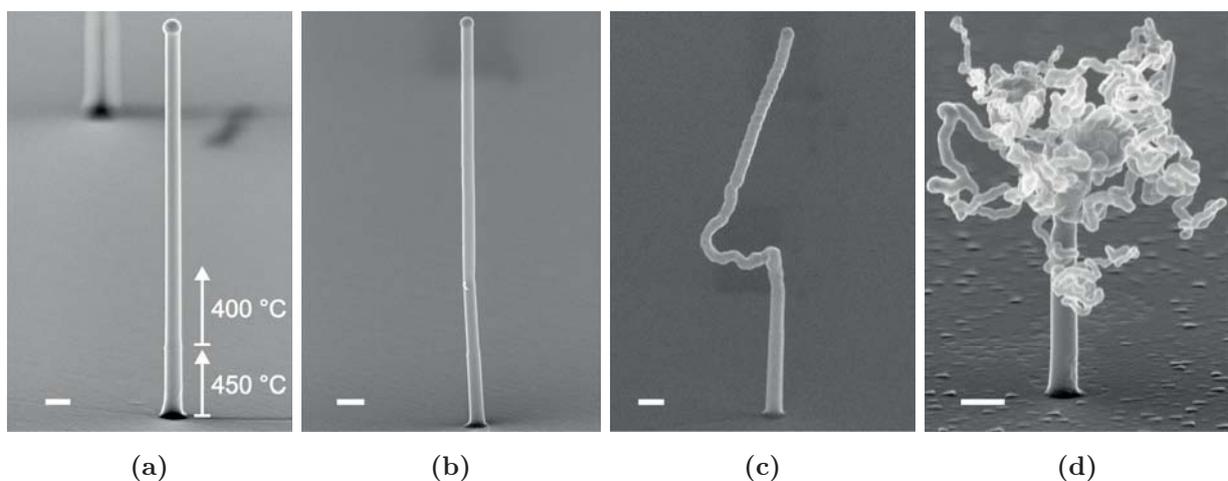


Abb. 3.1: GaAs-Nanodrähte, die in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) undotiert (a), sowie mit Diethylzink-Angeboten II/III = 0,004 (b), II/III = 0,007 (c) und II/III = 0,067 (d) gewachsen wurden [153]. Die Gruppe-III- und Gruppe-V-Flüsse sind bei allen Proben gleich gehalten worden. Der Messbalcken beträgt 300 nm.

Wie man anhand der REM-Aufnahmen feststellen kann, hat eine Erhöhung des Diethylzink-Angebots einen starken Einfluss auf die Morphologie der Nanodrähte. Während Nanodrähte bei den II/III-Verhältnissen unterhalb von 0,004 senkrecht und defektfrei wachsen (Abbildung 3.1a und 3.1b), findet oberhalb von diesem II/III-Wert Abknicken und Verschnörkeln der Nanodrähte statt (Abbildung 3.1c). Eine starke Abhängigkeit der

3 Dotierung der Nanodrähte

Nanodrahtstruktur vom Zinkfluss zeugt von einem starken Zinkeinbau in den Goldtropfen. In Abbildung 3.1c ist im oberen Nanodrahtbereich bei stärkeren Vergrößerungen zu erkennen, dass die Nanodrahtoberfläche stark aufgeraut ist und periodische Facetten aufweist. Das weist darauf hin, dass der Nanodraht in diesem Bereich viele Zwillingdefekte hat. Ähnliches Verhalten wurde für Zink-dotierte InP-Nanodrähte berichtet [90]. Bei hohen Zink-Angeboten wurde dort die Herabsetzung der Energiebarriere für die Entstehung der Kristalldefekte verantwortlich gemacht, was zum Wachstum eines Übergitters aus Zwillingdefekten führte. Die Kristalldefekte rufen ihrerseits das Abknicken der Nanodrähte hervor [91, 92], wie in Abbildung 3.1c zu sehen ist. Interessanterweise erfolgt die Degradation der Nanodrahtstruktur erst ab einer bestimmten Nanodrahtlänge. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass Zinkgehalt im Nanodraht nicht homogen ist, sondern sich beim Nanodrahtwachstum erhöht. Später wird diese Vermutung anhand elektrischer Messungen belegt. Bei einer weiteren Erhöhung des Zinkangebots ($II/III = 0,067$) wird die Nukleation der Halbleiterschicht an der Wachstumskeim-Kristall-Grenzfläche soweit gestört, dass sich der Goldtropfen komplett aufspaltet. Wie in Abbildung 3.1d gezeigt, führt das zur Entstehung von stark verschnörkelten, baumähnlichen Strukturen.

Um festzustellen, ob Zink in die Nanodrähte erfolgreich eingebaut wird, wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt [144]. Dafür wurden die Nanodrähte auf ein vorstrukturiertes semi-isolierendes Trägersubstrat übertragen und mit Hilfe der optischen oder Elektronenstrahlithographie kontaktiert. In Abbildung 3.2 ist eine REM-Aufnahme von einem kontaktierten GaAs-Nanodraht gezeigt, wie er typischerweise für die Leitfähigkeits- und Transmission-Line-Messungen zum Einsatz kommt.

Da die elektrische Leitfähigkeit vom Nanodrahtdurchmesser abhängt, wurden Nanodrähte mit gleichem Durchmesser (150 nm) miteinander verglichen. Für die ohmschen Kontakte wurde Pt/Ti/Pt/Au-Metallisierung verwendet. Nominell undotierte Nanodrähte wurden zuerst vermessen und dienen als Referenz für weitere Messungen (Abbildung 3.3a, Probe M3661). Ströme im unteren pA-Bereich deuten auf eine geringe Nanodrahtleitfähigkeit

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

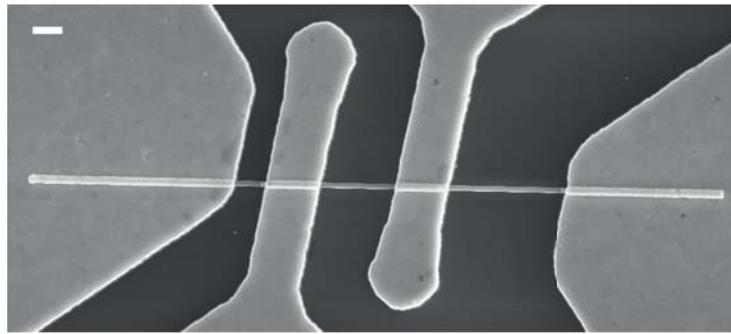


Abb. 3.2: REM-Aufnahme von einem kontaktierten GaAs-Nanodraht auf einem semi-isolierenden Trägersubstrat. Der Messbalken beträgt 1 µm.

und somit eine sehr geringe Hintergrunddotierung hin. Da der Stromtransport in einem GaAs-Nanodraht durch die Oberflächenverarmung begrenzt ist, muss die Ladungsträgerkonzentration in einem Nanodraht mit 150 nm Durchmesser unterhalb von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ liegen, damit kein essenzieller Stromtransport zustande kommt. Die Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie in Abbildung 3.3a kommt dadurch zustande, dass der Nanodraht bei solchen geringen Dotierungshöhen vollständig verarmt ist.

Der Einfluss vom DEZn-Angebot auf die Nanodrahtleitfähigkeit ist in Abbildung 3.3b dargestellt. Die Proben wurden in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C), wie oben beschrieben, gewachsen. Wird Diethylzink mit einem II/III-Verhältnis von 0,004 während des Wachstums im Reaktor angeboten (Probe M3846), so zeigen die Nanodrähte eine erhöhte Leitfähigkeit mit Strömen von 400 µA bei 1 V (Kennlinie 1 in der Abbildung 3.3b). Die Kennlinien haben einen linearen Verlauf, was auf einen ohmschen Charakter der Kontakte hindeutet. Die erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu undotierten Proben zeugt von einer erfolgreichen Dotierung der Nanodrähte mit Diethylzink. Der Einbau von Zink in den Nanodraht kann entweder durch den VLS-Mechanismus oder über eine Zink-Diffusion durch die Nanodrahtseitenflächen erfolgen. Um den zweiten Einbaumechanismus auszuschließen, wurde ein Gegenversuch durchgeführt. Nach dem Wachstum von nominell undotierten GaAs-Nanodrähten wurde anschließend Diethylzink ($\chi_{\text{DEZn}} = 8,9 \cdot 10^{-6}$) für 30 min

3 Dotierung der Nanodrähte

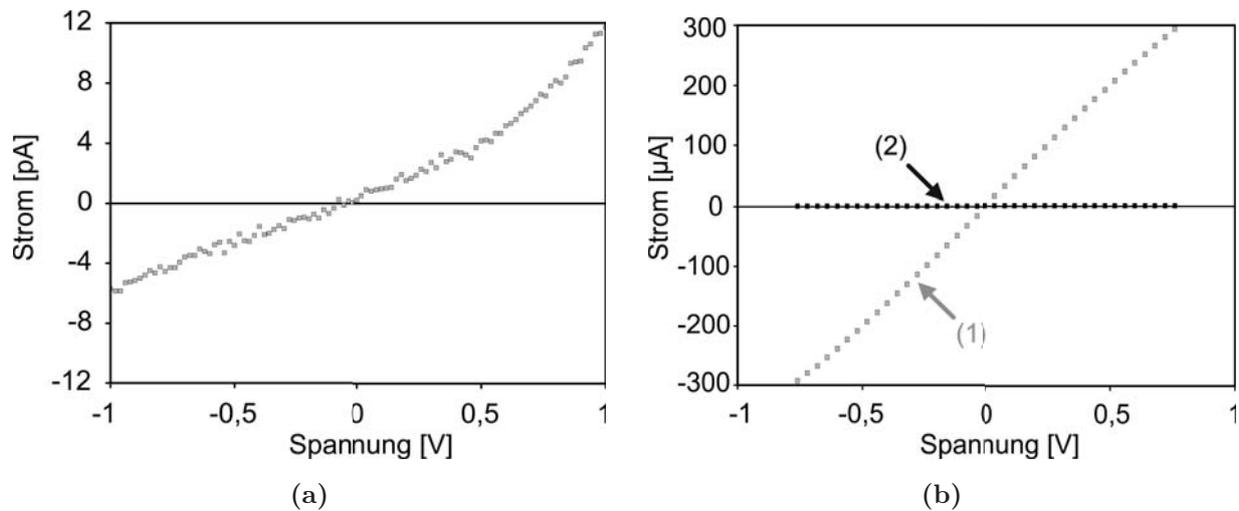


Abb. 3.3: Strom–Spannungskennlinien von einem 150 nm dicken nominell undotierten (a) und unter DEZn–Angebot (b) gewachsenen GaAs–Nanodraht [144]. Die Kennlinien entsprechen dem DEZn–Angebot während (1) bzw. nach (2) dem Nanodrahtwachstum.

unter gleichzeitiger TBAs–Stabilisierung angeboten. Wie Kennlinie 2 (Probe M3809) in Abbildung 3.3b zeigt, konnte bei solchen Nanodrähten keine erhöhte Leitfähigkeit festgestellt werden. Damit ist ein nennenswerter Zink–Einbau mittels Festkörperdiffusion durch die Nanodrahtseitenflächen ausgeschlossen.

Eine p–Typ Leitfähigkeit in den hier präsentierten Nanodrähten wurde mittels Messungen der Transferkennlinien an Metall–Isolator–Halbleiter–Feldeffekttransistoren (engl. MIS–FET) nachgewiesen [144]. In Verbindung mit der erhöhten Leitfähigkeit liefert dieses Ergebnis einen eindeutigen Beweis für eine erfolgreiche p–Dotierung der GaAs–Nanodrähte im VLS–Prozess mit Diethylzink.

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration in den Nanodrähten gestaltet sich um einiges aufwändiger als bei Halbleiterschichten. In der konventionellen Mikroelektronik ist die Hall–Messung eine etablierte Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration von planaren Halbleiterschichten. Aufgrund der quasi–eindimensionalen Nanodraht–

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

geometrie, kann diese Methode an den Nanodrähten jedoch nicht angewendet werden. Bei der Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration in den Nanodrähten versucht man deswegen, diese Größe aus den Transportmessungen zu extrahieren. Unter Zuhilfenahme des Beweglichkeits-Konzentrations-Modells in Verbindung mit der Oberflächenverarmung kann die Ladungsträgerkonzentration aus den Widerständen der Nanodrähte mit unterschiedlichen Durchmessern ermittelt werden [144].

Für eine Auswertung der Löcherkonzentration über das Beweglichkeits-Konzentrations-Modell wurden GaAs-Nanodrähte aus einer dünnen aufgedampften Goldschicht gewachsen. Dabei entstehen Felder aus dicht stehenden Nanodrähten mit Durchmessern von einigen Zehn bis mehreren Hundert Nanometern. Beim Wachstum wurden die gleichen Parameter verwendet, wie oben beschrieben. Abbildung 3.4a zeigt die REM-Aufnahme einer Probe (M4180), die mit einem Diethylzink-Angebot von $\text{II/III} = 0,004$ aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurde.

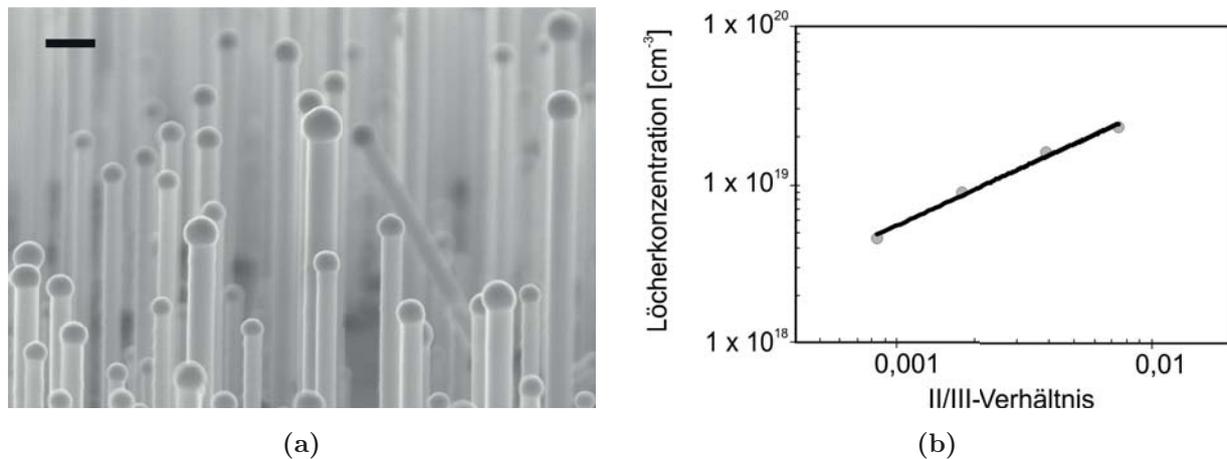


Abb. 3.4: a) REM-Aufnahme von Zink-dotierten GaAs-Nanodrähten, die in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurden. Der Messbalken beträgt 200 nm. b) Erzielte Löcherkonzentration in den Nanodrähten in Abhängigkeit vom eingestellten II/III-Verhältnis [144].

3 Dotierung der Nanodrähte

Werden Nanodrähte unterschiedlicher Durchmesser analysiert, die bei einem bestimmten II/III-Verhältnis gewachsen wurden, kann daraus ein Zusammenhang zwischen dem II/III-Verhältnis und der erzielten Löcherkonzentration ermittelt werden. Um eine Abhängigkeit zwischen unterschiedlichen DEZn-Angeboten und der Ladungsträgerkonzentration in den Nanodrähten zu bestimmen, wurde eine Wachstumsreihe mit verschiedenen DEZn-Angeboten ($0,0008 < \text{II/III} < 0,008$) durchgeführt und elektrisch ausgewertet. Abbildung 3.4b zeigt die Abhängigkeit der mittleren Nanodrahtlöcherkonzentration vom DEZn-Angebot im Reaktor. Die Löcherkonzentration steigt kontinuierlich mit dem DEZn-Angebot. Die hier für das Nanodrahtwachstum verwendeten Diethylzink-Angebote sind um das zehn- bis zwanzigfache geringer als die, die beim Wachstum von planarem GaAs mit vergleichbaren Dotierungshöhen verwendet werden [93]. Das bedeutet, dass Zink beim goldunterstützten VLS-Wachstum sehr effektiv in den Nanodraht eingebaut wird.

Die Löcherkonzentrationen von $4,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ konnten durch die Variation des Diethylzink-Flusses eingestellt werden. Der obere Wert liegt knapp unter der Löslichkeitsgrenze von Zink in GaAs im Bereich von 10^{20} cm^{-3} [94] und ist durch die Degradation der Nanodrahtmorphologie bei hohen Zink-Angeboten begrenzt. Für die Erzielung der niedrigsten Dotierungshöhe wurden die Quellen-MFCs in den untersten Flussbereichen gefahren. Eine weitere Reduktion des Zink-Angebots war somit wegen der verwendeten MFC-Konfiguration der Diethylzink-Quelle nicht möglich. In GaAs-Nanodrähten sind allerdings wegen der Oberflächenverarmung solch hohe Dotierstoffkonzentrationen, wie im erzielten Bereich, auch notwendig, um ohmsche Kontakte und gute Transporteigenschaften zu erzielen.

In Kapitel 2.3.2 wurde beschrieben, dass beim VLS-Dotierungsmechanismus ein Dotierstoffgradient entlang der Nanodrahtlänge zu erwarten ist. Beim Einschalten des Dotierstoffangebots gleichen sich der Dotierstoffzufluss aus der Gasphase in den Goldtropfen und der Dotierstoffabfluss aus dem Goldtropfen in den Nanodraht nicht sofort aus, sondern erst nach einer bestimmten Verzögerungszeit. Ein homogenes Dotierstoffprofil im Nanodraht wird deswegen erst nach dieser Verzögerungszeit erreicht.

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

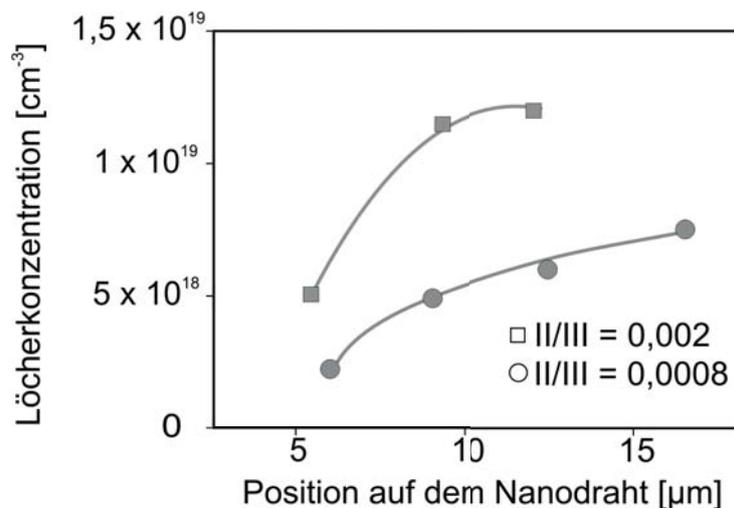


Abb. 3.5: Löcherkonzentration in Abhängigkeit der Nanodrahtlänge für unterschiedliche Zink-Flüsse [144]. Position null entspricht dem Nanodrahtfuß.

Die Verteilung der Löcherkonzentration entlang der Nanodrahtlänge wurde mit Hilfe von Transmission-Line-Messungen (engl. TLM) untersucht. Dabei wurde der Bahnwiderstand an unterschiedlichen Positionen entlang der Nanodrahtlänge gemessen und die Löcherkonzentration ermittelt. In Abbildung 3.5 ist die Verteilung der Löcherkonzentration entlang der Nanodrahtlänge bei unterschiedlichen DEZn-Angeboten für einen Nanodrahtdurchmesser von 150 nm dargestellt. Wie erwartet, wird ein Anstieg der Löcherkonzentration in Richtung Nanodrahtspitze mit einer anschließenden Sättigung beobachtet. Bei einem höheren DEZn-Angebot von $\text{II/III} = 0,002$ wird die Sättigung der Dotierstoffkonzentration schneller erreicht als beim II/III -Verhältnis von 0,0008. Das steht im Einklang mit der Theorie, da sich bei einem höheren Zink-Angebot das Flussgleichgewicht im Goldtropfen schneller einstellt. Wegen des Konzentrationsgradienten erfolgte die Auswertung der Löcherkonzentration, die in Abbildung 3.4 dargestellt ist, mittels Mittelwertbildung über die gesamte Nanodrahtlänge.

Aus Diagramm 3.5 kann entnommen werden, dass sich der Dotierstoffgradient je nach Zink-Fluss über mehrere Mikrometer der Drahtlänge erstreckt. Laut der in Kapitel 2.3.2

3 Dotierung der Nanodrähte

durchgeführten quantitativen Abschätzung sollte sich der Zink-Gradient allerdings nur innerhalb einer charakteristischen Länge bemerkbar machen, die in der Größenordnung des verwendeten Nanopartikeldurchmessers liegt. Die Ursache der Abweichung könnte darin liegen, dass für die quantitative Abschätzung des Dotierstoffgradienten der Wert des Segregationskoeffizienten für das System GaAs-Schmelze/GaAs-Kristall verwendet wurde. Da beim hier betrachteten goldunterstützten VLS-Wachstum das System Au/Ga-Schmelze/GaAs-Kristall zum Einsatz kommt, wird der tatsächliche Wert des Segregationskoeffizienten davon abweichen.

Für die Herstellung von Nanodraht-basierten Lichtemittern und photovoltaischen Bauelementen ist eine homogene Dotierung entlang des Nanodrahtes von großer Bedeutung. Die Möglichkeit, den Dotierstoffgradienten mittels der Diethylzink-Flusserhöhung zu minimieren, ist allerdings durch die Degradation der Nanodrahtmorphologie beschränkt. Aus diesem Grund wurde die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Vorsättigungstechnik zur Reduktion des Dotierstoffgradienten angewendet. Bei dieser Wachstumstechnik wird Diethylzink noch vor dem Zuschalten der TMGa-Quelle angeboten, sodass sich der Goldtropfen schon vor dem Nanodrahtwachstum mit Zink aufsättigt. Ist die Vorsättigungszeit gleich der Verzögerungszeit, so wird beim anschließenden Nanodrahtwachstum im Goldtropfen direkt das Gleichgewicht der Dotierstoff Zu- und Abflüsse erreicht. Die Dotierstoffverteilung entlang der Nanodrahtlänge sollte in diesem Fall homogen sein.

Es wurden zwei unterschiedliche Vorsättigungszeiten von 2 min (Probe M4282) und 4 min (Probe M4245) untersucht. Um einen möglichen Einfluss des Nanodrahtdurchmessers auf die Vorsättigung des Goldtropfens mit Dotierstoff auszuschließen, wurden Wachstumstemplate aus den kolloidalen Au-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet. Abbildung 3.6 zeigt eine REM-Aufnahme von GaAs-Nanodrähten, die mit Diethylzink-Vorsättigung von 2 min gewachsen wurden. Die Nanodrähte wurden in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) mit den oben beschriebenen TMGa- und TBAs-Flüssen gewachsen. Das Diethylzink-Angebot betrug in der gesamten Versuchsreihe II/III

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

= 0,004. Der in den vorherigen Versuchen undotierte Wachstumssfuß wurde hier p-dotiert gewachsen. Bei den durchgeführten Vorsättigungsversuchen konnte keine Änderung der Nanodrahtmorphologie festgestellt werden.



Abb. 3.6: REM-Aufnahme von p-dotierten GaAs-Nanodrähten, die mit 2 min Zink-Vorsättigung aus den kolloidalen Au-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm gewachsen wurden. Der Messbalken beträgt 1 μm .

Die Verteilung der Dotierstoffkonzentration entlang der Nanodrahtlänge wurde mit Hilfe von den TLM-Messungen untersucht [95]. Der Einfluss der Vorsättigung auf die Verteilung der Dotierstoffkonzentration im Nanodraht ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Als Referenz wurden GaAs-Nanodrähte verwendet, die unter gleichem Diethylzink-Angebot ohne Vorsättigung gewachsen wurden (Probe M4237). Ohne Vorsättigung steigt die Dotierstoffkonzentration am Drahtfuß langsam an und erreicht ab etwa 7 μm Drahtlänge einen konstanten Wert von $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Das Sättigungsverhalten ist ähnlich wie bei GaAs-Nanodrähten, die aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurden (vgl. Abbildung 3.5). Allerdings wurde dort bei einem niedrigeren Zink-Angebot von $\text{II/III} = 0,002$ eine etwas höhere Sättigungskonzentration von $1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Die Abweichung

3 Dotierung der Nanodrähte

ist auf die stark unterschiedlichen Nanopartikeldichten bei den beiden Proben zurückzuführen, da die Wachstumskeimdichte einen großen Einfluss auf die lokale Bereitstellung der Precursormaterialien zu den Nanodrähten hat [63].

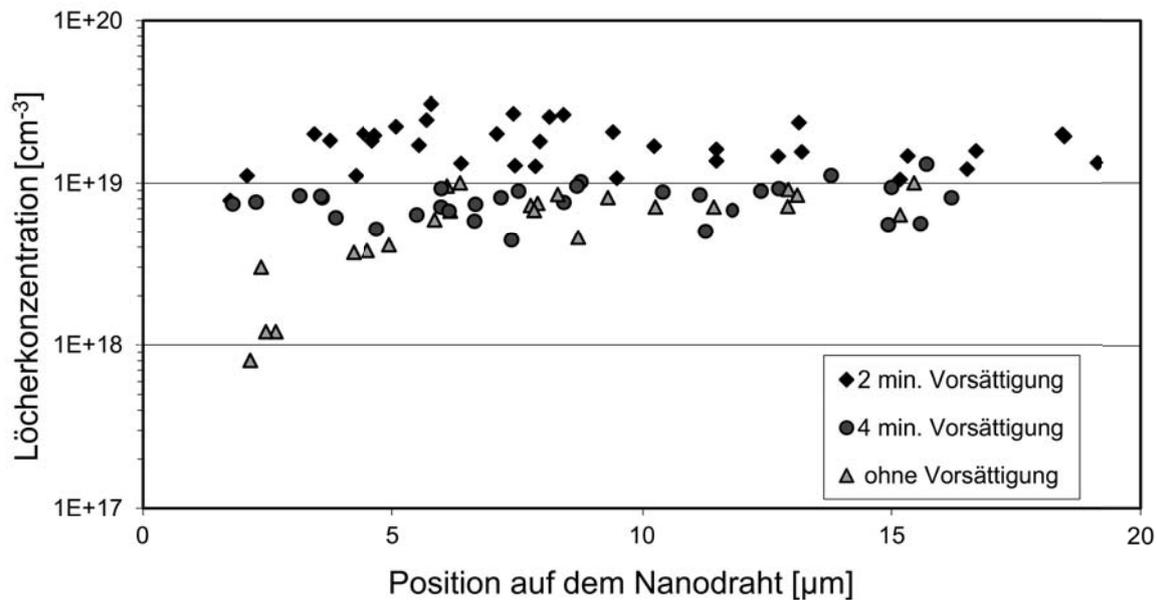


Abb. 3.7: Einfluss der Vorsättigung mit Zink auf die Löcherkonzentration entlang des Nanodrahts [95]. Position null entspricht dem Nanodrahtfuß .

Bei einer mit 2 min vorgesättigten Probe steigt die Dotierstoffkonzentration im Nanodraht steil an und sättigt schon bei etwa $3 \mu\text{m}$ Länge und somit deutlich schneller als bei der Referenzprobe. Eine 4-minütige Vorsättigung liefert eine annähernd konstante Dotierstoffkonzentration entlang des gesamten Drahtes mit einem Sättigungswert von etwa $7,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Diese Dotierstoffkonzentration ist hier jedoch etwas geringer als bei 2 min Vorsättigung. Die leichte Variation der Sättigungskonzentration mit der Vorsättigungszeit könnte durch folgenden Sachverhalt erklärt werden. Im Unterschied zum (100)-orientierten GaAs baut sich Zink bei anderen Kristallorientierungen und hohen Zink-Angeboten zum Teil in die Zwischengitterplätze ein und bleibt somit elektrisch neutral [96]. Da dadurch die Löcherbeweglichkeit beeinträchtigt wird, die im Modell zur Auswertung der Ladungs-

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

trägerkonzentration verwendet wird, könnte das eine etwas niedrigere Sättigungskonzentration bei der 4-minütigen Vorsättigung erklären.

Als Fazit kann konstatiert werden, dass die Vorsättigungstechnik einen Einfluss auf die Dotierstoffverteilung in GaAs-Nanodrähten hat und bei einer 4-minütigen Vorsättigung mit Zink zu einem nahezu homogenen Dotierstoffprofil führt.

Die Untersuchung der axialen Dotierstoffverteilung über die Leitfähigkeitsmessungen an TLM-Strukturen liefert eine maximale Ortsauflösung von ca. 3 μm . Diese Ortsauflösung wird durch die Breite der Metallkontakte und den minimalen Abstand zwischen den Kontakten festgelegt. Die hohe Anzahl von Messpunkten in Abbildung 3.7 kommt dadurch zustande, dass Leitfähigkeitsmessungen an unterschiedlichen Positionen mehrerer identischer Nanodrähte in das Diagramm eingehen.

Die Probenpräparation für die elektrischen Messungen erfordert eine Positionsbestimmung und anschließend eine aufwändige Kontaktierung jedes Nanodrahts mittels Elektronenstrahlolithographie. Leitfähigkeitsmessungen an einem einzelnen Nanodraht liefern allerdings keine hohe Ortsauflösung bei der Bestimmung der Ladungsträgerverteilung. Aus diesen Gründen ist die Entwicklung neuer Methoden zur Untersuchung der Dotierstoffverteilung in Nanodrähten und Nanodraht-basierten pn-Übergängen sehr wichtig. Im Weiteren werden Ergebnisse der laserspektroskopischen Messungen an einem p-dotierten GaAs-Nanodraht vorgestellt [151]. Mikro-Photolumineszenz wurde angewendet, um direkt die Bandlücke als Funktion der Dotierung entlang der Nanodrahtlänge zu bestimmen.

Für Photolumineszenzmessungen wurden Nanodrähte vom Wachstumssubstrat mit einem Skalpell abgekratzt, in Isopropanol dispergiert und auf ein Si-Substrat aufgeträufelt. Eine genaue Beschreibung des Messaufbaus ist in Kapitel 2.4 gegeben. Der Laserspotdurchmesser betrug während der Messungen 1 μm .

Untersuchungen der Mikro-Photolumineszenz wurden an den p-dotierten Nanodrähten durchgeführt, die in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$) mit einem DEZn-

3 Dotierung der Nanodrähte

Angebot von $\text{II/III} = 0,004$ ohne Vorsättigung gewachsen wurden (Probe M3846). Für die Aufnahme der Spektren wurde die Probe auf 6 K gekühlt. Die optische Anregungsdichte betrug $8 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$.

In Abbildung 3.8a sind die $\mu\text{-PL}$ -Spektren dargestellt, die an unterschiedlichen Stellen entlang eines p-dotierten Nanodrahts mit einem Durchmesser von 125 nm aufgenommen wurden. Die entsprechenden Stellen auf dem Nanodraht sind mit Nummern auf der REM-Aufnahme im Bild 3.8b gekennzeichnet.

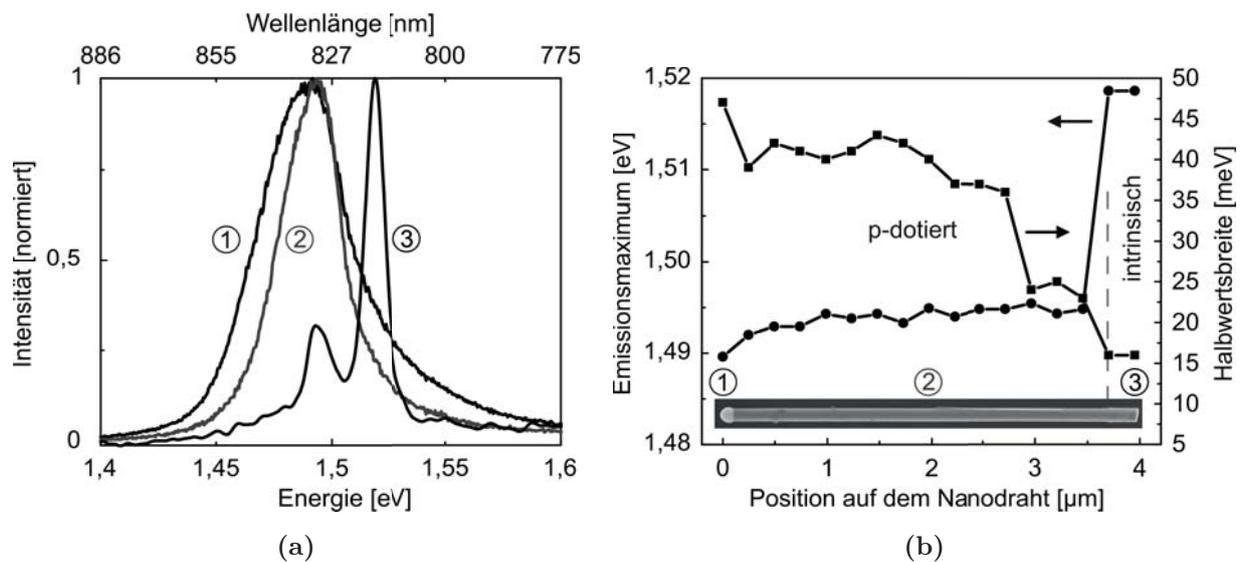


Abb. 3.8: a) $\mu\text{-PL}$ -Spektren an unterschiedlichen Positionen entlang eines mit Zink p-dotierten Nanodrahtes [151]. Die entsprechenden Positionen auf dem Nanodraht sind mit Nummern in Abbildung (b) markiert. b) Energie des Emissionsmaximums und die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Position auf dem Nanodraht. Die eingefügte REM-Aufnahme zeigt den untersuchten Nanodraht.

Sowohl die Position des Emissionsmaximums als auch die Form des Spektrums ändern sich entlang der Nanodrahtlänge. Am nominell undotierten Nanodrahtfuß (Position 3) liegt das Maximum der Emission bei 1,519 eV und stammt von der Rekombination der freien Exzi-

3.1 p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

tonen. Der entsprechende Übergang (3) ist im schematischen Banddiagramm in Abbildung 3.9 dargestellt. Die exzitonische Emissionslinie ist bei den Nanodrähten deutlich breiter als bei GaAs-Schichten, wo sie für $T = 5\text{ K}$ eine Halbwertsbreite unterhalb von 5 meV besitzt. Eine Peakverbreiterung wird von der Streuung der Exzitonen in den Nanodrähten an solchen Defekten wie der Nanodrahtoberfläche oder Goldverunreinigungen verursacht. Der Nebenpeak bei $1,493\text{ eV}$ stammt vom p-dotierten Nanodrahtbereich, der ebenfalls durch den Laserspot angeregt wurde.

Wird der Laserspot in Richtung der Nanodrahtspitze bewegt, nimmt die Emission vom p-dotierten Nanodrahtbereich an Intensität zu und dominiert schließlich das gesamte Spektrum (Spektren (1) und (2) in Abbildung 3.8a). In Abbildung 3.8b ist die Energie des Emissionsmaximums sowie seine Halbwertsbreite aufgetragen. Die Position des Emissionspeaks im p-dotierten GaAs verschiebt sich leicht zu niedrigeren Energien (von $1,495\text{ eV}$ bis auf $1,489\text{ eV}$), wenn der Laserspot zur Nanodrahtspitze hin bewegt wird. Gleichzeitig findet eine signifikante Verbreiterung der Spektrallinie statt.

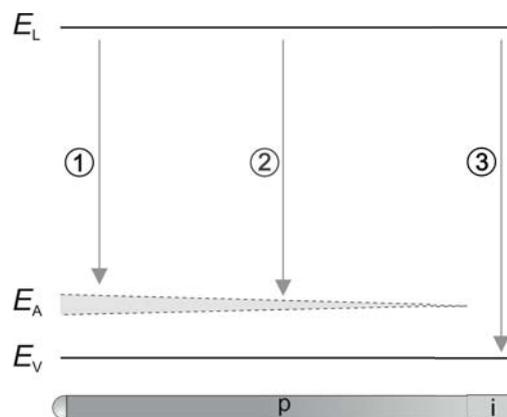


Abb. 3.9: Schematische Skizze des Banddiagramms mit dazugehörigen Emissionsübergängen entlang eines hoch p-dotierten Nanodrahtes mit einem Gradienten der Dotierstoffkonzentration.

Dieses Verhalten wird auf den Gradienten der p-Dotierung entlang der Nanodrahtlänge zurückgeführt. Der Einfluss steigender Dotierungsentartung auf die Photolumineszenz

3 Dotierung der Nanodrähte

wurde bereits in [97, 98] für die mit Zink hochdotierten GaAs-Schichten berichtet. Die Emission wird durch Rekombination von Elektronen mit Löchern über die Akzeptorniveaus erklärt, die sich in einem hochdotierten Halbleiter zu einem Akzeptorband aufspalten (Abbildung 3.9). Diese Annahme wird dadurch gestärkt, dass die Energiedifferenz zwischen dem Exzitonenmaximum und dem Peak vom p-dotierten Nanodrahtbereich mit der Bindungsenergie von Zn-Akzeptoren in GaAs ($E_A = 24 \text{ meV}$) übereinstimmt. Eine Erhöhung der Dotierungshöhe in Richtung der Nanodrahtspitze resultiert in einer Aufweitung des Akzeptorbandes und führt zur spektralen Verbreiterung der Photolumineszenz (Abbildung 3.8b). Die Akzeptorbandverbreiterung erfolgt stärker in Richtung des Leitungsbandes, was zu einer leichten Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren Energien führt. Dieser Sachverhalt ist zum Verständnis in der Abbildung 3.9 schematisch abgebildet.

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

Nach einer erfolgreichen p-Dotierung wird nun die Realisierung der n-Typ-Dotierung im VLS-Prozess vorgestellt. Der Dotierungseffekt wurde für zwei Precursoren Ditertiärbutylsilan und Tetraethylzinn untersucht, die in der konventionellen GaAs-Schichtepitaxie standardmäßig für die n-Dotierung eingesetzt werden [99, 100].

Zuerst wurde der Einfluss des Dotierstoff-Angebots auf die Nanodrahtmorphologie inspiziert. Das Nanodrahtwachstum erfolgte im Zwei-Temperatur-Prozess (450°C , 400°C) mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen TMGa- und TBAs-Flüssen. Abbildung 3.10 zeigt GaAs-Nanodrähte, die unter DitBuSi- und unterschiedlichen TESn-Angeboten aus kolloidalen Nanopartikeln sowie aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurden. Der DitBuSi-Molbruch im Reaktor war $\chi_{\text{DitBuSi}} = 7,2 \cdot 10^{-5}$ (Probe M3680), was einem IV/III-Verhältnis von 0,56 entspricht (Abbildung 3.10a). Das TESn-Angebot betrug $\chi_{\text{TESn}} = 6,5 \cdot 10^{-7}$ (Probe M4067) und $\chi_{\text{TESn}} = 1 \cdot 10^{-5}$ (Probe M4069), entsprechend

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

einem IV/III-Verhältnis von 0,005 (Abbildung 3.10b) bzw. 0,08 (Abbildung 3.10c und 3.10d).

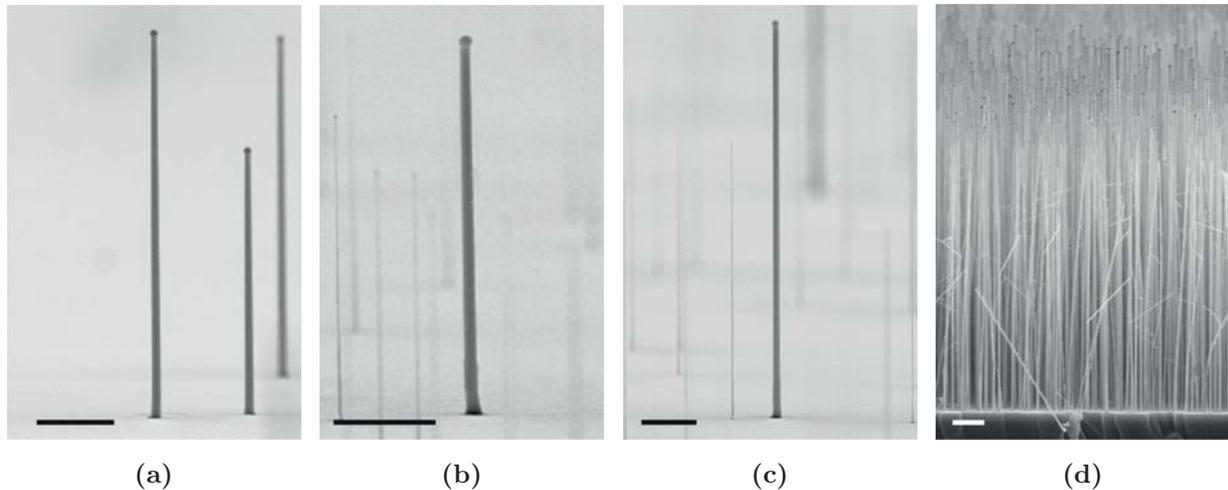


Abb. 3.10: REM-Aufnahmen von GaAs-Nanodrähten, die mit einem DitBuSi-Angebot von IV/III = 0,56 (a), TESn-Angebot von IV/III = 0,005 (b), TESn-Angebot von IV/III = 0,08 (c) aus kolloidalen Nanopartikeln gewachsen wurden. d) GaAs-Nanodrähte, die mit dem gleichen TESn-Angebot wie in (c) aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurden [147]. Der Messbalken beträgt 1 μm .

Wie man anhand der REM-Aufnahmen feststellen kann, wachsen alle Drähte senkrecht auf dem Substrat und zeigen keine strukturelle Degradation beim Angebot der Dotierstoff-Precursoren. Im Unterschied zu Diethylzink haben Ditertiärbutylsilan und Tetraethylzinn selbst bei viel höheren IV/III-Verhältnissen keinen Einfluss auf die Morphologie der Nanodrähte. Als ein möglicher Grund dafür kann eine viel geringere Löslichkeit von Silizium und Zinn in Gold im Vergleich zu Zink genannt werden [101, 102]. Da sich Zink in höheren Mengen in Gold auflösen kann, wird seine Anwesenheit im Goldtropfen die Löslichkeit von Gallium viel stärker beeinflussen und dadurch zu defektreichen Nukleationen führen.

Mit einem steigenden TESn-Angebot wurde eine generelle Erhöhung der Nanodrahtwachstumsrate festgestellt. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Dotierung von InP-Nanodrähten

3 Dotierung der Nanodrähte

mit Dimethylzink [77] und Schwefelwasserstoff [78] beobachtet, und wird wie in Kapitel 2.3.2 bereits erklärt, auf eine Passivierung der Oberfläche mit nicht vollständig zerlegten Precursormolekülen zurückgeführt. Wegen der starken Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Nanopartikeldichte und der daraus resultierenden Fluktuation der Wachstumsrate über die Probe konnte mit den verwendeten Templaten kein präziser quantitativer Zusammenhang untersucht werden.

Zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen wurden Nanodrähte auf einem semi-isolierenden Trägersubstrat mittels Elektronenstrahlolithographie kontaktiert. Als Kontaktmetallisierung wurde bei den mit DitBuSi gewachsenen Nanodrähten Ge/Ni/Ge/Au verwendet. Wie später festgestellt wurde, hat Pd/Ge/Au-Metallisierung auf n-dotierten GaAs-Nanodrähten einen geringeren spezifischen Kontaktwiderstand als Ge/Ni/Ge/Au [148]. Aus diesem Grund wurde bei den mit TESn gewachsenen Nanodrähten Pd/Ge/Au als Metallisierung eingesetzt. Abbildung 3.11a zeigt eine Strom-Spannungskennlinie von einem GaAs-Nanodraht mit 100 nm Durchmesser, der mit einem DitBuSi-Angebot von $IV/III = 0,56$ gewachsen wurde (Probe M3680). Vergleicht man diese Kennlinie mit der von einem undotierten GaAs-Nanodraht in Abbildung 3.3a, so stellt man fest, dass selbst ein relativ hohes DitBuSi-Angebot von $IV/III = 0,56$ keine merkliche Erhöhung der Nanodrahtleitfähigkeit herbeiführt. Der Grund hierfür kann darin liegen, dass Silizium in GaAs amphoter eingebaut wird und deswegen sowohl n- als auch p-Leitungstyp hervorrufen kann [103, 104]. Dichtefunktional-theoretische Berechnungen zeigen, dass dieses Verhalten auch für GaAs-Nanodrähte gültig ist [105]. Des Weiteren könnte die Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$, die für das Nanodrahtwachstum notwendig ist, nicht ausreichend sein, um eine effiziente Zerlegung von Ditertiärbutylsilan zu gewährleisten [99]. Die schlechte Zerlegung von DitBuSi bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ allein kann allerdings nicht der Grund für eine unzureichende Dotierung sein, da die Dotierungsversuche an den GaAs-Nanodrahtkernen, die bei einer Wachstumstemperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ stattfanden [28], ebenfalls nicht zu einer Leitfähigkeitserhöhung geführt haben. Resümierend kann festgestellt werden, dass sich Ditertiärbutylsilan auf Basis vor-

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

gestellter Ergebnisse für eine n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte als ungeeignet erweist. Zurzeit gibt es in der Fachliteratur keine Hinweise auf eine erfolgreiche n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte mit Silizium im VLS-Modus mittels MOVPE. Beim VLS-Wachstum mittels MBE existieren widersprüchliche Berichte über die n-Typ Dotierbarkeit der GaAs-Nanodrähte mit Silizium [72, 106].

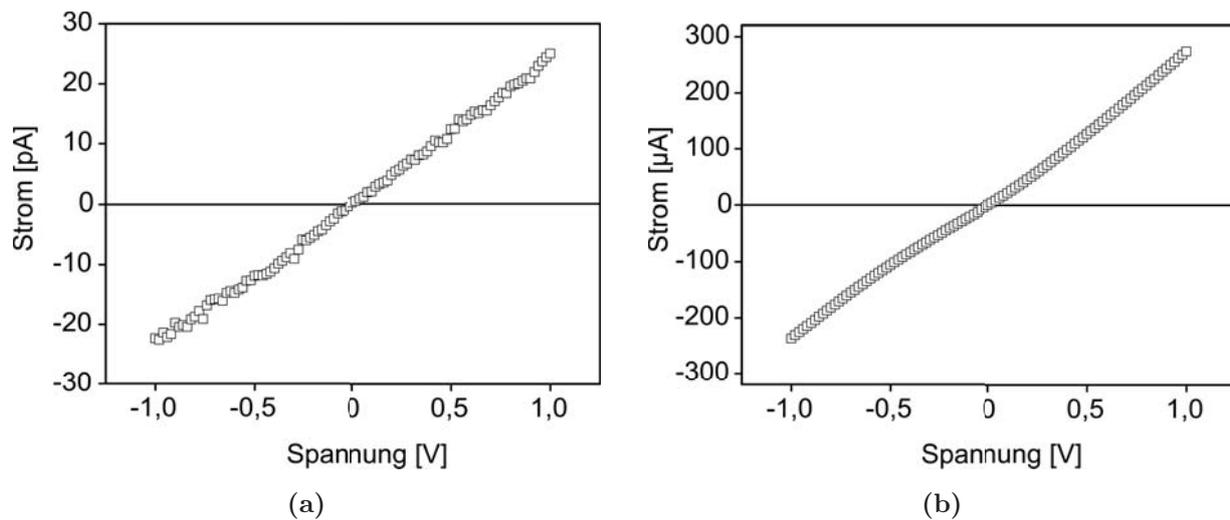


Abb. 3.11: Strom-Spannungskennlinien von GaAs-Nanodrähten, die bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem DitBuSi-Angebot von $\text{IV/III} = 0,56$ (a) und einem TESn-Angebot von $\text{IV/III} = 0,08$ (b) gewachsen wurden [147]. Die Skalierung der Stromachse ist in Pikoampere im Bild (a) und in Mikroampere im Bild (b).

Die Kennlinie eines 100 nm dicken GaAs-Nanodrahts, der mittels TESn mit $\text{IV/III} = 0,08$ dotiert wurde (Probe M4174), demonstriert hingegen im Vergleich zu den undotierten Nanodrähten eine viel höhere Leitfähigkeit (Abbildung 3.11b). Bei 1 V fließen hier Ströme im Bereich von $300\text{ }\mu\text{A}$, was eine Leitfähigkeitserhöhung um sieben Größenordnungen bedeutet. Die Linearität der Kennlinie zeugt von ohmschem Charakter der Kontakte, was ebenfalls auf eine gelungene n-Dotierung hinweist, obwohl legierte Ohmkontakte auf n-GaAs wegen der hohen Elektronenbarriere generell schwer realisierbar sind [107].

3 Dotierung der Nanodrähte

Eine n-Typ Leitfähigkeit der mit TESn dotierten GaAs-Nanodrähte, wurde mittels Messungen der Transferkennlinien an MISFET-Strukturen nachgewiesen [147]. Diese Ergebnisse liefern einen eindeutigen Beweis für eine erfolgreiche n-Typ-Dotierung der GaAs-Nanodrähte mittels Tetraethylzinn.

Für die Bestimmung der Elektronenkonzentration mittels Beweglichkeits-Konzentrations-Modells wurden GaAs-Nanodrähte mit einem TESn-Angebot von $IV/III = 0,08$ aus einer dünnen ausgeheizten Gold-Schicht gewachsen (Abbildung 3.10d, Probe M4069). Der IV/III -Wert von 0,08 entsprach dem maximal einstellbaren Tetraethylzinn-Fluss bei der verwendeten MFC-Konfiguration. Anhand des Modells wurde für dieses IV/III -Verhältnis eine Elektronenkonzentration im Bereich von $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_D < 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt [147]. Die ermittelten Konzentrationswerte weisen eine breite Streuung von $\pm 32\%$ auf, was auf eine inhomogene Konzentrationsverteilung entlang der Nanodrahtlänge zurückgeführt wird. Diese ist bei den mit Zinn dotierten GaAs-Nanodrähten viel höher als bei den Nanodrähten, die mit Zink dotiert wurden. Um die Verteilung der Elektronenkonzentration entlang der Nanodrahtlänge zu untersuchen, wurden an den n-dotierten GaAs-Nanodrähten mit unterschiedlichen Durchmessern, TLM-Messungen durchgeführt und ausgewertet [147]. Dafür wurden die Nanodrahtproben mit unterschiedlichen IV/III -Verhältnissen gewachsen, um so einen Zusammenhang zwischen dem eingestellten Dotierstoffangebot und der erreichten Elektronenkonzentration festzustellen. In Abbildung 3.12 ist die Elektronenkonzentration an unterschiedlichen Nanodrahtpositionen für verschiedene IV/III -Verhältnisse zwischen 0,02 und 0,16 abgebildet.

Der Konzentrationsverlauf für das zuvor besprochene IV/III -Verhältnis von 0,08 weist erwartungsgemäß einen axialen Gradienten auf. Die Elektronenkonzentration steigt von $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im unteren Nanodrahtbereich bis zu $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an der Nanodrahtspitze. Bei einem reduzierten IV/III -Verhältnis von 0,04 (Probe M4175) ist das Dotierstoffprofil ebenfalls stark inhomogen und erreicht nur im oberen Nanodrahtbereich Werte über $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Bei einer weiteren Reduktion des IV/III -Verhältnisses auf 0,02 (Probe M4068) zeigten Nanodrähte über die gesamte Drahtlänge von ungefähr $20 \mu\text{m}$ die gleiche

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

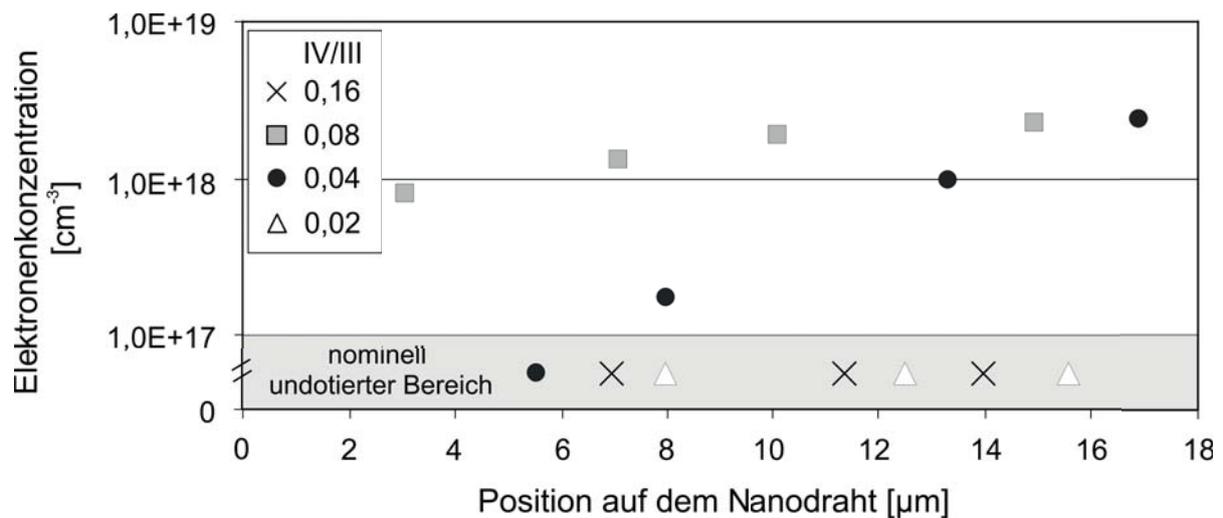


Abb. 3.12: Elektronenkonzentration an unterschiedlichen Positionen entlang des Nanodrahts für verschiedene IV/III-Verhältnisse [147]. Position null entspricht dem Nanodrahtfuß.

Leitfähigkeit, wie die nominell undotierten Proben. In diesem Fall reicht die Dotierung im Nanodraht nicht aus, um die Verarmung aufgrund des „pinning“ des Fermi-Niveaus an der Nanodrahtoberfläche zu kompensieren und einen elektrischen Transport zu ermöglichen.

Um eine Erhöhung des Tetraethylzinn-Angebots über den Wert von IV/III = 0,08 zu erreichen, wurde der TMGa-Fluss halbiert, was in einem IV/III-Verhältnis von 0,16 resultierte (Probe M4139). Das TBAs-Angebot ist dabei gleich belassen worden und entsprach dem V/III-Verhältnis von 5. Wider der Erwartungen ist die Leitfähigkeit von diesen Nanodrähten nicht gestiegen, sondern gesunken. Die ermittelte Elektronenkonzentration lag unterhalb von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Abbildung 3.12). Zusätzlich wurde bei der Probe mit dem IV/III = 0,16 eine Erhöhung der Wachstumsrate gegenüber der Probe mit IV/III = 0,08 festgestellt, trotz des halbierten TMGa-Flusses: $gr_{0,16} = 425 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$, $gr_{0,08} = 390 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$. Wie oben beschrieben, wird dieser Effekt auf die Oberflächenpassivierung durch nicht vollständig zerlegte TESn-Moleküle zurückgeführt, wodurch die Beweglichkeit von Ga-Molekülen erheblich erhöht wird.

3 Dotierung der Nanodrähte

Auf Basis der beschriebenen Dotierungsexperimente konnte ein relativ enges Prozessfenster von $0,04 < IV/III < 0,08$ ermittelt werden, welches zu einer erfolgreichen n-Dotierung mit Tetraethylzinn im VLS-Modus führt.

Wie die vorherigen Ergebnisse zeigen, war eine Verringerung des Dotierstoffgradienten durch eine weitere Steigerung des Dotierstoffangebots nicht möglich. Deswegen wurde der Einfluss der Vorsättigung mit Zinn auf die Dotierstoffverteilung im Nanodraht untersucht [95]. Es wurden drei verschieden gewachsene Proben untersucht: n-dotierte Nanodrähte ohne Vorsättigung (Probe M4254) sowie Proben mit 4 und 8 min Vorsättigung (Proben M4257 bzw. M4258). Im Vergleich zu p-dotierten Nanodrähten wurden hier somit doppelt so hohe Vorsättigungszeiten gewählt. Der Grund dafür war, dass der Dotierstoffgradient bei n-dotierten Nanodrähten deutlich ausgeprägter als bei p-dotierten Nanodrähten ist und sich nahezu über die gesamte Drahtlänge erstreckt. Das TESn-Angebot war bei allen drei Proben gleich $IV/III = 0,08$. Als Template für das Nanodrahtwachstum wurden kolloidale Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet, um eine mögliche Variation des Dotierstoffgradienten mit dem Nanodrahtdurchmesser auszuschließen. Bei der Inspektion der Nanodrahtmorphologie im Rasterelektronenmikroskop ist kein Einfluss der Vorsättigung auf die Morphologie oder die Wachstumsrate der Nanodrähte erkennbar gewesen.

In Abbildung 3.13 ist die Elektronenkonzentration entlang der Nanodrahtlänge für verschiedene Vorsättigungszeiten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Vorsättigung mit Zinn keinerlei Einfluss auf die Dotierstoffverteilung zeigt und bei keiner der Proben zu einem homogenen Dotierstoffprofil führt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass eine Sättigung erst später, ab einer Nanodrahtlänge größer als $20 \mu\text{m}$, eintritt und deswegen im Diagramm nicht zu sehen ist. Diese Vermutung wird auch durch die im Kapitel 2.3.2 durchgeführte Abschätzung der Speicherfähigkeit des Goldtropfens unterstützt. Zinn ist im Vergleich zu Zink deutlich schlechter löslich sowohl in der flüssigen Au/Ga-Schmelze als auch im festen GaAs. Bei der VLS-Dotierung der Nanodrähte mit Zinn sind somit viel

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

längere Vorsättigungszeiten als 8 min notwendig, um ein homogenes Dotierstoffprofil im Nanodraht zu erreichen.

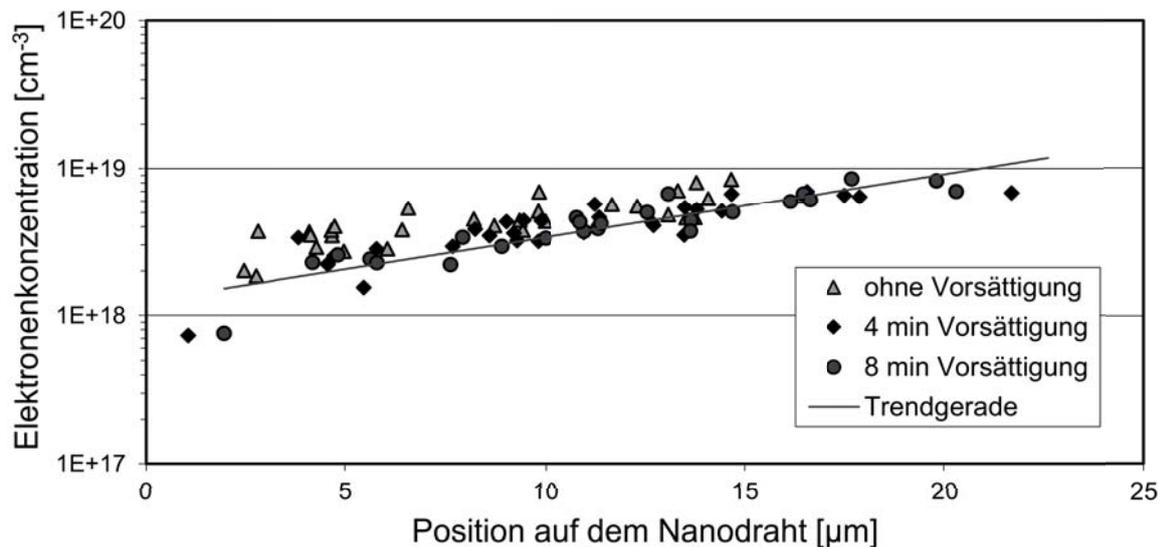


Abb. 3.13: Einfluss der Vorsättigung mit Zinn auf die Elektronenkonzentration entlang des Nanodrahts [95]. Position null entspricht dem Nanodrahtfuß.

Um den Einfluss vom graduellen Dotierstoffprofil auf die optischen Eigenschaften der n-dotierten Nanodrähte zu untersuchen, wurden an ihnen μ -PL-Messungen durchgeführt [151]. Die n-dotierten Nanodrähte wurden in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) mit dem TESn-Angebot von IV/III = 0,08 ohne Vorsättigung gewachsen (Probe M4174). Die Photolumineszenz-Spektren wurden bei $T = 9$ K und einer optischen Anregungsdichte von $4 \cdot 10^3$ Wcm⁻² aufgenommen. Wegen der hohen Photolumineszenz-Intensität wurde hier eine niedrigere Anregungsdichte als für p-dotierte Nanodrähte ausgewählt. Abbildung 3.14a zeigt μ -PL-Spektren von unterschiedlichen Positionen eines mit Zinn n-dotierten GaAs-Nanodrahts mit einem Durchmesser von 120 nm. Die zugehörigen Positionen sind mit Nummern auf der eingefügten REM-Aufnahme in Abbildung 3.14b gekennzeichnet.

3 Dotierung der Nanodrähte

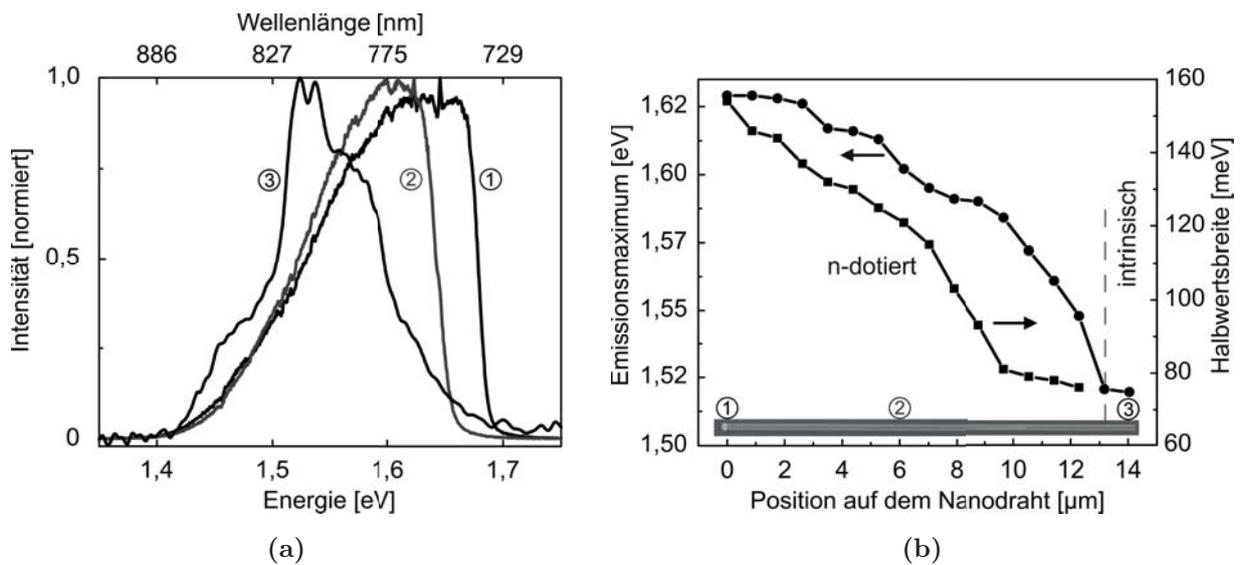


Abb. 3.14: a) μ -PL-Spektren an unterschiedlichen Positionen entlang eines mit Zinn n-dotierten Nanodrahtes [151]. Die entsprechenden Positionen auf dem Nanodraht sind mit Nummern in Abbildung (b) markiert. b) Energie des Emissionsmaximums und die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Position auf dem Nanodraht. Die eingefügte REM-Aufnahme zeigt den untersuchten Nanodraht.

Wenn der Laserspot entlang der Nanodrahtlänge bewegt wird, ändern sich auch hier sowohl die Position des Emissionsmaximums als auch die Form des Photolumineszenz-Spektrums. Das Emissionsmaximum vom nominell undotierten Nanodrahtfuß (Position 3) liegt bei 1,519 eV und stammt von der Rekombination freier Exzitonen. Dieser Peak wird überlagert von einer breiten Emission bei 1,557 eV, die vom n-dotierten Nanodrahtbereich ausgeht. Bewegt man den Laserspot zu der Nanodrahtspitze, so verschwindet die Exzitonen-Linie und die Energie des Emissionsmaximums verschiebt sich zu höheren Energien (Positionen 2 und 1).

Gleichzeitig tritt eine deutliche Verbreiterung des Emissionspeaks auf, wie in Diagramm 3.14b zu sehen ist. Der beobachtete Effekt wird auf die Burstein-Moss-Verschiebung der

3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

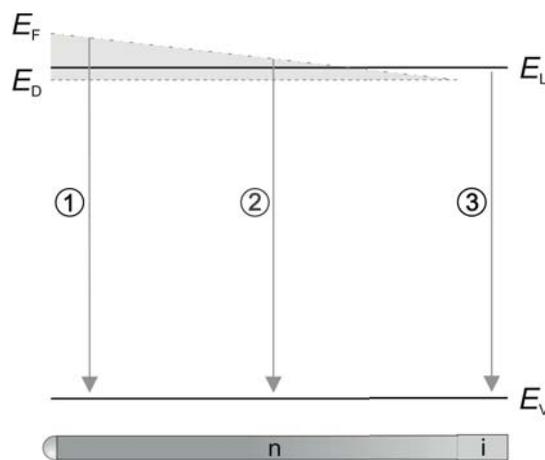


Abb. 3.15: Schematische Skizze des Banddiagramms mit dazugehörigen Emissionsübergängen entlang eines hoch n-dotierten Nanodrahtes mit einem Gradienten der Dotierstoffkonzentration.

Photolumineszenz zurückgeführt, die bei hochdotierten n-GaAs-Schichten auftritt [98]. Da die untersuchten Nanodrähte hoch n-dotiert sind, befindet sich das Fermi-Niveau im Leitungsband. Eine Erhöhung der Elektronenkonzentration in Richtung der Nanodrahtspitze führt zu einer weiteren Auffüllung des Leitungsbandes mit Elektronen (Abbildung 3.15). Das Fermi-Niveau verschiebt sich dadurch weiter ins Leitungsband, was in einer Verschiebung des PL-Maximums zu höheren Energien zum Ausdruck kommt [108]. Die Burstein-Moss-Verschiebung übersteigt bei den n-dotierten Nanodrähten die Verringerung der optischen Bandlücke, wie sie bei p-dotierten Nanodrähten beobachtet wird. Dieser Effekt findet statt, weil die Zustandsdichte des Leitungsbandes in GaAs um eine Größenordnung niedriger ist als im Valenzband, sodass schon ein geringer Anstieg der Elektronenkonzentration zu einer merklichen Verschiebung des Fermi-niveaus führt.

Die abrupte Flanke an der höherenergetischen Seite des Emissionspeaks (Spektren 1 und 2 in der Abbildung 3.14a) entspricht dem Abstand zwischen den Quasi-Fermi-niveaus der Elektronen und Löcher (Abbildung 3.15). Die niederenergetische Flanke ergibt sich aus der Überlagerung der Übergänge aus den Zuständen unterhalb des Quasi-Fermi-niveaus und zeigt deswegen einen sanften Anstieg der Emission.

3 Dotierung der Nanodrähte

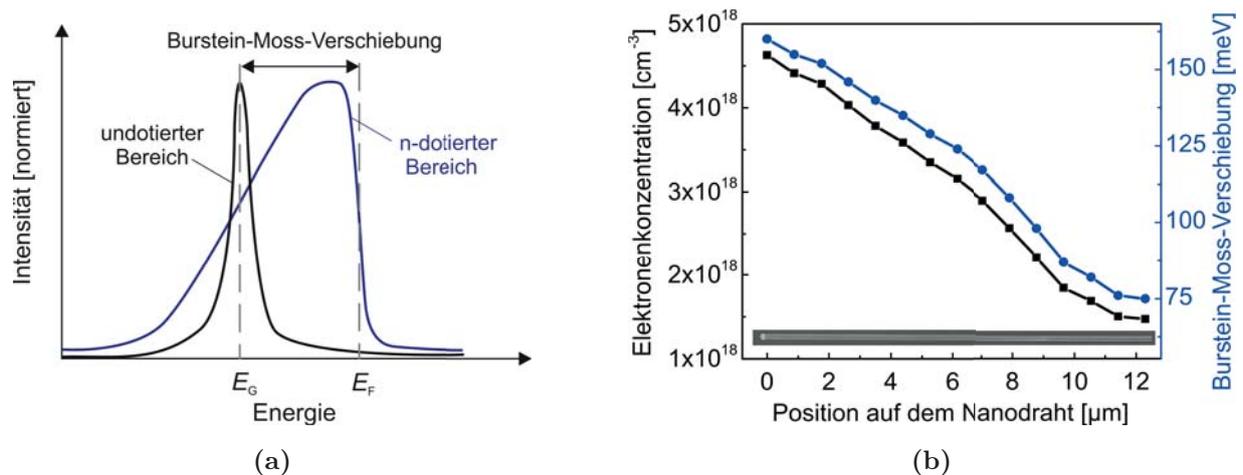


Abb. 3.16: a) Prinzipskizze zur Bestimmung der Burstein–Moss–Verschiebung aus den normierten μ -PL-Spektren von n-dotierten Nanodrähten. Schwarze und blaue Linien entsprechen den Spektren vom nominell undotierten Nanodrahtfuß bzw. n-dotierten Nanodrahtbereich. b) Burstein–Moss–Verschiebung und die daraus bestimmte Elektronenkonzentration entlang der Nanodrahtlänge. Position null entspricht der Nanodrahtspitze.

Die Position der Fermienergie entlang der Nanodrahtlänge kann direkt an der höherenergetischen Flanke des Spektrums abgelesen werden und entspricht dem Punkt, an dem die Intensität um 50 % abgenommen hat (Abbildung 3.16a). Aus dem Abstand zwischen der so bestimmten Fermienergie und dem Maximum vom undotierten Nanodrahtbereich (Abbildung 3.16a), das der Bandlücke von GaAs entspricht, kann die Burstein–Moss–Verschiebung in Abhängigkeit vom Ort ermittelt werden: $\Delta E_{B-M} = E_F - 1,519 \text{ eV}$. Die Ortsabhängigkeit der Elektronenkonzentration lässt sich nun über die Burstein–Moss–Verschiebung mit folgender Formel ermitteln [78, 108]:

$$n(x) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_{\text{eff}} \cdot \Delta E_{B-M}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.1)$$



3.2 n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Prozess

In Abbildung 3.16b ist die aus Spektren 3.14 ermittelte Burstein-Moss-Verschiebung und die Elektronenkonzentration in Abhängigkeit der Nanodrahtlänge dargestellt. Die mit Hilfe optischer Messungen bestimmte Elektronenkonzentration steigt von $1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im unteren Nanodrahtbereich bis auf $4,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Bereich der Nanodrahtspitze an. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Abschätzung von Elektronenkonzentration mittels Transportmessungen an den n-dotierten Nanodrähten, die mit identischen Parametern gewachsen wurden (Abbildung 3.12).

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, dass die μ -Photolumineszenz an einzelnen dotierten Nanodrähten gut geeignet ist, um den Dotierstoffeinbau und die Dotierstoffverteilung in den Nanodrähten im Bereich höherer Dotierungen zu untersuchen. Die Gradienten der Ladungsträgerkonzentrationen können mit Hilfe optischer Messungen direkt abgebildet werden, ohne dass eine aufwändige Kontaktierung der Nanodrähte notwendig ist. Für die n-dotierten Nanodrähte konnte der quantitative Verlauf der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Dieser steht in einer guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen elektrischer Messungen.

4 Axiale Nanodraht–Dioden

Die Nanodraht–pn–Übergänge stellen die Grundstruktur für Nanodraht–basierte Lichtemitter und Nanodraht–basierte Solarzellen dar. In der vorliegenden Arbeit wurden, auf Basis erfolgreicher p– und n–Nanodrahtdotierung, axiale und radiale Nanodraht–pn–Dioden realisiert. In diesem Kapitel werden Wachstum sowie optische und photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht–pn–Übergängen vorgestellt.

4.1 Wachstum der axialen Nanodraht–pn–Dioden

Zum Wachstum axialer Nanodraht pn–Übergänge, wurden Template mit einer dünnen aufgedampften Goldschicht verwendet. Dies ermöglichte das Wachstum von Nanodrähten mit unterschiedlichen Durchmessern bei demselben Epitaxie–Run. Vor dem Wachstum wurde das Templat für 5 min bei 600 °C unter dem TBAs–Angebot von $\chi_{\text{TBAs}} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ im Reaktor ausgeheizt. Dabei bilden sich polydisperse Wachstumskeime aus, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Das Nanodrahtwachstum wurde durch das Einleiten von TMGa mit $\chi_{\text{TMGa}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ in den Reaktor initiiert und erfolgte im Zwei–Temperatur–Prozess (450 °C, 400 °C) [153]. Der schematische Aufbau von gewachsenen axialen pn–Übergängen ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Nach dem Wachstum vom nominell undotierten Nanodrahtfuß für 3 min bei 450 °C, wurde die Temperatur auf 400 °C reduziert. Dadurch wird das VS–Wachstum fast

4.1 Wachstum der axialen Nanodraht–pn–Dioden

vollständig unterdrückt und der nachfolgende Nanodraht wird ausschließlich im VLS-Mechanismus weitergewachsen. Das hüllenfreie Wachstum ist wichtig, damit beim Wachstum kein zusätzlicher radialer pn-Übergang entsteht. Anschließend wurde der p-dotierte Nanodrahtbereich für 20 min unter dem DEZn-Angebot von $\chi_{\text{DEZn}} = 5,72 \cdot 10^{-7}$ gewachsen. Dieses Zink-Angebot erzeugt im Nanodraht eine mittlere Löcherkonzentration von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Danach wurde der Dotierstoff-Precursor auf TESn mit $\chi_{\text{TESn}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ abrupt umgeschaltet und der n-dotierte Nanodrahtbereich wurde weitergewachsen. Auf Basis vorausgegangener Dotierungsversuche (siehe Kapitel 3.2) ist bekannt, dass dieses TESn-Angebot eine mittlere Elektronenkonzentration von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Nanodraht erzeugt. Die Berechnung der Materialangebote aus den Quellenparametern beim Wachstum axialer Nanodraht pn-Übergänge (Probe M4177) ist im Anhang unter A.1 detailliert beschrieben. Nach dem Wachstum wurde die Probe unter Arsen-Atmosphäre auf Zimmertemperatur abgekühlt.

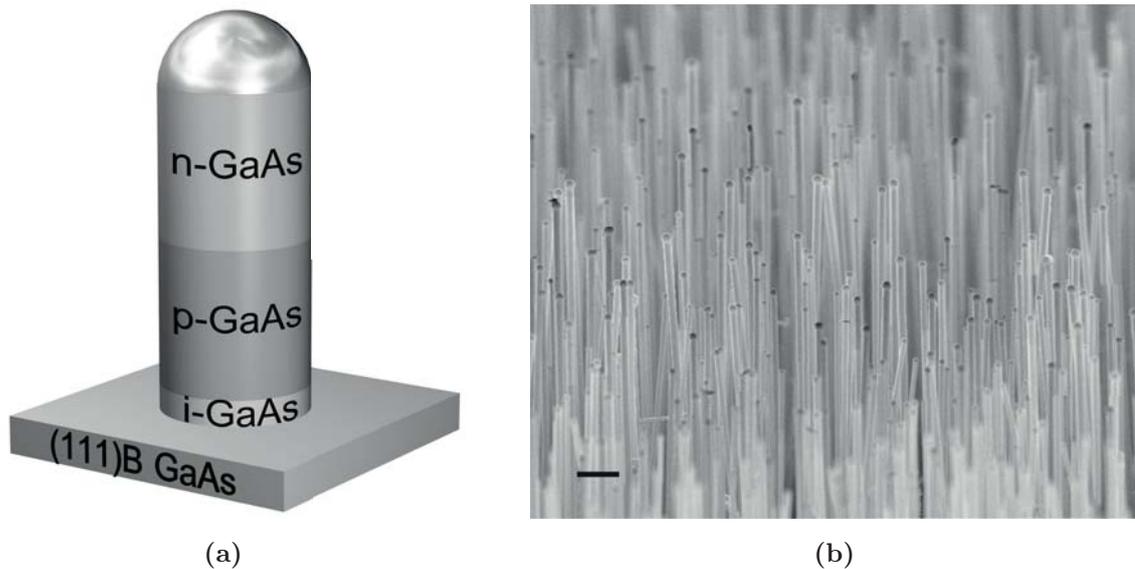


Abb. 4.1: a) Schematische Skizze von axialen Nanodraht–pn–Übergängen. b) REM-Aufnahme von axialen Nanodraht–pn–Übergängen, die aus einer ausgeheizten dünnen Goldschicht gewachsen wurden. Der Messbalken beträgt 1 μm .

4 Axiale Nanodraht–Dioden

Abbildung 4.1b zeigt eine REM–Aufnahme von den gewachsenen axialen pn–Übergängen (Probe M4177). Die insgesamt 50 min gewachsenen Nanodrähte haben eine Länge von ca. 20 μm und weisen unterschiedliche Durchmesser auf. In den durchgeführten Experimenten wurden auch n \rightarrow p–dotierte Nanodrähte hergestellt. Da in durchgeführten Experimenten kein nennenswerter Unterschied in strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften zwischen n \rightarrow p– und p \rightarrow n–dotierten Nanodrähten festgestellt werden konnte, werden hier ausschließlich p \rightarrow n–Nanodrähte behandelt.

Eine direkte Visualisierung des axialen Dotierstoffübergangs im Nanodraht wurde mit der Kelvin–Sonden–Kraft–Mikroskopie realisiert. Bei dieser Messtechnik wird der Potentialunterschied zwischen einer Raster–Kraft–Spitze und dem Nanodraht, die sogenannte Kelvin–Spannung, kontaktlos gemessen, wie in Abbildung 4.2a schematisch dargestellt. Die Kelvin–Spannung steht in direkter Relation zum Spannungsabfall über dem Nanodraht. Auf diese Weise können Dotierstoffübergänge in Nanodrähten visualisiert werden [5, 109].

Die Nanodrähte wurden mittels Elektronenstrahlithografie kontaktiert und zur Durchführung von Kelvin–Sonden–Messungen dem Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik (Prof. Bacher) bereitgestellt. In Abbildung 4.2b ist die Kelvin–Spannung an einem pn–dotierten Nanodraht mit einem Durchmesser von 100 nm dargestellt [152]. Während der Messung wurde der pn–Übergang mit -2 V in Sperrrichtung gepolt. Ein scharfer Kontrastunterschied zwischen den n– und p–dotierten Nanodrahtbereichen kann beobachtet werden, was einen erfolgreichen Dotierstoffwechsel und Ausbildung eines axialen pn–Übergangs im Nanodraht belegt. Aus dieser Messung wurde eine Ausdehnung der Raumladungszone von ca. 540 nm bei -2 V extrahiert [152].

In der Literatur wurde berichtet, dass ein Dotierstoffwechsel zu einer Änderung der Kristallstruktur in Nanodrähten führen kann [77, 90]. Aus diesem Grund wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen an axialen Nanodraht pn–Übergängen durchgeführt, um den Einfluss von DEZn und TESn auf die Nanodrahtkristallstruktur

4.1 Wachstum der axialen Nanodraht–pn–Dioden

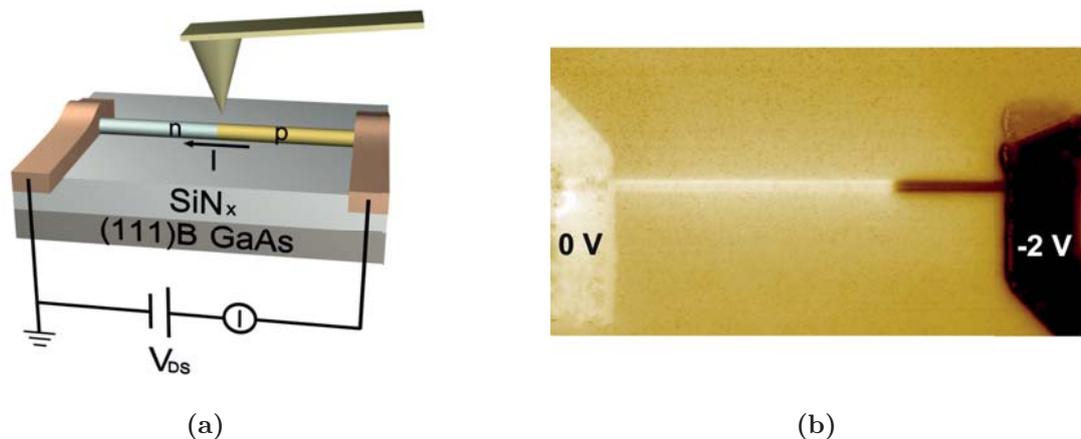


Abb. 4.2: a) Schematischer Messaufbau der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie. Der n-Kontakt wurde geerdet, während eine negative Vorspannung an den p-Kontakt angelegt wurde. b) Kelvin-Spannung. Die Farbskalierung entspricht 2,9 V [152].

zu analysieren. Für die TEM-Untersuchungen wurden die Nanodrähte mit einem Skalpell vom Substrat abgekratzt und im Isopropanol suspendiert. Diese Suspension wurde auf ein mit einem Kohlelochfilm beschichtetes TEM-Kupfernetzchen (Grid) aufgeträufelt und an der Luft getrocknet. Die vorbereiteten Grids wurden für die TEM-Analyse dem Institut für Experimentalphysik (Prof. Farle) bereitgestellt, wo sie an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (engl. **H**igh-**R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, HRTEM) Philips Tecnai F20 SuperTwin untersucht wurden.

In Abbildung 4.3 sind TEM-Aufnahmen von n- und p-dotierten Nanodrahtbereichen einer axialen Nanodraht pn-Diode dargestellt. Rechts neben den TEM-Übersichtsaufnahmen sind die HRTEM-Aufnahmen von den gestrichelten Bereichen gezeigt. Wie anhand der HRTEM-Aufnahmen in der Abbildung 4.3a festgestellt werden kann, haben Nanodrähte im Bereich neben dem Goldtropfen (n-Bereich) eine Zinkblende-Struktur mit einigen Stapelfehlern entlang der Länge. Im unteren Nanodrahtbereich (p-dotiert) haben Nanodrähte ebenfalls eine Zinkblende-Struktur. Ein fouriertransformiertes Bild von diesem Be-

4 Axiale Nanodraht–Dioden

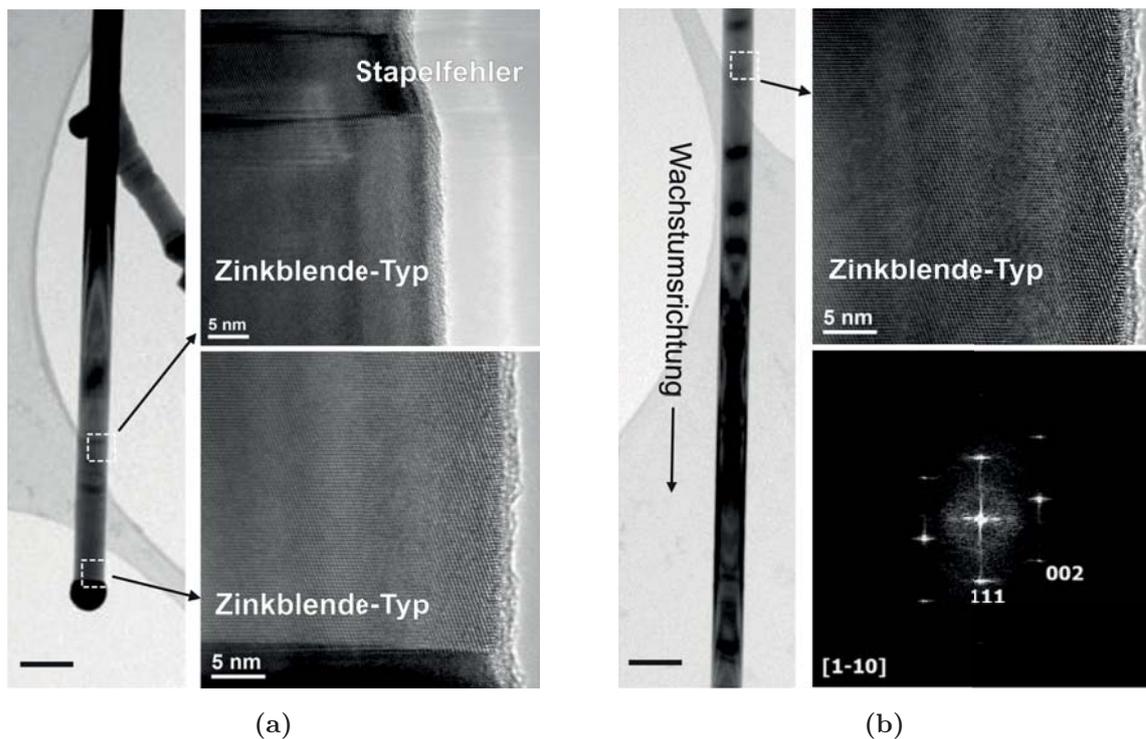


Abb. 4.3: TEM–Aufnahmen vom a) n–dotierten und b) p–dotierten Nanodrahtbereich einer Nanodraht pn–Diode [153]. Der schwarze Messbalken beträgt 200 nm.

reich identifiziert die $\langle 111 \rangle$ –Wachstumsrichtung (siehe Abbildung 4.3b). Nach einer sorgfältigen Analyse der Kristallstruktur entlang der gesamten Nanodrahtlänge bei mehreren Nanodrähten wurde keine Änderung der Kristallstruktur in Abhängigkeit vom Dotierstoff oder von der Nanodrahtlänge festgestellt. Die Tatsache, dass bei einem Dotierstoffwechsel keine strukturelle Änderung stattfindet, zeigt, dass die Aktivierungsbarriere ΔG für eine defektfreie Zinkblende–Nukleation bei verwendeten II/III– und IV/III–Verhältnissen niedriger ist als für eine Nukleation der Wurtzit–Abschnitte.

Die Anwesenheit der Dotierstoffe im Goldtropfen wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. **E**nergy **D**ispersive **X**–ray Spectroscopy, EDX) im TEM untersucht. Da die Konzentration der Dotierstoffe im Gold unterhalb der EDX–Detektionsgrenze von 1,5 Atomprozent lag, konnten sie mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

4.1 Wachstum der axialen Nanodraht–pn–Dioden

Für elektrische Messungen wurden Nanodrähte mittels der Elektronenstrahlolithographie kontaktiert. Abbildung 4.4a zeigt eine REM–Aufnahme von einer kontaktierten Nanodraht–Diode mit Mehrfachkontakten. Mit Hilfe dieser Kontaktstrukturen konnten sowohl einzelne Bahngebiete als auch der gesamte Nanodraht–pn–Übergang elektrisch charakterisiert werden. Pt/Ti/Pt/Au– und Pd/Ge/Au–Metallisierung wurde als ohmscher Kontakt für den p– bzw. n–dotierten Nanodrahtbereich verwendet.

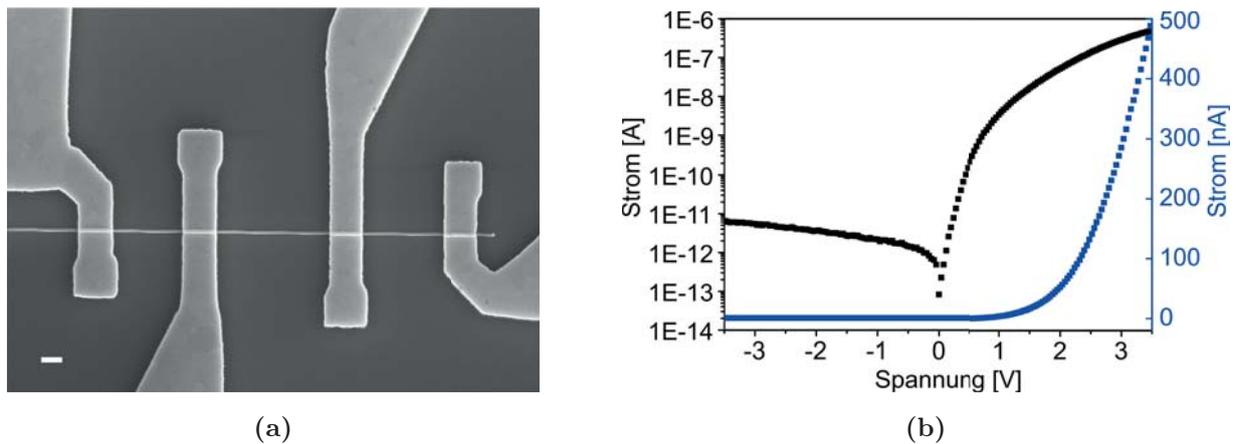


Abb. 4.4: a) REM–Aufnahme einer kontaktierten axialen Nanodraht–Diode mit Mehrfachkontakten. Der Messbalken beträgt 1 μm . b) Strom–Spannungskennlinie einer axialen Nanodrahtdiode mit einem Durchmesser von 100 nm.

In Abbildung 4.4b ist die Strom–Spannungskennlinie von einem axialen pn–Nanodraht mit einem Durchmesser von 100 nm im linearen und halblogarithmischen Maßstab dargestellt (Probe M4177). An der Kennlinie ist zu erkennen, dass die Nanodrahtdiode eine gute gleichrichtende Wirkung mit einem Gleichrichter Verhältnis von $2 \cdot 10^3$ bei ± 1 V unter den Messbedingungen zeigt. Der Sättigungssperrstrom einer Diode wird mittels folgender Formel berechnet:

$$I_0 = q \cdot A \cdot n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A \cdot L_n} + \frac{D_p}{N_D \cdot L_p} \right). \quad (4.1)$$

Hier ist A die Querfläche des pn–Übergangs, n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration, D_n , D_p Diffusionskoeffizienten und L_n , L_p Diffusionslängen der Minoritäten in p– und

4 Axiale Nanodraht–Dioden

n–Bahngebieten der Diode. Aufgrund der kleinen Querschnittsfläche des pn–Übergangs wurden bei axialen Nanodraht–Dioden sehr niedrige Sperrströme im Pikoampere–Bereich gemessen. Der gemessene Sperrstrom ist durch die Auflösung vom Messaufbau begrenzt. Wie in Referenz [159] gezeigt wird, lässt sich die Kennlinie einer axialen Nanodrahtdiode mittels der Dioden–Formel gut anfitzen. Der aus der Formel extrahierte intrinsische Sperrstrom liegt im niedrigen Femtoampere–Bereich.

Die vorgestellte Nanodrahtdiode hat eine Diffusionsspannung von 1,6 V und einen Idealtätsfaktor von 3,5 bei niedrigen Spannungen ($0,2\text{ V} < V < 0,5\text{ V}$). Der schlechte Idealtätsfaktor wird durch den hohen Serienwiderstand von $2 \cdot 10^6\ \Omega$ erklärt. Der hohe parasitäre Serienwiderstand kann mit Hilfe der Diodengleichung $I = I_0 \cdot \exp [q \cdot (V - R_S \cdot I) / \beta k T]$ berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein intrinsischer Idealtätsfaktor von 2,2. Dieser Wert deutet auf eine durch Defekte verursachte Rekombination von Minoritätsladungsträger in der kompensierten Zone des pn–Übergangs hin. Eine kompensierte Zone liegt bei VLS–Dotierstoffübergängen wegen des Memory–Effektes vor (siehe Kapitel 2.3.2).

Der hohe parasitäre Serienwiderstand entsteht bei GaAs–Nanodraht–Dioden mit Durchmessern unterhalb von 110 nm aufgrund der Oberflächenverarmung, wie in Referenz [156] im Detail erläutert wird. Eine weitere Ursache, die zu einem hohen Serienwiderstand maßgeblich beiträgt, stellt ein möglicherweise vorhandener kompensierter Bereich dar [110]. Die Anwesenheit der kompensierten Zone im Bereich des pn–Übergangs wird im nächsten Kapitel mit den optischen Methoden näher untersucht.

4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht–pn–Dioden

Zur Untersuchung optischer Eigenschaften von axialen Nanodraht–Dioden wurden zuerst kontaktlose μ –PL–Messungen durchgeführt [151]. Die Probenpräparation erfolgte wie in

4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden

Kapitel 3.1 beschrieben. Die μ -PL-Messungen erfolgten am optischen Messplatz des Fachgebiets Experimentalphysik (Prof. Lorke). Die Photolumineszenz-Spektren wurden bei 9 K unter einer Anregungsdichte von $8 \cdot 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$ aufgenommen. Abbildung 4.5a zeigt die μ -PL-Spektren, die an unterschiedlichen Positionen auf einem GaAs-pn-Nanodraht mit einem Durchmesser von 150 nm aufgenommen wurden. Die zugehörigen Positionen sind mit Nummern auf der REM-Aufnahme in Abbildung 4.5b gekennzeichnet. Die Position Null entspricht der Nanodraht-Spitze, der Nanodrahtfuß liegt bei $x \approx 25 \mu\text{m}$.

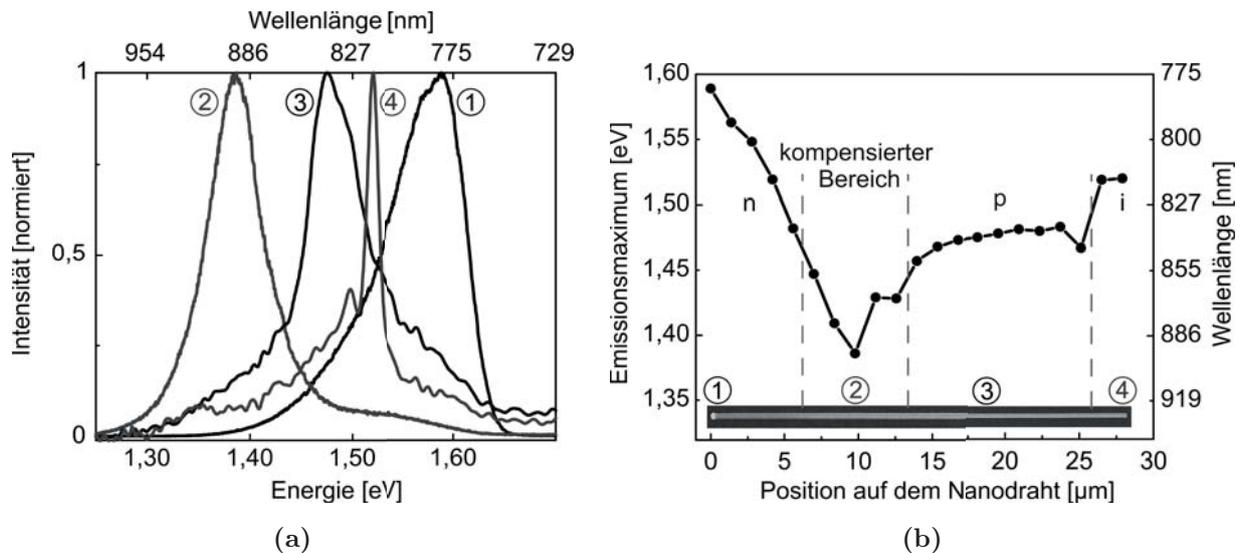


Abb. 4.5: a) μ -PL-Spektren an unterschiedlichen Positionen entlang eines pn-dotierten Nanodrahtes bei 9 K [151]. Die entsprechenden Positionen auf dem Nanodraht sind mit Nummern in Abbildung (b) markiert. b) Energie und Wellenlänge des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von der Position auf dem Nanodraht. Die eingefügte REM-Aufnahme zeigt den untersuchten Nanodraht.

Das Emissionsmaximum an unterschiedlichen Positionen am Nanodraht ist in Abbildung 4.5b aufgetragen. Vier unterschiedliche Bereiche können in diesem Diagramm identifiziert werden. Am intrinsischen Nanodrahtfuß (Position 4) wird die Emission bei 1,519 eV beobachtet (Spektrum 4 in Abbildung 4.5a). Wird der Laserspot zur p-dotierten Nanodrahtregion bewegt, so verschiebt sich das Emissionsmaximum in den Bereich von 1,47–1,49 eV

4 Axiale Nanodraht-Dioden

(Spektrum 3 in Abbildung 4.5a). Dieser Emissionsbereich ist typisch für p-dotierte GaAs-Nanodrähte mit einem gegradeten Dotierstoffprofil, wie im Kapitel 3.1 beschrieben. In der n-dotierten Nanodrahtregion neben dem Goldpartikel liegt die Emission im Bereich zwischen 1,48 eV und 1,58 eV, was im Einklang mit den Messungen an n-dotierten Nanodrähten steht (siehe Kapitel 3.2).

In der Region zwischen n- und p-dotierten Nanodrahtgebieten wird das Emissionsmaximum zwischen 1,38 eV und 1,48 eV beobachtet (Spektrum 2 in Abbildung 4.5a). Diese Emissionsenergien entsprechen weder p- noch n-dotierten Nanodrähten. Solche niederenergetische Emission wurde bei kompensierten GaAs-Schichten beobachtet [111, 112]. Deswegen wird Emission aus dieser Nanodrahtregion auf die Anwesenheit einer kompensierten Zone im Bereich des pn-Übergangs zurückgeführt. Wie in Kapitel 2.3.2 erklärt, kommt es zur Ausbildung einer solchen Zone bei einem Dotierstoffwechsel im VLS-Prozess. Nach dem abrupten Umschalten des Dotierstoff-Precursors von DEZn auf TESn ist wegen der Speicherfunktion etwas Zink im Goldtropfen vorhanden. Dieses Zink wird in den n-dotierten Nanodrahtbereich eingebaut, was zur Entstehung einer kompensierten Zone führt. Die PL-Ergebnisse können mit einem in kompensierten Halbleitern auftretenden Mechanismus interpretiert werden, der in [108] diskutiert wird. Die niederenergetische Emission wird auf Tunnel-unterstützte Übergänge zurückgeführt, die aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen zwischen den räumlich getrennten entarteten Donator- und Akzeptorniveaus stattfinden.

Zur Untersuchung von Elektrolumineszenz an einzelnen Nanodraht-pn-Dioden, wurden kontaktierte Nanodrähte auf einen Keramikträger aufgeklebt und gebondet. Die EL-Messungen wurden am optischem Messplatz des Fachgebiets Experimentalphysik (Prof. Lorke) durchgeführt. Zuerst wurde die Elektrolumineszenz einer einzelnen Nanodrahtdiode mit einem Durchmesser von 200 nm und einer diodentypischen Strom-Spannungscharakteristik bei Raumtemperatur im optischen Mikroskop beobachtet [152].

4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht–pn–Dioden

Die Nanodrahtdiode wurde in Vorwärtsrichtung gepolt, wie in Abbildung 4.6a schematisch gezeigt. In Abbildung 4.6b ist eine REM–Aufnahme vom untersuchten Nanodraht dargestellt. Der CCD–Detektor wurde für die Aufnahme im abbildenden Modus betrieben. Die Probe wurde mit einer Streulichtquelle von der Seite beleuchtet, damit die Konturen der untersuchten Struktur auf der Aufnahme sichtbar sind. Eine starke Elektrolumineszenz wird direkt am Nanodraht–pn–Übergang beobachtet, wie in Abbildung 4.6c für eine Vorspannung von 3 V gezeigt ist. Die Emissionsintensität erhöht sich mit der angelegten Spannung und weist eine Schwellspannung von 1,4 V auf. Die ausgeprägte Elektrolumineszenz belegt gute kristalline Qualität der hier hergestellten pn–Nanodrähte.

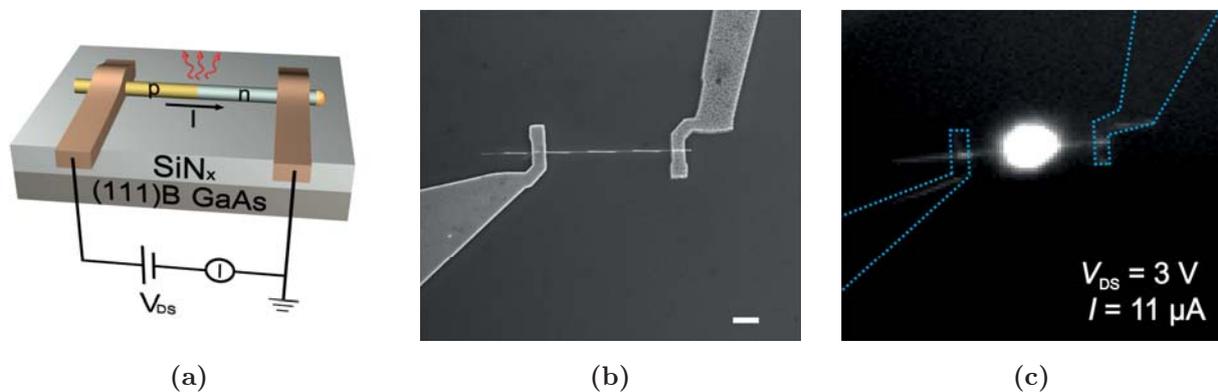


Abb. 4.6: a) Schematischer Versuchsaufbau für EL–Messungen. b) REM–Aufnahme des untersuchten Nanodrahts. Der Messbalken beträgt 3 μm . c) Optische Mikroskopaufnahme von der elektrolumineszierenden axialen Nanodraht–Diode, aufgenommen bei 300 K und einer positiven Vorspannung von 3 V [152]. Elektrische Kontakte sind in Blau gestrichelt eingezeichnet.

Anschließend wurde die gleiche Nanodraht–Struktur spektral untersucht. Die Nanodraht–Diode wurde mit verschiedenen Gleichströmen in Flussrichtung angeregt, während optische Emissionsspektren aufgenommen wurden. In Abbildung 4.7a sind die EL–Spektren für unterschiedliche Stromanregungen dargestellt, die bei 10 K aufgenommen wurden. Die Bandlücke von GaAs bei entsprechender Temperatur ist in der Abbildung angegeben. Für niedrige Ströme wird die maximale Emission bei 1,32 eV beobachtet.

4 Axiale Nanodraht–Dioden

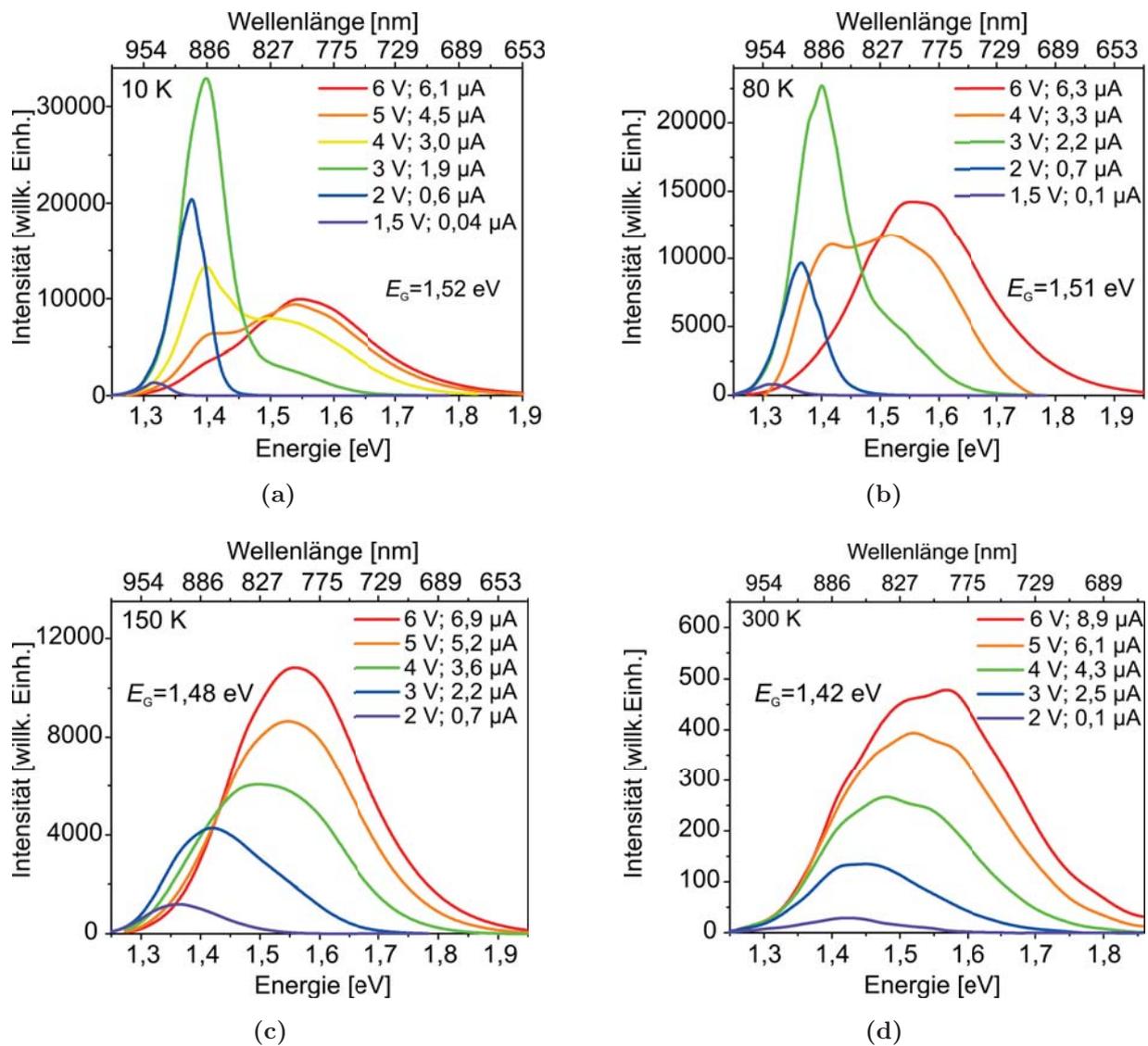


Abb. 4.7: EL-Spektren von einer einzelnen Nanodraht pn-Diode für unterschiedliche Anregungsströme, die bei a) 10 K, b) 80 K, c) 150 K und d) 300 K aufgenommen wurden [151]. Die Bandlücke von GaAs bei entsprechenden Temperaturen ist in den Abbildungen angegeben. Bei tiefen Temperaturen ist ein deutlicher Übergang zwischen zwei Emissionsmechanismen erkennbar.

4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden

Wird der Strom erhöht, verschiebt sich das Emissionsmaximum zu 1,4 eV. Die Emissionsintensität steigt bis zu einem Strom vom 1,85 μA .

Die beobachtete Emissionsenergie ist untypisch für exzitonische- und Tunnel-unterstützte Photonenemission an einem abrupten GaAs-pn-Übergang, die für diese Temperatur bei höheren Energien beobachtet wird [113]. Andererseits entspricht das Elektrolumineszenz-Signal der Emission von der kompensierten Zone des pn-Übergangs, die mittels Photolumineszenz beobachtet wurde. Aus diesem Grund wird die Elektrolumineszenz bei niedrigen Strömen auf Tunnel-unterstützte Übergänge zwischen den entarteten Donator- und Akzeptorniveaus zurückgeführt. Der strahlende Übergang durch die Tunnel-unterstützte Rekombination ist im schematischen Banddiagramm in Abbildung 4.8 abgebildet.

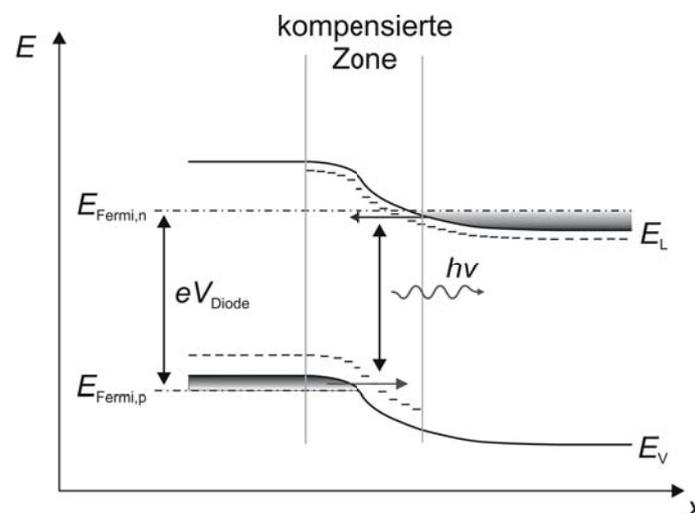


Abb. 4.8: Schematische Skizze des Banddiagramms einer axialen Nanodrahtdiode mit einer Vorspannung V_{Diode} in Vorwärtsrichtung. Der strahlende Tunnel-unterstützte Übergang in der kompensierten Zone ist mit dem Pfeil gekennzeichnet.

Die Zuordnung dieser Emission zur Tunnel-unterstützten Rekombination wird durch die Verschiebung des Emissionsmaximums zu höheren Energien bei steigenden Anregungsströmen unterstützt [114]. Solches Verhalten wird wegen Verschiebung von Quasi-Fermi-Niveaus relativ zueinander für Tunnel-unterstützte Emission erwartet. Die Verbiegung

4 Axiale Nanodraht–Dioden

der Bandstruktur eines pn–Übergangs wird bei hohen Strömen flacher. Das führt zu einer Verringerung der Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger und zum Einbruch Tunnel–unterstützter Photonenemission. Für höhere Stromanregungen schwächt sich dieser Rekombinationsmechanismus ab. Ab einem Strom von $4,5 \mu\text{A}$ wird das EL–Spektrum schließlich von der Band–Band–Rekombination dominiert. Letztere erreicht ihr Emissionsmaximum bei $1,52 \text{ eV}$, was der Bandlücke von GaAs für 10 K entspricht.

Ab einer angelegten Spannung von 3 V sind die EL–Spektren sehr breit und erstrecken sich auf der höherenergetischen Seite weit über die Bandlücke des Materials. In der Nanodraht–Diode findet somit auch Emission statt, deren Energie höher ist als die Bandlücke. Da $h\nu - E_G \gg k_B T$ ist, kann diese hochenergetische Emission nicht von der thermischen Verteilung (Boltzmann–Statistik) der Ladungsträgerenergien stammen. In Referenzen [108, 115, 116] wurde gezeigt, dass diese hochenergetische Emission in GaAs–pn–Dioden auf einen Dreiteilchen–Prozess die sogenannte Auger–Rekombination zurückzuführen ist. Bei diesem Prozess wird die Energie, die bei einer Elektron–Loch–Paar–Rekombination an einer Störstelle freigesetzt wurde, einem anderen Elektron übertragen. Dieses „heiße“ Elektron diffundiert in den p–dotierten Diodenbereich und rekombiniert dort mit einer Energie $h\nu \gg E_G$.

Für die Temperatur von 80 K wird das gleiche Emissionsverhalten mit einem deutlichen Übergang zwischen zwei Emissionsmechanismen beobachtet (siehe Abbildung 4.7b). Die Streuung der Ladungsträger an Phononen nimmt für höhere Temperaturen zu. Das reduziert die Tunnelwahrscheinlichkeit und macht eine Unterscheidung zwischen den beschriebenen Emissionsmechanismen schwieriger. Bei einer Temperatur von 150 K wird Tunnel–unterstützte Emission nur für niedrige Anregungsströme von $0,72 \mu\text{A}$ und $2,21 \mu\text{A}$ beobachtet (siehe Abbildung 4.7c). Für Raumtemperatur wird das gesamte Spektrum schon bei niedrigen Strömen von einer breiten Band–Band–Emission dominiert (siehe Abbildung 4.7d). Aufgrund der Auger–Rekombination verschiebt sich die höherenergetische Flanke des EL–Spektrums mit steigenden Anregungsströmen zu höheren Energien. Die niederenergetische Flanke bleibt dabei gesättigt.

4.2 Optische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden

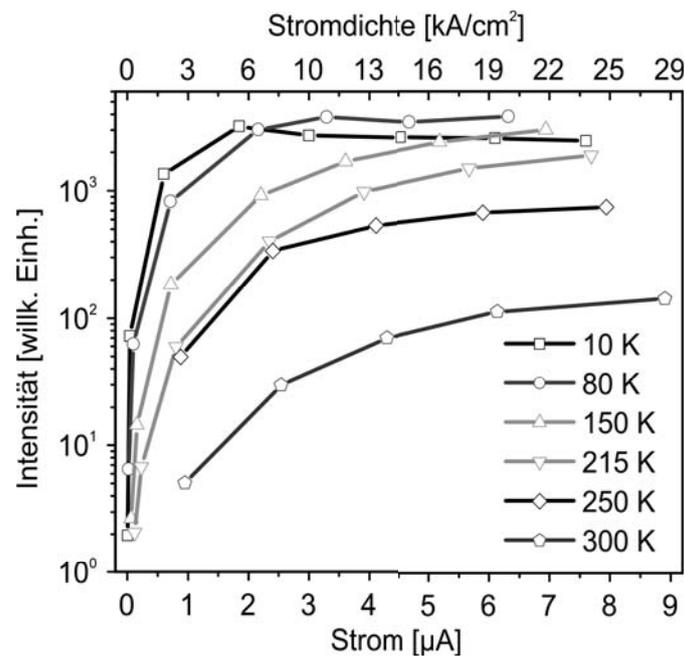


Abb. 4.9: Integrale Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Strom durch eine einzelne Nanodraht-pn-Diode für verschiedene Temperaturen [151]. Auf der oberen Achse ist die zugehörige Stromdichte aufgetragen.

In Abbildung 4.9 ist die integrale Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Strom für verschiedene Temperaturen halblogarithmisch aufgetragen. Für alle Temperaturen steigt die Gesamtintensität bei niedrigen Strömen exponentiell an bis sie bei höheren Strömen eine Sättigung erreicht. Dieses Verhalten ist für tiefe Temperaturen besonders ausgeprägt. Die Sättigung der Integralintensität bei höheren Anregungsströmen zeigt, dass Tunnelunterstützte Photonenemission ein effizienterer strahlender Prozess ist als die Band-Band-Emission. Bei hohen Anregungsströmen rekombiniert ein großer Teil der Ladungsträger an den Störstellen in der kompensierten Zone. Diese Rekombination erfolgt entweder strahlend über den Auger-Prozess oder nicht strahlend. Eine weitere Stromerhöhung trägt somit nicht zur Erhöhung der Elektrolumineszenz, sondern zur Erzeugung der Jouleschen Wärme bei. Zur Verbesserung der optoelektronischen Funktionalität der axialen Nanodraht-

4 Axiale Nanodraht–Dioden

Dioden sollte somit in Zukunft die Realisierung eines abrupten pn–Übergangs angestrebt werden.

4.3 Photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht–pn–Dioden

Neben einer möglichen Anwendung der Nanodrähte für Lichtemitter, ist vor allem deren Einsatz in der Photovoltaik interessant. Aus diesem Grund wurden photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodrahtdioden untersucht. Alle in diesem Kapitel vorgestellten photovoltaischen Messungen, wurden an einem einzelnen liegenden kontaktierten pn–Nanodraht mit einem Durchmesser von 200 nm durchgeführt.

Als erstes wurde eine zweidimensionale Photostromverteilung entlang des Nanodrahts vermessen. Der Versuchsaufbau einer zweidimensionalen Photostrommessung ist in Abbildung 4.10a schematisch dargestellt. Ein kontaktierter Nanodraht wurde mit einem auf $1,5\ \mu\text{m}$ fokussierten Laserstrahl ($\lambda = 532\ \text{nm}$) abgerastert, während der produzierte Photostrom aufgezeichnet wurde. Der Abstand des Messrasters betrug 100 nm. In Abbildung 4.10b ist eine zweidimensionale Photostromverteilung gezeigt, die einer REM–Aufnahme des untersuchten Nanodrahts überlagert ist. Ein Photostrom wird nur dann registriert, wenn der Nanodraht direkt an der Stelle des pn–Übergangs beleuchtet wird. Kein Photostrom wird hingegen in den Bahngebieten der Diode registriert. Das zeigt, dass eine Ladungsträger-trennung nur in der Nähe des pn–Übergangs stattfindet, während die Bahngebiete feldfrei sind. Außerdem deutet es darauf hin, dass die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger in der untersuchten Nanodraht–Struktur kurz sind. Ebenfalls wird kein Photostrom in der Nähe der Kontakte festgestellt, was von einem ohmschen Charakter der Metallkontakte zeugt. Dieses Verhalten wurde bei allen in dieser Studie untersuchten Nanodrahtdioden beobachtet.

4.3 Photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht–pn–Dioden

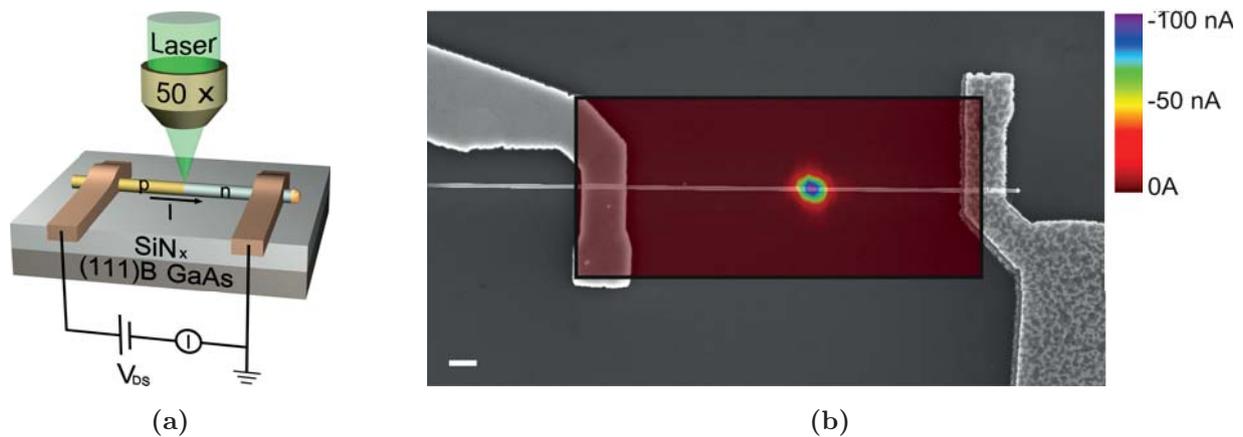


Abb. 4.10: a) Schematischer Versuchsaufbau für die ortsaufgelöste Photostrommessung.
 b) Zweidimensionale Photostromverteilung überlagert einer REM–Aufnahme der untersuchten axialen Nanodrahtdiode [152]. Der Messbalken beträgt $1\ \mu\text{m}$.

Anhand der ortsaufgelösten Photostrommessung wurde die Ausdehnung des photovoltaisch aktiven Bereiches von $1,7\ \mu\text{m}$ abgeschätzt. Dieser Absorptionsbereich setzt sich zusammen aus der Verarmungszone des pn–Übergangs, der kompensierten Zone und den Bereichen, die innerhalb einer Diffusionslänge vom pn–Übergang liegen. Aus der Ausdehnung des photovoltaisch aktiven Bereiches und dem Nanodrahtdurchmesser von $200\ \text{nm}$ ergibt sich eine aktive Absorptionsfläche von $1,7\ \mu\text{m} \times 200\ \text{nm}$. Diese Fläche wird für die nachfolgende Berechnung des photovoltaischen Wirkungsgrades verwendet.

Die extrinsische Quantenausbeute der hergestellten Nanodraht–Diode kann mit der Formel $QE = I / (q \cdot \phi)$ abgeschätzt werden. Dieser Parameter beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der gesammelten Elektronen und der Anzahl der auf den Nanodraht eingestrahnten Photonen. Hier stellt ϕ den absorbierten Photonenfluss, I den erzeugten Photostrom und q die Elementarladung dar. Der vom Nanodraht absorbierte Photonenfluss von $1,6 \cdot 10^{12}\ \text{s}^{-2}$ wurde mit der Formel $\phi = Q_{\text{Abs}} \cdot I_{\text{Opt}} \cdot \alpha \cdot \pi r_{\text{NW}}^2 \cdot d_{\text{Laser}} / h\nu$ abgeschätzt. Diese Formel wurde aus Referenz [117] entnommen und unter Berücksichtigung

4 Axiale Nanodraht–Dioden

des vom Nanodraht gestreuten Lichts modifiziert. Hier beträgt der Absorptionskoeffizient von GaAs bei 532 nm $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [118], der Radius des untersuchten Nanodrahts $r_{\text{NW}} = 100 \text{ nm}$, der Laserspotdurchmesser $d_{\text{Laser}} = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$ und die eingestrahelte Leistungsdichte $I_{\text{Opt}} = 152 \text{ Wcm}^{-2}$.

$Q_{\text{Abs}} = 0,8$ ist die Absorptionseffizienz, die mit Hilfe der Mie–Theorie [119] für einen unendlich ausgedehnten geraden Kreiszyylinder, nicht polarisiertes monochromatisches Licht ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und einen senkrechten Lichteinfall berechnet wurde [120]. Mehr Details über die Berechnung der Absorptionseffizienzen für Nanodrähte können Referenz [121] entnommen werden.

Der maximale Photostrom an der Position des pn–Übergangs beträgt 100 nA, woraus sich eine extrinsische Quantenausbeute von $QE = 50 \%$ ergibt. Strahlende und nicht strahlende Rekombinationen der Ladungsträger auf ihrem Weg zu den Metallkontakten begrenzen die Effizienz der Ladungsträgertrennung. Der andere Faktor, der die Ladungsträgertrennung in axialer Richtung verschlechtert, ist die Verarmungszone, die durch das „pinning“ des Fermi–Niveaus an der Nanodrahtoberfläche entsteht. Eine effizientere Ladungsträgertrennung kann durch Passivierung der Oberfläche erreicht werden. Eine dauerhafte Oberflächenpassivierung ist bei GaAs–Nanodrähten z. B. durch das Überwachsen mit einer Hülle aus einem Material mit größerer Bandlücke möglich, wie in Referenz [122] demonstriert wird.

Zur Analyse der photovoltaischen Umwandlungseffizienz wurden die hergestellten axialen Nanodraht–Dioden unter der Standardbeleuchtung charakterisiert. Hierfür wurden Messungen an einem Sonnensimulator der Firma Voss Electronic durchgeführt, der eine homogen verteilte AM1,5G–Beleuchtung mit einer Leistungsdichte von 100 mWcm^{-2} (1–Sonne) liefert. Die Probe wurde während der Messung nicht gekühlt. In Abbildung 4.11 sind die Dunkel– und die Hellkennlinie einer axialen Nanodrahtdiode unter 1–Sonne dargestellt.

Aus der Hellkennlinie kann der Kurzschlussstrom $I_{\text{SC}} = 88 \text{ pA}$, die Leerlaufspannung $V_{\text{OC}} = 0,56 \text{ V}$ und der Füllfaktor $FF = 69 \%$ ermittelt werden. Mit Hilfe der Formel

4.3 Photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden

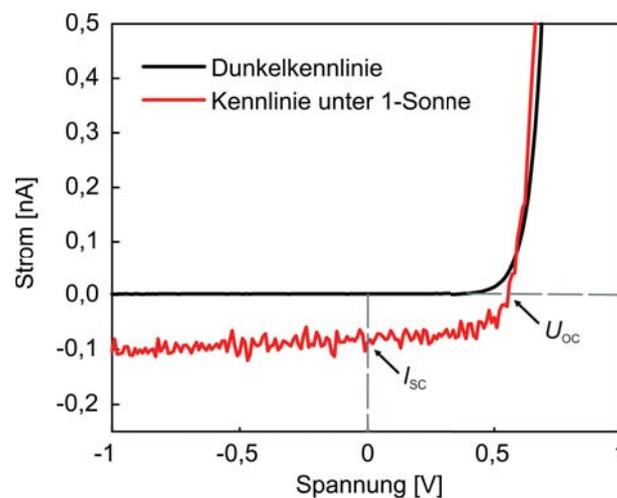


Abb. 4.11: Dunkelkennlinie und Hellkennlinie unter Standardbeleuchtung (1-Sonne, AM1,5G) von einer axialen Nanodraht pn-Diode [152]. Der Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung sind an der Hellkennlinie angezeigt.

$\eta = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF / P_{Opt}$ wurde ein effektiver photovoltaischer Wirkungsgrad der Nanodraht-pn-Diode von $\eta = 9\%$ für Standardbeleuchtung bestimmt. Die eingestrahelte Lichtleistung P_{Opt} wurde aus dem Produkt der Leistungsdichte und der ermittelten aktiven Absorptionsfläche der Nanodraht-Diode berechnet. Die aktive Absorptionsfläche wird häufig zur Abschätzung des effektiven Wirkungsgrades von einem einzelnen Nanodraht-Bauelement herangezogen [6, 23, 123–125]. Wird stattdessen die gesamte projizierte Nanodrahtfläche ($16 \mu\text{m} \times 200 \text{nm}$) für die Abschätzung verwendet, ergibt sich ein Wirkungsgrad von 1% . Dieser Wert stellt die unterste Effizienzgrenze der hergestellten Nanodraht-Dioden dar.

Eine mögliche Anwendung von Nanodrähten in der Konzentratoren-Photovoltaik macht ihr photovoltaisches Verhalten unter Beleuchtung hoher Intensität besonders interessant. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften wurden axiale Nanodraht-Dioden unter Laserbeleuchtung ($\lambda = 532 \text{nm}$) hoher Intensität analysiert. Der Laserspot am mikrooptischen Messaufbau wurde auf einen Durchmesser von $26,6 \mu\text{m}$ aufgeweitet, sodass der gesamte kontaktierte Nanodraht homogen ausgeleuchtet war.

4 Axiale Nanodraht–Dioden

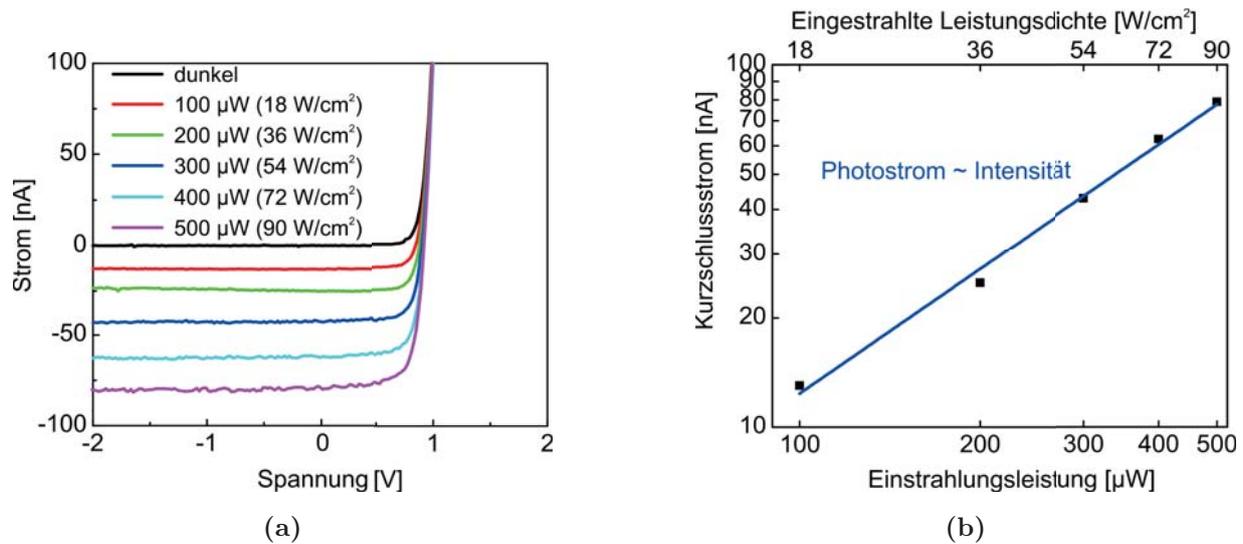


Abb. 4.12: a) Strom–Spannungskennlinien einer axialen Nanodraht–Diode für verschiedene Beleuchtungsintensitäten [152]. Die Messung wurde unter einer homogenen monochromatischen Beleuchtung ($\lambda = 532 \text{ nm}$) durchgeführt. b) Abhängigkeit des Photostroms von der Einstrahlungsleistung in doppellogarithmischer Auftragung. Auf der oberen Achse ist die eingestrahle Leistungsdichte aufgetragen.

In Abbildung 4.12a sind Strom–Spannungskennlinien einer axialen Nanodraht–Diode bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten dargestellt. Die höchste eingestrahle optische Leistungsdichte beträgt dabei 90 Wcm^{-2} , was mit einer 900–fachen solaren Konzentrationsrate vergleichbar ist. Der Photostrom steigt mit der Beleuchtungsintensität kontinuierlich an, wie es nach der Formel

$$I_{SC} = A_{NW} \cdot q \cdot (L_n + L_p) \cdot G \quad (4.2)$$

zu erwarten ist. Demnach ist der Photostrom direkt proportional zur Generationsrate der Ladungsträger G , die am Nanodraht–pn–Übergang durch Lichteinstrahlung entstehen. Die Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahlen Laserleistung ist in Abbildung 4.12b doppellogarithmisch aufgetragen. Es ist zu sehen, dass der Photostrom der eingestrahlen

4.3 Photovoltaische Eigenschaften von axialen Nanodraht-pn-Dioden

Leistung mit 0,24 A/W linear folgt. Das demonstriert, dass die Photoempfindlichkeit der Nanodraht-Diode selbst bei höchsten Beleuchtungsintensitäten durch keine parasitären Effekte degradiert wird.

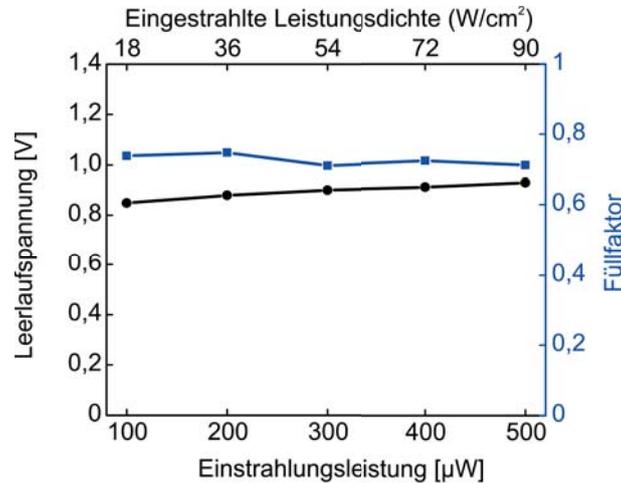


Abb. 4.13: Abhängigkeit der Leerlaufspannung (linke Achse) und des Füllfaktors (rechte Achse) von der Einstrahlungsleistung [152]. Auf der oberen Achse ist die eingestrahelte Leistungsdichte aufgetragen.

Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor bei unterschiedlichen Einstrahlungsleistungen sind in Abbildung 4.13 aufgetragen. Die Leerlaufspannung von 0,85 V bleibt im gesamten untersuchten Leistungsbereich ungefähr konstant und stellt somit die maximal erreichbare Photospannung dar. Dieser Wert ist höher als die Leerlaufspannung $V_{OC} = 0,56 \text{ V}$, die unter der Standardbeleuchtung gemessen wurde. Innerhalb des untersuchten Leistungsbereichs wurde somit eine Sättigung der Leerlaufspannung erreicht. Der hier erreichte Wert von 0,85 V ist jedoch niedriger als die Bandlücke von GaAs bei Zimmertemperatur (1,4 eV). Die Leerlaufspannung an einem pn-Übergang unter Beleuchtung wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$V_{OC} = \frac{\beta k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right). \quad (4.3)$$



4 Axiale Nanodraht–Dioden

Da der Sättigungsstrom I_0 von der Rekombination im pn–Übergang abhängt (siehe Formel 4.1), ist die Leerlaufspannung ein Maß für die Rekombination der Minoritätsladungsträger im Nanodraht. In der theoretischen Arbeit [126] wurde demonstriert, dass die Leerlaufspannung der Nanodraht–Dioden stark von der Defektdichte an der Nanodrahtoberfläche abhängt. Eine Reduzierung der Oberflächendefekte sollte deswegen zur Steigerung der Leerlaufspannung und damit zur Verbesserung der photovoltaischen Funktion von Nanodraht–Dioden führen.

Der Füllfaktor von ca. 72 % bleibt im gesamten untersuchten Leistungsbereich ebenfalls konstant. Die Unabhängigkeit der Leerlaufspannung und des Füllfaktors von der Beleuchtungsintensität im Bereich hoher optischer Konzentration ist eine wichtige Eigenschaft, die insbesondere bei einer möglichen Anwendung der Nanodrähte in der Konzentration–Photovoltaik von Vorteil ist.

5 Radiale Nanodraht–Dioden

Für eine Anwendung der Nanodrähte in der Photovoltaik sind Kern–Hülle–Strukturen vom besonderen Interesse. Wie in Kapitel 1.1 gezeigt, bildet ein radialer Nanodraht–pn–Übergang die Grundlage für verschiedene Solarzellen–Konzepte. In diesem Kapitel werden das Wachstum und die Eigenschaften von Kern–Hülle–Nanodrahtstrukturen vorgestellt. Zuerst wird das Wachstum von p–dotierten GaAs–Nanodraht–Hüllen behandelt. Die Dotierungshöhe sowie Dotierstoffverteilung werden mit elektrischen Methoden untersucht. Danach werden das Wachstum und die Charakterisierung von InGaP–Hüllen beschrieben. Anschließend werden die Herstellung sowie optische und photovoltaische Eigenschaften von n–GaAs/InGaP/p–GaAs Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Dioden vorgestellt.

5.1 Wachstum und Charakterisierung von p–GaAs– und InGaP–Nanodraht–Hüllen

Als erstes wurde das Umhüllen von GaAs–Nanodrähten mit einem p–dotierten GaAs–Mantel untersucht. Für das Wachstum von umhüllten Nanodrähten kamen Wachstumstemplate aus kolloidalen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm zum Einsatz. Das Wachstum vom undotierten Nanodrahtkern erfolgte in einem Zwei–Temperatur–Prozess (450 °C, 400 °C), wie in Kapitel 3 beschrieben. Anschließend wurde in der Wachstumspause die Temperatur unter Arsen–Stabilisierung auf 650 °C erhöht. Das Wachstum des

5 Radiale Nanodraht–Dioden

p-dotierten GaAs–Mantels wurde durch das Einleiten von TMGa mit $\chi_{\text{TMGa}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ in den Reaktor initiiert. Das TBAs–Angebot wurde auf $\chi_{\text{TBAs}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ erhöht, was einem V/III–Verhältnis von 8 entspricht. Durch das höhere V/III–Verhältnis und die erhöhte Temperatur wird das VS–Wachstum gefördert. Für eine p–Dotierung wurde zusätzlich CBr_4 mit $\chi_{\text{CBr}_4} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ angeboten. Der schematische Aufbau von gewachsenen Kern–Hülle–Strukturen ist in Abbildung 5.1a dargestellt. Abbildung 5.1b zeigt eine REM–Aufnahme von gewachsenen Nanodrähten (Probe M4240).

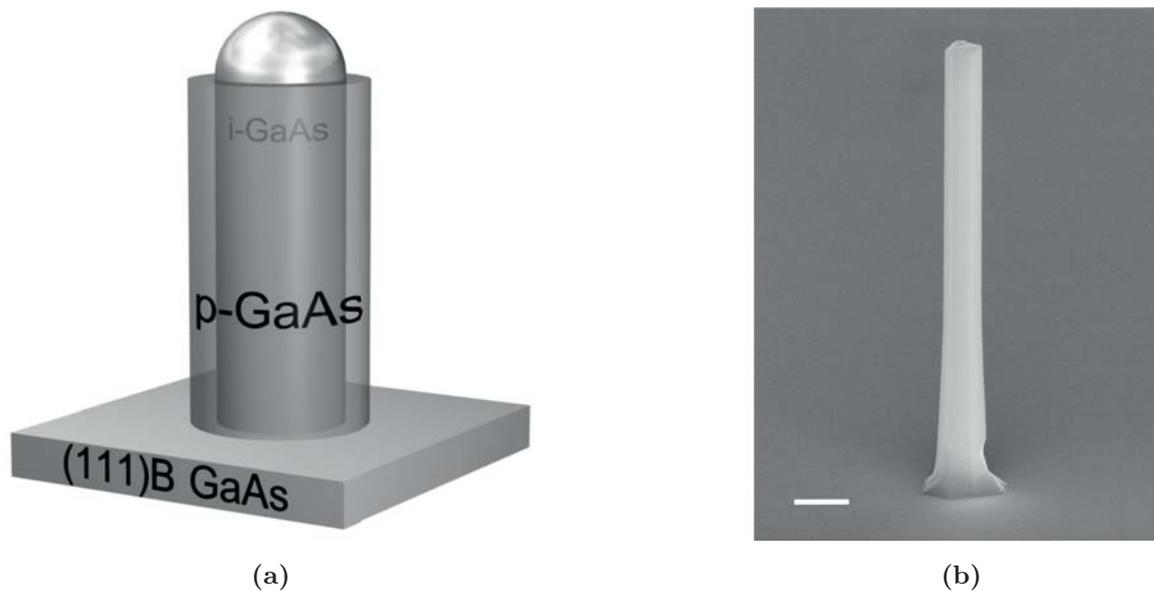
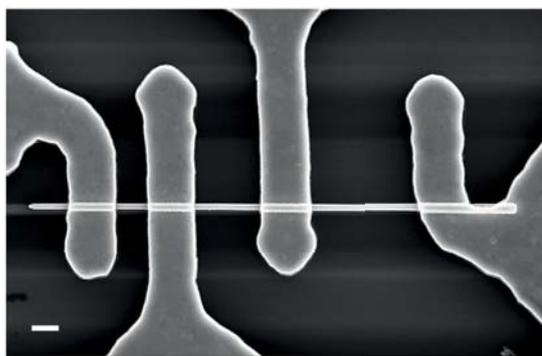


Abb. 5.1: a) Schematische Skizze von einem GaAs/p–GaAs–Kern–Hülle–Nanodraht.
b) REM–Aufnahme von einem GaAs–Nanodraht, der mit einer mittels CBr_4 p–dotierten GaAs–Hülle umwachsen wurde. Der Messbalken beträgt $1 \mu\text{m}$.

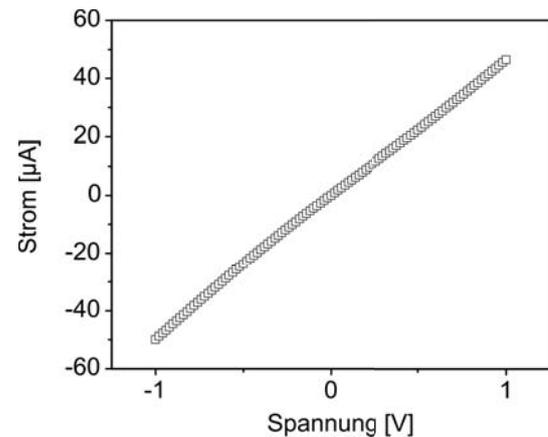
In der Abbildung ist erkennbar, dass eine Nanodraht–Hülle mit einer Dicke von ca. 290 nm erfolgreich gewachsen ist. Die Hüllendicke ist nicht durchgehend homogen und nimmt im unteren Nanodrahtbereich etwas zu. Dieser Tapering–Effekt wird, wie in Kapitel 2.3.3 erklärt, darauf zurückgeführt, dass neben einem Materialfluss aus der Gasphase auch eine thermisch aktivierte Materialzufuhr von der Substratoberfläche existiert. Ab einer Nanodrahtlänge, die größer ist als die Oberflächendiffusionslänge der Gallium–Atome, kommt dieser Effekt nicht mehr zum Tragen und die Nanodraht–Hülle wächst homogen.

5.1 Wachstum und Charakterisierung von p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen

Der Dotierungseffekt von CBr_4 wurde mittels elektrischer Messungen untersucht. Die Nanodrähte wurden auf ein semi-isolierendes Trägersubstrat deponiert und mit optischer Lithographie kontaktiert. Als Kontakte wurden TLM-Strukturen verwendet, wie in Abbildung 5.2a gezeigt ist. Die für Kontakte eingesetzte Pt/Ti/Pt/Au-Metallisierung wurde zum Erreichen des ohmschen Charakters für 30 s bei 360°C getempert.



(a)



(b)

Abb. 5.2: a) REM-Aufnahme eines kontaktierten GaAs/p-GaAs-Kern-Hülle-Nanodrahts. Der Messbalken beträgt $1\ \mu\text{m}$. b) Strom-Spannungskennlinie von einem GaAs/p-GaAs-Kern-Hülle-Nanodraht.

Abbildung 5.2b zeigt eine Strom-Spannungskennlinie von einem GaAs/p-GaAs-Kern-Hülle-Nanodraht. Im Vergleich zu undotierten Nanodrähten, bei denen Ströme im niedrigen Pikoampere-Bereich fließen (siehe Abbildung 3.3a), werden bei den GaAs/p-GaAs-Kern-Hülle-Nanodrähten Ströme im Mikroampere-Bereich festgestellt. Eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um sechs Potenzen wird durch Auftreten elektrischer Leitfähigkeit in der p-dotierten Nanodraht-Hülle erklärt. Der lineare Kennlinienverlauf deutet auf einen ohmschen Charakter der Metallkontakte hin und liefert ebenfalls ein Indiz für erfolgreiche Dotierung der Nanodraht-Hüllen. Die Löcherleitung in den Nanodraht-Hüllen

5 Radiale Nanodraht–Dioden

wurde mittels Messungen von Transferkennlinien an den Nanodraht MISFET–Strukturen nachgewiesen [146]. Dieses Ergebnis zusammen mit Erhöhung der Leitfähigkeit liefert einen eindeutigen Beweis der erfolgreichen p–Dotierung von GaAs–Nanodraht–Hüllen mit Kohlenstoff.

Der Einsatz von TLM–Strukturen erlaubt eine Analyse der Hüllenleitfähigkeit an unterschiedlichen Positionen am Nanodraht. Mit Hilfe des Beweglichkeits–Konzentrations–Modells unter Berücksichtigung der Verarmung im Bereich des Nanodrahtkerns kann daraus die Löcherkonzentration in der Nanodraht–Hülle bestimmt werden. Durch Messungen an mehreren Nanodrähten wurde so die axiale Verteilung der Löcherkonzentration entlang der Nanodrahtlänge ermittelt [146].

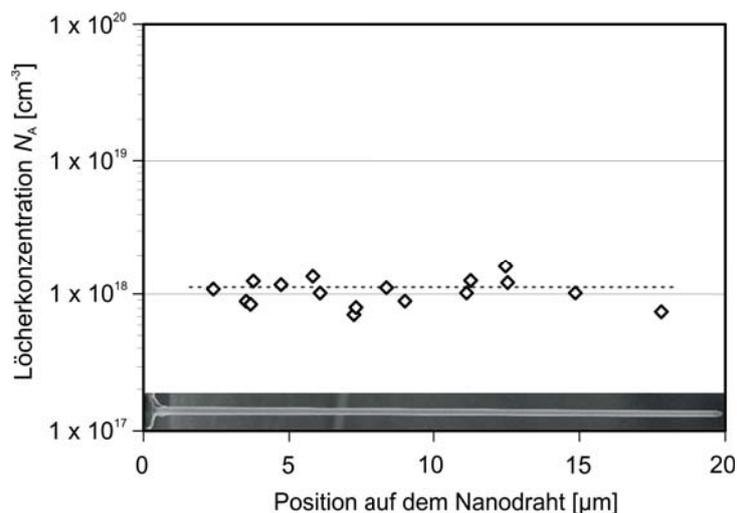


Abb. 5.3: Löcherkonzentration in der p–GaAs–Nanodraht–Hülle entlang der Position am Nanodraht [146]. Position null entspricht dem Nanodrahtfuß. Die eingefügte REM–Aufnahme zeigt einen typischen untersuchten Nanodraht.

In Abbildung 5.3 ist die Löcherkonzentration in Abhängigkeit der Nanodrahtlänge aufgetragen. Die Konzentrationswerte zeigen eine geringe Streuung mit einem Mittelwert von $N_A = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der Konzentrationsmittelwert ist im Diagramm mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet und bleibt entlang der Nanodrahtlänge konstant. Der

5.1 Wachstum und Charakterisierung von p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen

Kohlenstoffeinbau erfolgt somit im VS-Modus homogen entlang der gesamten Länge der Nanodraht-Hülle.

Neben dem homoepitaktischen Hüllenwachstum ist auch heteroepitaktisches Wachstum von Nanodraht-Hüllen interessant. Eine Hetero-Nanodraht-Hülle bietet in Bezug auf den Einsatz der Nanodrähte in der Photovoltaik mehrere Vorteile. Die Oberfläche des Nanodraht-Kerns kann durch eine Hülle aus einem Material mit größerer Bandlücke als im Kern passiviert werden. Die Passivierung durch eine Nanodraht-Hülle erzeugt eine wesentliche Erhöhung der Minoritäten-Lebensdauer und verbessert die optoelektronische Funktion der Nanodrähte [122, 127–130]. Darüber hinaus kann eine heteroepitaktische Nanodraht-Hülle als Ätzstopp für weitere Hüllen eingesetzt werden. Diese Eigenschaft wird insbesondere bei der Herstellung von radialen Nanodraht-Dioden wichtig. Wird eine einzelne liegende radiale Nanodraht-Diode kontaktiert, so muss ein Teil des Nanodraht-Kerns zur Kontaktierung nasschemisch freigelegt werden. Ein stabiler reproduzierbarer Ätzprozess kann einfacher durch den Einsatz von Ätzstopps erreicht werden, wie im nächsten Kapitel demonstriert wird.

Da es sich beim Hüllenwachstum um das konventionelle VS-Schichtwachstum handelt, ist die Gitterfehlpassung zwischen der Nanodraht-Hülle und dem Nanodraht-Kern kritischer als beim Wachstum axialer Nanodrähte. Im Vergleich zur planaren Schichtepitaxie besteht hier jedoch mehr Spielraum in Bezug auf den Gitterkonstantenunterschied, weil die Nanodrahtoberfläche viel kleiner als bei einer großflächigen Schicht ist. Bei einem Nanodraht-Kern aus GaAs können solche ternären Halbleiter mit einer größeren Bandlücke, wie zum Beispiel InGaP und AlGaAs als Hüllenmaterial verwendet werden. Da InGaP selektiv zu GaAs nasschemisch geätzt werden kann, wurde dieses Material für die Nanodraht-Hülle ausgewählt.

Die InGaP-Nanodraht-Hüllen wurden auf einem nominell undotierten GaAs-Nanodraht-Kern gewachsen. Für das Wachstum vom Nanodraht-Kern wurde der Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) verwendet. Danach wurde in der Wachstumspause die Reaktor-

5 Radiale Nanodraht–Dioden

temperatur unter Arsen–Stabilisierung auf $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Zum Abscheiden der InGaP–Hülle wurden bei dieser Temperatur der Gruppe–V–Precursor auf TBP mit einem Angebot von $\chi_{\text{TBP}} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ abrupt umgeschaltet und TMIIn ($\chi_{\text{TMIIn}} = 3,69 \cdot 10^{-5}$) mit TMGa ($\chi_{\text{TMGa}} = 6,28 \cdot 10^{-5}$) in den Reaktor eingeleitet. Nach dem Wachstum der Nanodraht–Hülle wurde die Probe unter Phosphor–Stabilisierung auf Raumtemperatur abgekühlt. Abbildung 5.4a zeigt einen schematischen Aufbau vom gewachsenen GaAs/InGaP–Kern–Hülle–Nanodraht.

Zum Verifizieren, ob das Wachstum von InGaP–Hüllen erfolgreich funktioniert hat, wurden die gewachsenen Nanodrähte auf ein mit einem Kohlelochfilm beschichtetes TEM–Grid deponiert und im TEM untersucht [131]. Abbildung 5.4b zeigt eine Raster–TEM–Aufnahme, die mit einem Weitwinkel Dunkelfeld–Detektor gemacht wurde (Probe M4243). Anhand der Aufnahme kann festgestellt werden, dass der Nanodraht–Kern homogen mit einer Hülle umwachsen wurde. Der vom Weitwinkel–Detektor abgebildete Kontrast hängt von der Ordnungszahl der vorliegenden Elemente ab und ist somit materialabhängig. Es ist zu erkennen, dass der Nanodraht–Kern heller als die Hülle erscheint, was auf einen Materialunterschied in diesen Bereichen hindeutet.

Einen eindeutigen Nachweis für das erfolgreiche Wachstum der InGaP–Hülle liefert die EDX–Linienmessung quer über einen GaAs/InGaP–Kern–Hülle–Nanodraht. Der Verlauf der Linienmessung ist in Abbildung 5.4b durch die gestrichelte Linie dargestellt. Die EDX–Spektren in Abbildung 5.4c zeigen, dass der Indium– und Phosphorgehalt im Bereich der Nanodraht–Hülle ihr Maximum erreichen. Dagegen erreichen der Gallium– und Arsengehalt ihr Maximum im Bereich des Nanodrahtkerns. Diese Kompositionsverteilung wird für einen GaAs/InGaP–Kern–Hülle–Nanodraht erwartet und zeugt von einem erfolgreichen Wachstum einer ternären InGaP–Hülle. Anhand der EDX–Messung wurde eine Dicke der InGaP–Hülle von ca. 70 nm ermittelt.

Die Gitterkonstante von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ hängt vom Indium–Gehalt x in diesem Mischhalbleiter ab. Zur Kalibrierung des Indium–Gehalts in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ Nanodraht–Hülle wurde eine

5.1 Wachstum und Charakterisierung von p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen

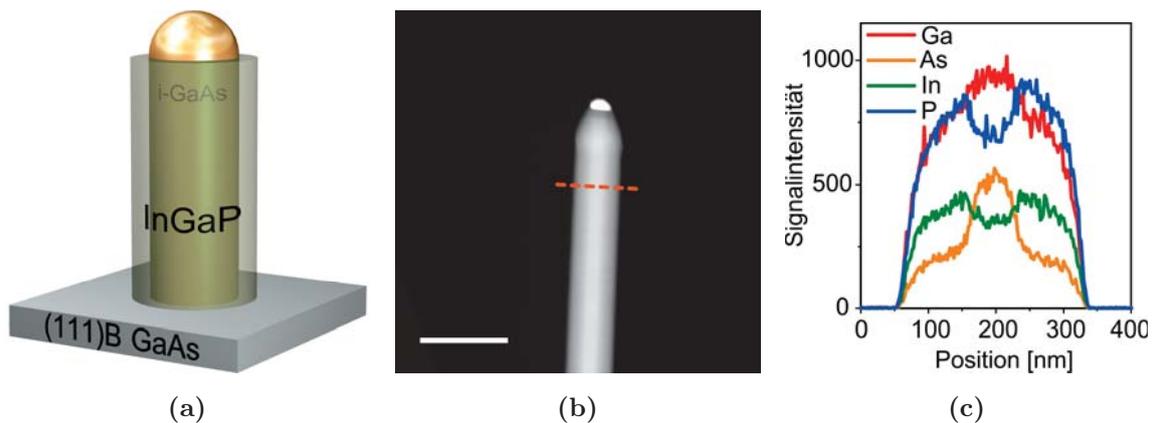


Abb. 5.4: a) Schematische Skizze von einem GaAs/InGaP-Kern-Hülle-Nanodraht b) Raster-TEM-Aufnahme eines GaAs/InGaP-Kern-Hülle-Nanodrahts, aufgenommen mit einem Weitwinkel Dunkelfeld-Detektor. Der Messbalken beträgt 500 nm. c) EDX-Linienmessung quer über einen GaAs/InGaP-Kern-Hülle-Nanodraht. Der Verlauf der Linienmessung ist in Abbildung b) gestrichelt eingezeichnet.

Wachstumsreihe mit unterschiedlichen TMIn-Angeboten durchgeführt. Angebote anderer Precursoren wurden dabei gleich gehalten. Die Komposition der gewachsenen Nanodraht-Hüllen wurde danach mittels EDX-Analyse im TEM ermittelt [131]. In Abbildung 5.5 ist der erreichte Indium-Gehalt in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -Nanodraht-Hülle in Abhängigkeit vom eingestellten Indium-Angebot χ_{TMIn} (obere Achse) und dem Anteil von TMIn im gesamten Gruppe-III-Angebot (untere Achse) aufgetragen. Dem Diagramm kann entnommen werden, dass sich der Indium-Gehalt in der Nanodraht-Hülle linear mit dem TMIn-Angebot erhöht. Die zum Nanodraht-Kern gitterangepasste Hüllenkomposition von $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ wird erreicht, wenn das Indium-Angebot ($\chi_{\text{TMIn}} = 6,52 \cdot 10^{-5}$) ungefähr gleich dem Gallium-Angebot ($\chi_{\text{TMGa}} = 6,28 \cdot 10^{-5}$) ist.

Die Morphologie von GaAs/InGaP-Kern-Hülle-Nanodrähten hängt stark von der Gitterfehlpassung zwischen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -Hülle und dem GaAs-Kern ab. Abbildung 5.6 zeigt

5 Radiale Nanodraht-Dioden

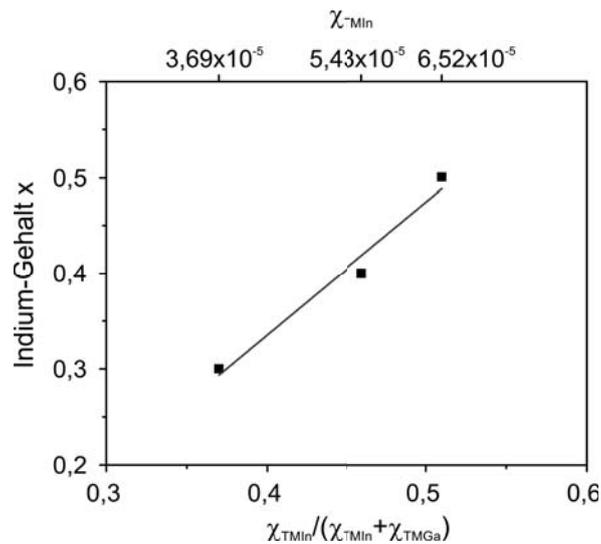


Abb. 5.5: Indium-Gehalt in der $In_xGa_{1-x}P$ -Nanodraht-Hülle in Abhängigkeit vom Indium-Angebot (obere Achse) und dem Anteil von TMIn im gesamten Gruppe-III-Angebot (untere Achse).

die REM-Aufnahmen von GaAs/ $In_xGa_{1-x}P$ -Kern-Hülle-Nanodrähten mit unterschiedlichen Kompositionen der Nanodraht-Hülle. Bei einer Hüllkomposition von $In_{0,3}Ga_{0,7}P$ (Probe M4243) wächst nur ein kleiner Teil der Nanodrähte senkrecht und defektfrei auf dem Substrat. Die meisten Nanodrähte knicken jedoch beim Wachstum ab und weisen Inhomogenitäten in der Nanodraht-Hülle auf, wie in Abbildung 5.6a gezeigt. Dieses Verhalten wird auf die Gitterverspannung in $In_{0,3}Ga_{0,7}P$ -Hüllen zurückgeführt. Diese fördert die Entstehung von strukturellen Defekten beim Umwachsen der Nanodraht-Kerne. Bei einer Hüllkomposition von $In_{0,4}Ga_{0,6}P$ (siehe Abbildung 5.6b) wird das defektfreie senkrechte Wachstum bei ungefähr der Hälfte der Nanodrähte beobachtet (Probe M4259). Wird die Nanodraht-Hülle gitterangepasst mit einer Komposition von $In_{0,5}Ga_{0,5}P$ gewachsen (Probe M4260), so stehen alle Nanodrähte senkrecht auf dem Substrat und weisen keine morphologischen Defekte auf (siehe Abbildung 5.6c).

Zur Überprüfung des Passivierungseffektes von InGaP Nanodraht-Hüllen auf den Nanodraht-Kern wurden an den Kern-Hülle-Nanodrähten Messungen der Ladungsträger-Le-

5.1 Wachstum und Charakterisierung von p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen

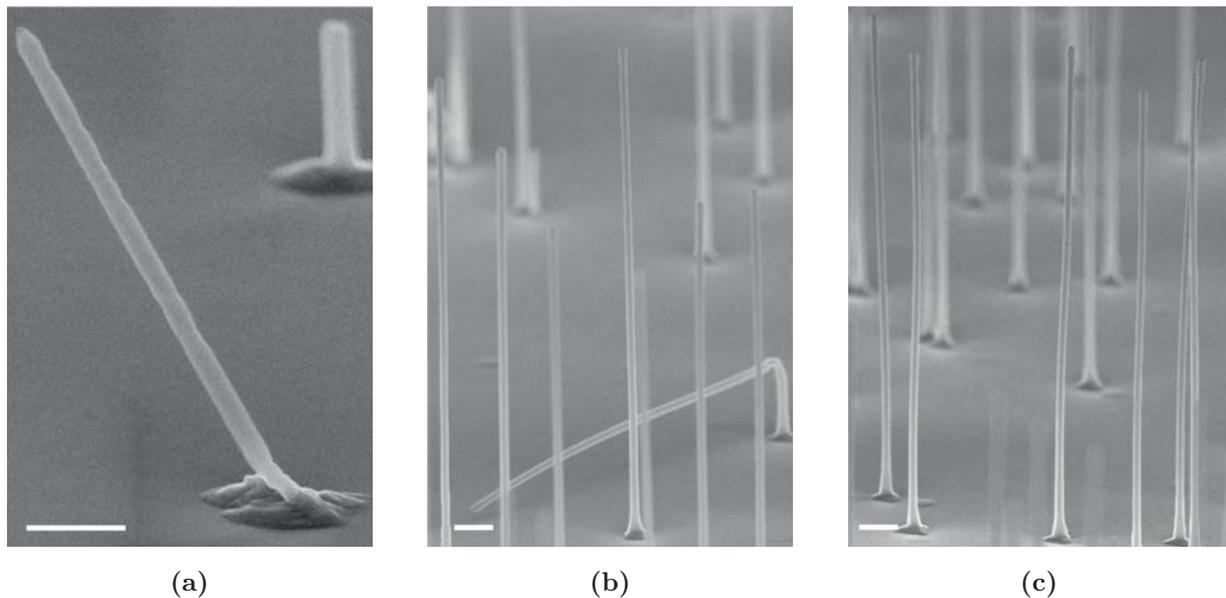


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen von GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -Kern-Hülle-Nanodrähten mit verschiedenen Kompositionen der Hülle: a) $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$, b) $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{P}$, c) $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$. Der Messbalken beträgt $1\ \mu\text{m}$.

Lebensdauer mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt [132]. Dazu wurden die Nanodrähte auf ein Si-Substrat deponiert und zur Durchführung von Lebensdauer-Messungen dem Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik bereitgestellt. Die Lebensdauer-Messungen wurden bei 7 K und nur an den Nanodrähten durchgeführt, die keine sichtbaren morphologischen Defekte aufwiesen. Zur optischen Anregung wurde ein gepulster blauer Laser mit einer Wellenlänge von 400 nm, einer Pulsdauer von 100 fs und einer Pulswiederholrate von 76 MHz verwendet. Die optische Leistungsdichte betrug $3 \cdot 10^3\ \text{Wcm}^{-2}$.

Abbildung 5.7 zeigt den Zerfallsverlauf der Photolumineszenz aus einem nominell undotierten nicht umhüllten GaAs-Nanodraht (Probe M4369), sowie einem mit $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ und $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ umhüllten GaAs-Nanodraht (Probe M4243 bzw. M4260). Der Durchmesser des GaAs-Nanodraht-Kerns beträgt bei allen Proben 100 nm.

5 Radiale Nanodraht–Dioden

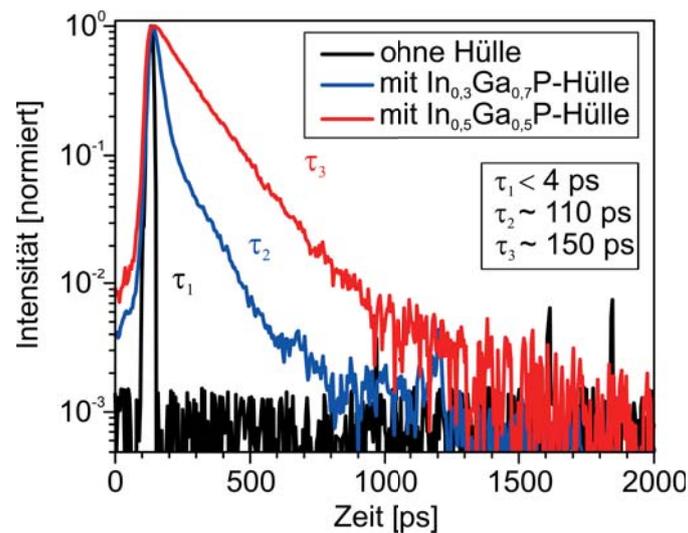


Abb. 5.7: Zerfallsverlauf der Photolumineszenz aus einem nominell undotierten nicht umhüllten a), sowie einem mit $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ b) und $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ c) umhüllten GaAs–Nanodraht, gemessen bei 7 K [132].

Aus den Zerfallsverläufen wurde die Ladungsträger–Lebensdauer im nominell undotierten GaAs–Nanodraht–Kern von 110 ps und 150 ps beim Umhüllen mit einer $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ – bzw. $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ –Hülle ermittelt. Die Ladungsträger–Lebensdauer in nominell undotierten nicht umhüllten Nanodrähten liegt dabei unterhalb der Auflösungsgrenze des Messaufbaus von ca. 4 ps.

Dieses Ergebnis bestätigt eine erfolgreiche Passivierung des GaAs–Nanodraht–Kerns durch Überwachsen der Nanodrähte mit einer InGaP–Hülle. Die durch Verspannung induzierten strukturellen Defekte wirken jedoch als nicht strahlende Rekombinationszentren und reduzieren dadurch die Lebensdauer der Ladungsträger im Nanodraht–Kern. Gitterangepasst gewachsene Kern–Hülle–Nanodrähte sind somit für den Einsatz in optischen Anwendungen besser als verspannte Nanodraht–Strukturen geeignet.

5.2 n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden

Die entwickelten p-GaAs und InGaP-Nanodraht-Hüllen wurden mit der zuvor realisierten n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Modus kombiniert, um radiale Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden herzustellen. Abbildung 5.8a zeigt eine schematische Bauelement-Skizze der hergestellten radialen Nanodraht-Diode.

Die Diodenstruktur besteht aus einem mit Zinn n-dotierten GaAs-Nanodraht-Kern mit einem Durchmesser von 100 nm, einer nominell undotierten 20 nm dicken InGaP-Hülle und einer mit Kohlenstoff p-dotierten 90 nm dicken äußeren GaAs-Hülle. Eine dünne InGaP-Zwischen-Hülle wird in die Diode aus technologischen Gründen eingebaut. Zur Kontaktierung einer einzelnen liegenden radialen Nanodraht-Diode muss ein Teil des n-Bahngbiets nasschemisch freigelegt werden. Die mittlere InGaP-Zwischenhülle dient dabei als Ätzstopp, was einen reproduzierbaren Ätzprozess gewährleistet. Da bei einer Top-Kontaktierung von großflächigen Nanodraht-Arrays radialer Nanodraht-Dioden kein Ätzprozess notwendig ist, könnte dort auf eine InGaP-Zwischen-Hülle verzichtet werden.

Zum Wachstum von radialen Nanodraht-Dioden wurden Template mit kolloidalen Gold-Nanopartikeln verwendet. Der n-dotierte Nanodrahtkern wurde in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) mittels TMGa mit einem Angebot von $\chi_{\text{TMGa}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ und TBAs mit einem Angebot von $\chi_{\text{TBAs}} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ gewachsen. Für die n-Dotierung wurde TESn mit einem Angebot von $\chi_{\text{TESn}} = 1 \cdot 10^{-5}$ während des Wachstums in den Reaktor eingeleitet. Die vorausgegangenen Untersuchungen haben gezeigt (siehe Kapitel 3.2), dass dieses TESn-Angebot zu einer mittleren Elektronenkonzentration von $N_D = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Nanodraht führt.

Nach dem Wachstum vom Nanodraht-Kern wurde in der Wachstumspause die Reaktortemperatur unter einer Arsen-Stabilisierung auf 650 °C erhöht. Anschließend wurde

5 Radiale Nanodraht–Dioden

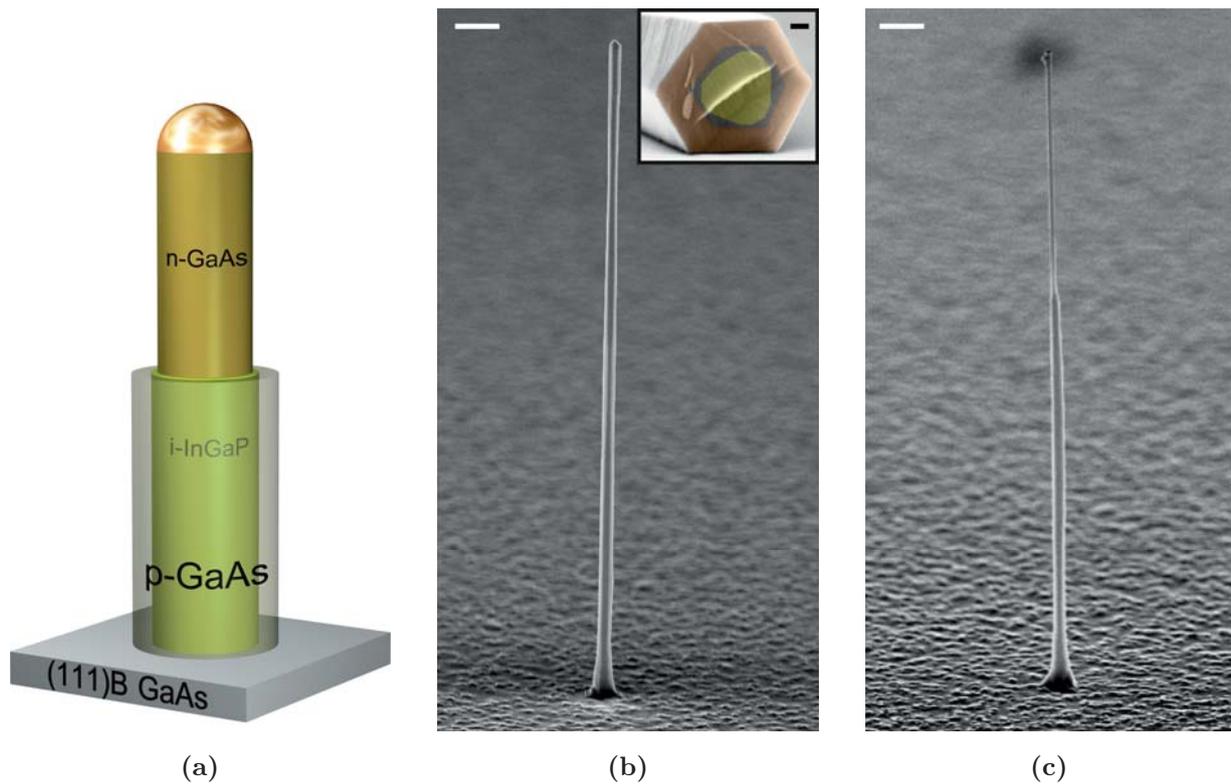


Abb. 5.8: a) Schematische Bauelement–Skizze einer radialen Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Diode b) REM–Aufnahme einer n–GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p–GaAs Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Struktur. Der Messbalken beträgt 1 μm. Die eingefügte Abbildung zeigt die Querschnittsansicht von einer liegenden coaxialen Nanodraht–Diode. Der Messbalken beträgt 30 nm. c) REM–Aufnahme einer radialen Nanodraht–Diode nach dem selektiven Abätzen von Hüllen in oberem Nanodraht–Bereich [146]. Der Messbalken beträgt 1 μm.

die nominell undotierte InGaP–Zwischenhülle abgeschieden. Dazu wurde der Gruppe–V–Precursor von TBAs auf TBP ($\chi_{\text{TBP}} = 3,1 \cdot 10^{-3}$) abrupt umgeschaltet. Als Gruppe–III–Precursoren kamen TMGa ($\chi_{\text{TMGa}} = 6,28 \cdot 10^{-5}$) und TMIIn zum Einsatz. Auf Grundlage der vorausgegangenen Untersuchungen (siehe Kapitel 5.1) wurde für das Wachstum von gitterfehlangepassten Zwischen–Hüllen mit einer Komposition von In_{0,3}Ga_{0,7}P ein TMIIn–

5.2 n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden

Angebot von $\chi_{\text{TMIIn}} = 3,69 \cdot 10^{-5}$ eingestellt (Probe M4247). Zum Wachstum von Dioden mit einer gitterangepassten $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ -Zwischenhülle wurde ein TMIIn-Angebot von $\chi_{\text{TMIIn}} = 6,52 \cdot 10^{-5}$ verwendet (Probe M4286).

Zum Schluss wurde die p-dotierte GaAs-Hülle gewachsen. Dazu wurden TBP und TMIIn ausgeschaltet und TBAs mit $\chi_{\text{TBAs}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$, sowie TMGa mit $\chi_{\text{TMGa}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ in den Reaktor eingeleitet. Zur p-Dotierung wurde beim Wachstum der Hülle zusätzlich CBr_4 mit $\chi_{\text{CBr}_4} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ angeboten. Dieses CBr_4 -Angebot führt zu einer p-Typ Dotierung mit der mittleren Löcherkonzentration von $N_A = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in der GaAs-Nanodraht-Hülle (siehe Kapitel 5.1).

Abbildung 5.8b zeigt einen gewachsenen n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht (Probe M4286). Auf der Aufnahme ist zu sehen, dass die Hüllendicke eine geringfügige Inhomogenität entlang der Nanodrahtlänge aufweist, was auf unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei verschiedenen Abständen von der Substratoberfläche zurückgeführt werden kann. Die eingefügte REM-Aufnahme in Abbildung 5.8b zeigt die Querschnittsansicht einer liegenden coaxialen Nanodraht-Diode. Verschiedene Nanodraht-Bereiche sind durch Falschfarbenkontrast hervorgehoben. Auf der Querschnittsansicht wird erkennbar, dass die Nanodraht-Oberfläche facettiert ist. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden anhand der TEM-Messungen ausführlicher untersucht.

Zur Kontaktierung einzelner Nanodraht-Dioden wurden die Hüllen im oberen Nanodraht-Teil nasschemisch abgeätzt und der n-dotierte Nanodraht-Kern freigelegt, wie in Abbildung 5.8a schematisch dargestellt. Dazu wurden die gewachsenen coaxialen Strukturen bis zur Hälfte der Nanodrahtlänge in einen Fotolack eingebettet, damit der untere Nanodrahtbereich vor dem Ätzangriff geschützt wird. Anschließend wurden die p-GaAs- und InGaP-Hüllen im oberen Nanodrahtbereich mit verdünnter Phosphor- bzw. Salzsäure selektiv abgeätzt [146]. Abbildung 5.8c zeigt einen coaxialen Kern-Doppelmantel-Nanodraht nach dem selektiven Abätzen der äußeren Hüllen. Die obere Nanodraht-Hälfte

5 Radiale Nanodraht-Dioden

hat einen Durchmesser von 100 nm, was dem Durchmesser des n-dotierten Nanodraht-Kernes entspricht.

Die innere Struktur der gewachsenen koaxialen Nanodraht-Dioden wurde im TEM untersucht [131]. Dazu wurde aus einem Kern-Doppelmantel-Nanodraht mittels Ionenfeinstrahltechnik (engl. **F**ocused **I**on **B**eam, FIB) eine TEM-Lamelle mit einer 60 nm dünnen Nanodraht-Querschnittsscheibe präpariert [133]. In Abbildung 5.9a ist eine Raster-TEM-Aufnahme des Nanodraht-Querschnitts dargestellt, die mit einem Weitwinkel Dunkelfeld-Detektor aufgenommen wurde (Probe M4286). Die verschiedenen Hüllen der Diode werden im Materialkontrast des Weitwinkel-Detektors in verschiedenen Grautönen sichtbar. Abbildung 5.9a belegt, dass die Hüllen von scharfen Grenzflächen getrennt werden. Beim VS-Wachstum der Nanodrahthüllen findet somit keine Materialverschleppung statt.

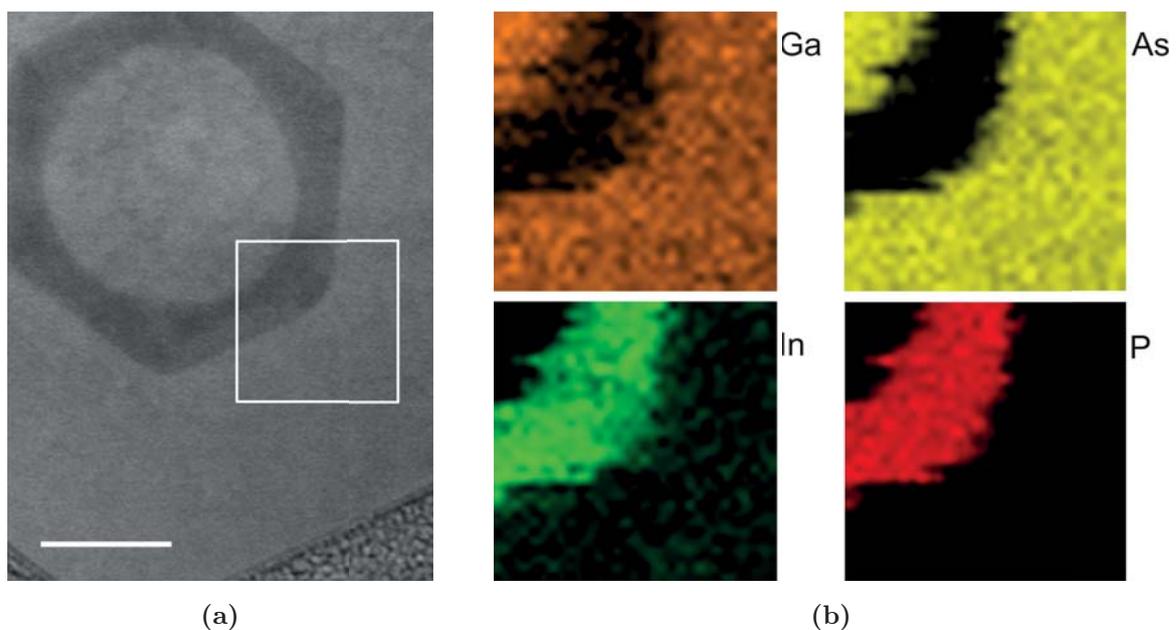


Abb. 5.9: a) Raster-TEM-Aufnahme des Nanodraht-Querschnitts, aufgenommen mit einem Weitwinkel Dunkelfeld-Detektor. Der Messbalken beträgt 50 nm. b) Elementverteilungsbilder von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor aus dem in Abbildung (a) markierten Bereich [131].

5.2 n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden

Ein Bereich des Nanodraht-Querschnitts, der in Abbildung 5.9a mit einem Rechteck markiert ist, wurde mittels Röntgenmikroanalyse (EDX) untersucht. In Abbildung 5.9b sind die Elementverteilungsbilder von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor im untersuchten Bereich dargestellt. Die Verteilung von jedem Element ist dabei einem Falschfarbenbild zugewiesen. Je heller ein Bereich im Falschfarbenbild erscheint, desto höher ist dort die Konzentration des dargestellten Elements. Während Indium und Phosphor im Bereich der mittleren InGaP-Hülle lokalisiert sind, konzentrieren sich Gallium und Arsen im Bereich des Nanodraht-Kerns und der äußeren p-GaAs-Nanodraht-Hülle. Eine geringfügige Verschmierung der Grenzflächen auf Elementverteilungsbildern ist auf eine mögliche Drift während der Messung, sowie auf ein begrenztes Auflösungsvermögen der EDX-Methode zurückzuführen. Das letztere wird durch die Streuung der Elektronen in der untersuchten Probe begrenzt.

Da die Dicke der präparierten TEM-Lamelle (60 nm) für eine direkte Abbildung der Gitterebenen mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie zu groß war, wurde die Facettierung der Oberflächen in Kern-Doppelmantel-Nanodrähten anhand der Raster-TEM-Aufnahmen untersucht. Abbildung 5.10a zeigt eine Raster-TEM-Aufnahme vom gesamten Nanodraht-Querschnitt. Eine vergrößerte Aufnahme aus dem Bereich des Nanodraht-Kerns ist in Abbildung 5.10b dargestellt. Die Oberfläche des Nanodrahtkerns weist eine Mischung aus $\{110\}$ - und $\{112\}$ -Facetten auf, wobei die in Abbildung 5.10b markierten $\{112\}$ -Facetten besonders ausgeprägt sind.

Die Ausbildung von $\{112\}$ -Facetten beim Wachstum der GaAs-Nanodrähte wurde in Referenz [134] eingehend untersucht. Während die $\{110\}$ -Facetten nicht polar sind, unterteilen sich $\{112\}$ -Facetten in Gallium-terminierte $\{112\}_A$ -Facetten und Arsen-terminierte $\{112\}_B$ -Facetten. Je nachdem, ob die Wachstumsbedingungen gallium- oder arsenreich sind, was durch das V/III-Verhältnis eingestellt wird, wird die Ausbildung von unterschiedlichen $\{112\}$ -Facetten gefördert.

5 Radiale Nanodraht-Dioden

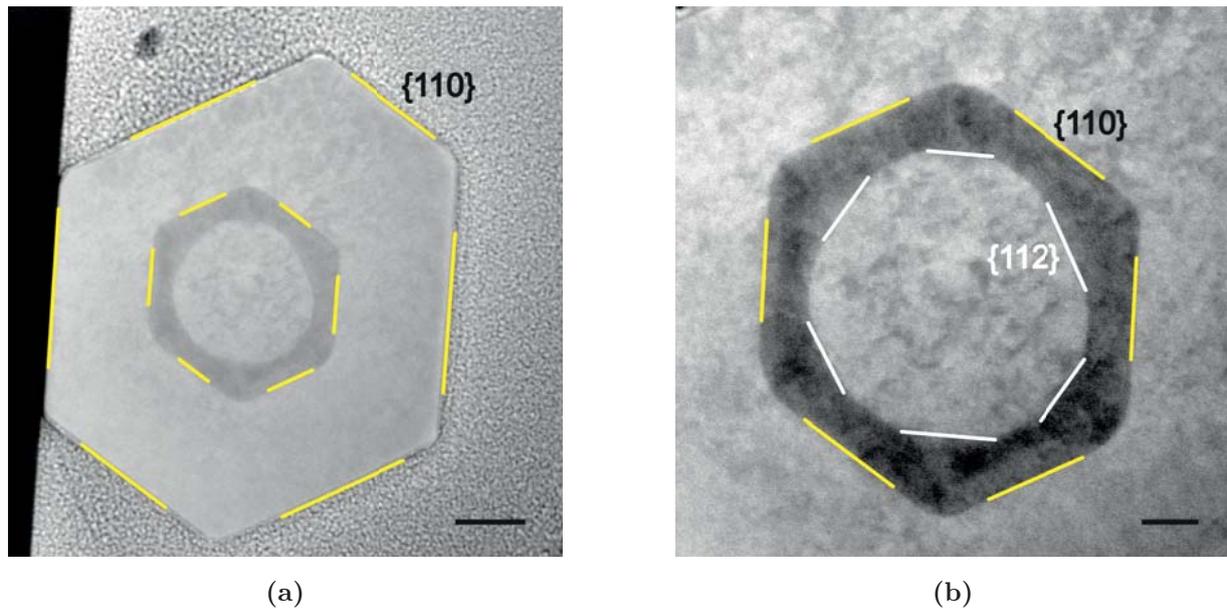


Abb. 5.10: a) Querschnittsaufnahme eines n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodrahts [131]. Der Messbalken beträgt 50 nm. b) Vergrößerte Querschnittsaufnahme im Bereich des GaAs-Nanodraht-Kerns. Der Messbalken beträgt 20 nm. Die beobachteten {110}- und {112}-Facetten sind mit gelben bzw. weißen Linien markiert.

Nach dem Überwachsen des Nanodraht-Kerns mit einer InGaP-Nanodraht-Hülle bei einer Temperatur von 650 °C findet der Übergang zu reinen {110}-Facetten statt. Die {110}-Facettierung wird auch von der äußeren p-GaAs-Hülle übernommen. Da die {110}-Oberflächen bei hohen Temperaturen eine niedrigere spezifische freie Oberflächenenergie als {112}-Oberflächen besitzen, wird bei einer {110}-facettierten Oberfläche der Nanodraht-Hülle das Minimum der freien Gibbs-Energie erreicht [135]. Ähnliches Verhalten wurde auch für GaAs/InAlAs-, sowie GaP/GaP-Kern-Hülle-Nanodrähte berichtet [135, 136].

Zur Untersuchung elektrischer Eigenschaften wurden radiale Nanodraht-Dioden nach dem nasschemischen Freilegen des Nanodraht-Kerns auf ein semi-isolierendes Trägersubstrat übertragen und mittels Elektronenstrahl-Lithographie kontaktiert. Als ohmsche Kontakt-

5.2 n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden

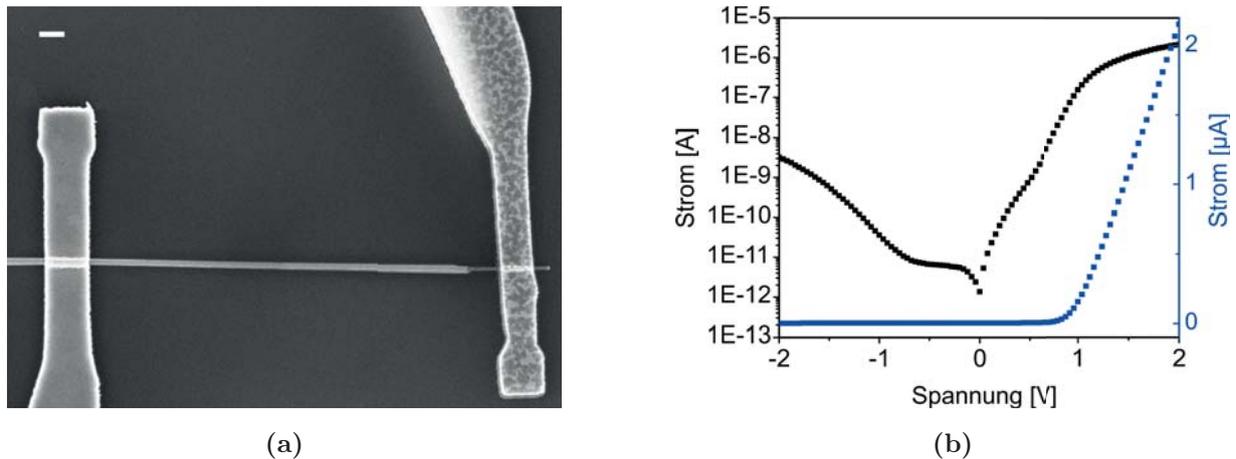


Abb. 5.11: a) REM-Aufnahme einer kontaktierten n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode. Der Messbalken beträgt 1 μm. b) Strom-Spannungskennlinie einer radialen Nanodraht-Diode im halblogarithmischen (linke Achse) und linearen (rechte Achse) Maßstab.

Metallisierungen kamen dabei Pt/Ti/Pt/Au und Pd/Ge/Au für p-, bzw n-dotierten Nanodraht-Bereich zum Einsatz.

In Abbildung 5.11a ist eine REM-Aufnahme von einer einzelnen kontaktierten Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode gezeigt (Probe M4292). Der n-Kontakt befindet sich rechts auf dem freigelegten n-GaAs-Nanodraht-Kern, der p-Kontakt liegt links auf der äußeren p-GaAs-Nanodraht-Hülle. Strom-Spannungs-Kennlinie der kontaktierten Nanodraht-Diode ist in Abbildung 5.11b im halblogarithmischen (linke Achse) und linearen (rechte Achse) Maßstab dargestellt. Die hergestellten Nanodraht-Dioden zeigen eine diodentypische Kennlinie mit einem Gleichrichterverhältnis von $4 \cdot 10^3$ bei ± 1 V unter den Messbedingungen. Im Vergleich zu axialen Nanodraht-Dioden zeigen radial aufgebaute Strukturen höhere Leckströme, was auf eine größere Fläche des pn-Übergangs zurückgeführt werden kann. Die vorgestellte Nanodraht-Diode hat eine Diffusionsspannung von 0,9 V und ein Idealitätsfaktor von 2,3 im niedrigen Spannungsbereich ($0,2 \text{ V} < V < 0,5 \text{ V}$). Aufgrund der mittleren InGaP-Zwischen-Hülle ist in der radialen Nanodraht-Diode ein p-

5 Radiale Nanodraht–Dioden

i–n–Übergang vorhanden. Wie in Kapitel 5.3 gezeigt, finden die meisten Rekombinationen wegen der Diskontinuitäten im Valenz– und Leitungsbandband an der Grenze zwischen der mittleren InGaP–Hülle und der p–dotierten GaAs–Hülle statt. Ein Idealitätsfaktor von 2,3 wird deswegen auf die Ladungsträgerrekombinationen an den Grenzflächendefekten zwischen p–GaAs– und InGaP–Hülle zurückgeführt.

5.3 Elektrolumineszenz von radialen Nanodraht–Dioden

Zur Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften von hergestellten Nanodraht–Dioden wurden Elektrolumineszenz–Messungen an einzelnen Nanodraht–Bauelementen durchgeführt. Die Probe mit den kontaktierten radialen Nanodraht–pn–Dioden wurde auf einen Keramikträger aufgeklebt und gebondet. Elektrolumineszenz–Messungen wurden an dem mikrooptischen Messaufbau bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zu Beginn wurde die Elektrolumineszenz von einer radialen Nanodraht–Diode im optischen Mikroskop bei Raumtemperatur beobachtet. Die radiale Nanodraht–Diode wurde dabei in Vorwärtsrichtung gepolt, wie in Abbildung 5.12a schematisch gezeigt. Die REM–Aufnahme von der untersuchten radialen Nanodraht–Diode ist in Abbildung 5.12b dargestellt. Die Aufnahme der Elektrolumineszenz erfolgte mit dem CCD–Detektor, der im abbildenden Modus betrieben wurde. Eine CCD–Aufnahme der Nanodraht–Elektrolumineszenz, die bei einer positiven Vorspannung von 3 V aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.12c zu sehen. Elektrische Kontakte sind zur Orientierung in Blau gestrichelt eingezeichnet. Elektrolumineszenz wird entlang der gesamten Nanodraht–Länge beobachtet. Obwohl strahlende Rekombinationen im Bereich des pn–Übergangs stattfinden, ist das Maximum der Emission im abgeätzten Nanodrahtbereich (rechts im Bild) und am Nanodraht–Ende (links im Bild) lokalisiert. Dieser Effekt wird auf die Lichtwellenleitung in der koaxialen Nanodraht–Struktur zurückgeführt und wurde bereits für GaAs/In_xGa_{1–x}P–

5.3 Elektrolumineszenz von radialen Nanodraht-Dioden

[127], GaAs/GaAsP- [137] und kürzlich für p-GaAs/n-GaAs-Kern-Mantel-Nanodrähte [138] berichtet.

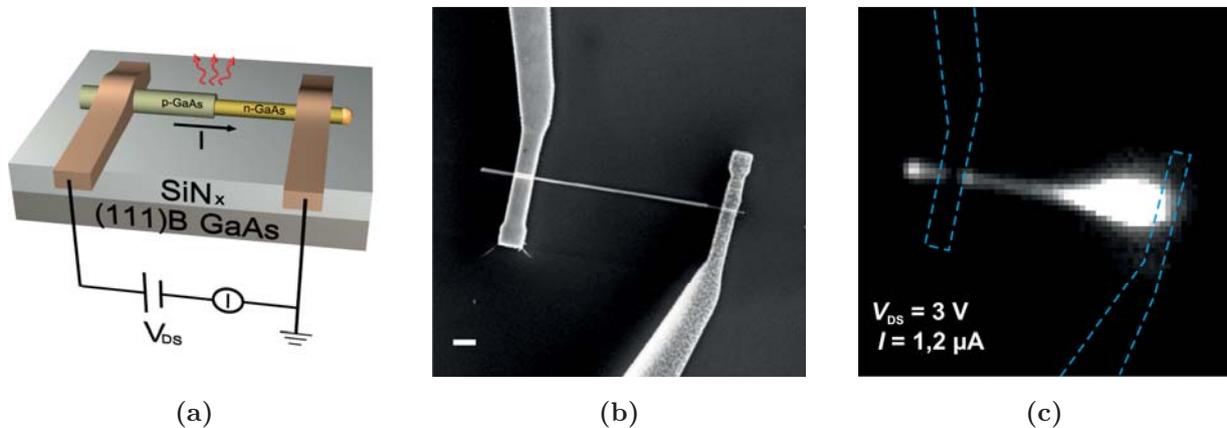


Abb. 5.12: a) Schematischer Versuchsaufbau für EL-Messungen. b) REM-Aufnahme des untersuchten Nanodrahts. Der Messbalken beträgt $2\ \mu\text{m}$. c) Optische Mikroskopaufnahme der elektrolumineszierenden radialen Nanodraht-Diode, aufgenommen bei $300\ \text{K}$ und einer positiven Vorspannung von $3\ \text{V}$. Elektrische Kontakte sind in Blau gestrichelt eingezeichnet.

Theoretisch betrachtet kann ein Nanodraht als Monomode-Lichtwellenleiter fungieren, wenn die Bedingung $1 < (\pi D/\lambda) (n_1^2 - n_0^2)^{1/2} < 2,4$ erfüllt ist [139]. Dabei stellt 1 das unterste Limit für die Entstehung der Lichtwellenleitung dar. D ist der Nanodraht-Durchmesser, λ die Wellenlänge, n_1 und n_0 die Brechungsindizes vom Nanodraht und des Umgebungsmediums. Für einen GaAs-Nanodraht ($\lambda \approx 873\ \text{nm}$, $n_1 = 3,6$) beträgt der minimale theoretische Durchmesser, bei dem es zu der Lichtwellenleitung kommen kann, ca. $80\ \text{nm}$. Da der Nanodraht-Durchmesser kleiner ist als die Lichtwellenlänge in GaAs, erstreckt sich das optische Feld außerhalb des Nanodrahts [140]. Bei kleinen Nanodraht-Durchmessern sind die optischen Verluste deswegen sehr hoch [155]. Darüber hinaus, wird die Ladungsträgerlebensdauer im Nanodraht-Kern durch die Oberflächenzustände reduziert. Die beiden Faktoren führen dazu, dass die Lichtwellenleitung in GaAs-Nanodrähten erst bei größeren Nanodraht-Durchmessern auftritt [141].

5 Radiale Nanodraht–Dioden

Werden GaAs–Nanodrähte mit $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ ($n \approx 3,3$ bei $\lambda = 873$ nm) umhüllt, so steigt die Ladungsträgerlebensdauer im Nanodraht–Kern, wie im Kapitel 5.1 gezeigt. Der Gesamtdurchmesser von den hergestellten koaxialen Nanodraht–Dioden beträgt 320 nm und ist größer als die Wellenlänge des Lichts im Nanodraht. Dadurch kann sich die Lichtwellenleitung in koaxialen Nanodraht–Strukturen besser aufbauen als in nicht umhüllten GaAs–Nanodrähten. In Elektrolumineszenz–Aufnahme 5.12c wird deswegen die stärkste Lichtemission in Bereichen beobachtet, in denen Nanodraht seine Charakteristik als Lichtwellenleiter verliert: über dem n–dotierten abgeätzten Nanodrahtbereich sowie am Nanodrahtfuß.

Für eine spektrale Untersuchung der Elektrolumineszenz wurden optische Emissionsspektren von der gleichen radialen Nanodraht–Diode aufgenommen, während diese mit Gleichstrom angeregt wurde. In Abbildung 5.13a sind die EL–Spektren von einer radialen Nanodraht–Diode für unterschiedliche Stromanregungen dargestellt.

Das Maximum der Emission liegt bei 1,42 eV, was der Bandlücke von GaAs bei Raumtemperatur entspricht ($E_G = 1,42$ eV). Zum Verständnis der Herkunft von Lichtemission, wurde das Banddiagramm von einer n–GaAs/ $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ /p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Diode mit dem Bauelement–Simulator Silvaco simuliert [142]. In Abbildung 5.14a ist der Ausschnitt aus dem simulierten eindimensionalen Banddiagramm der radialen Nanodraht–Diode ohne äußere angelegte Vorspannung dargestellt. Die der Simulation zugrunde gelegten Material–Parameter entsprechen den Parametern der hergestellten Nanodraht–Dioden. Mögliche Oberflächenzustände wurden bei der Simulation nicht berücksichtigt.

Laut der simulierten Bandstruktur entsteht im Valenzband der mittleren InGaP–Hülle eine Barriere von $\Delta E_V = 0,5$ eV, was eine Injektion von Löchern aus der p–dotierten GaAs–Hülle bei der Durchlasspolung der Diode verhindert. In Abbildung 5.14b ist im Falschfarbenkontrast die simulierte Rekombinationsrate in der radialen Nanodraht–Diode

5.3 Elektrolumineszenz von radialen Nanodraht-Dioden

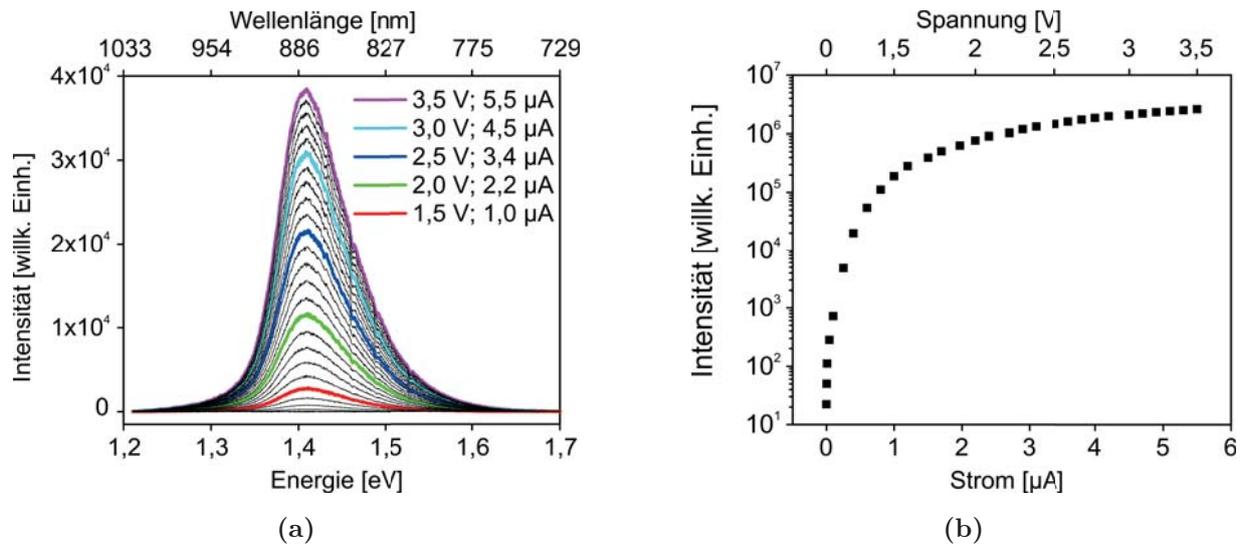


Abb. 5.13: a) EL-Spektren von einer einzelnen n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode für unterschiedliche Anregungsströme bei Raumtemperatur [146]. b) Integrale Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Strom durch eine einzelne radiale Nanodraht-pn-Diode. Auf der oberen Achse ist die zugehörige Vorspannung aufgetragen.

bei einer positiven Vorspannung von 1 V dargestellt. Im Durchlassbetrieb der Diode werden Elektronen aus dem n-GaAs-Kern in die äußere p-GaAs-Hülle injiziert, wo sie mit Löchern rekombinieren. Wegen der hohen Valenzbanddiskontinuität finden die meisten Rekombinationen an der Grenze zwischen der mittleren InGaP-Hülle und der p-dotierten GaAs-Hülle statt. Die Gitterfehlpassung der mittleren InGaP-Hülle und die Defektdichte an der Grenzfläche sollten deswegen einen starken Einfluss auf die Elektrolumineszenz haben.

Wie in Abbildung 5.13b dargestellt, steigt die integrale Emissionsintensität bei niedrigen Stromanregungen steil an, während sie bei höheren Stromanregungen weniger stark zunimmt. Hohe Stromdichten führen zu einer erhöhten Ladungsträgerwechselwirkung, wodurch nicht strahlende Übergänge, wie Auger-Rekombination, gefördert werden. La-

5 Radiale Nanodraht–Dioden

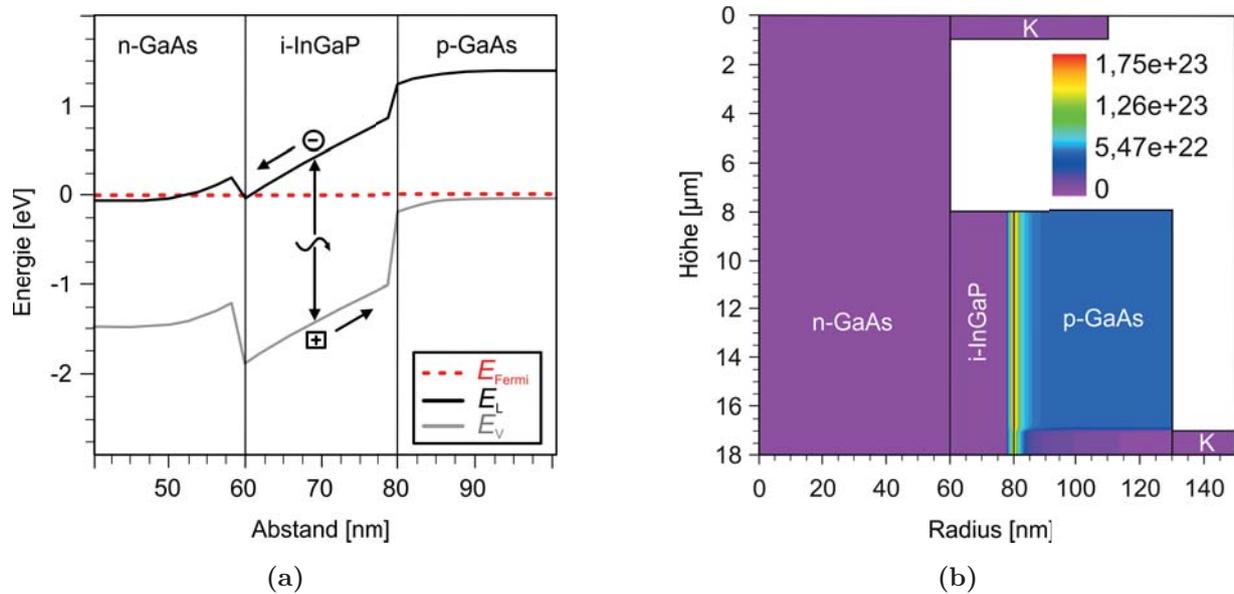


Abb. 5.14: a) Das simulierte eindimensionale Banddiagramm einer radialen Nanodraht–Diode ohne äußere angelegte Vorspannung [146]. b) Die simulierte zweidimensionale Verteilung der Rekombinationsrate in einer radialen Nanodraht–Diode mit einer positiven Vorspannung von 1 V [142]. Die Farbskala repräsentiert die Rekombinationsrate in cm^3s^{-1} . Metallische Kontakte sind im Diagramm mit *K* gekennzeichnet.

Trägerrekombination an den möglichen Grenzflächendefekten zwischen p–GaAs– und InGaP–Hülle können ebenfalls zum Abschwächen der Intensitätszunahme beitragen.

5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht–Dioden

Koaxial aufgebaute Nanodraht–Dioden bilden eine Grundlage für verschiedene Solarzellen–Konzepte. Aus diesem Grund sind photovoltaische Eigenschaften von hergestellten n–GaAs/InGaP/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Dioden vom besonderen Interes–

5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht-Dioden

se. An der simulierten Bandstruktur in Abbildung 5.14a ist zu erkennen, dass ohne äußere Vorspannung sowohl in der mittleren InGaP-Nanodraht-Hülle als auch an der Grenzfläche InGaP/p-GaAs ein internes elektrisches Feld vorhanden ist. Die in diesen Bereichen durch Licht generierten Ladungsträgerpaare werden durch das interne elektrische Feld getrennt. Da die äußere p-GaAs-Nanodraht-Hülle eine Dicke von 90 nm hat, wird der Großteil des einfallenden Lichtes bereits dort absorbiert. Ein Teil der erzeugten Ladungsträgerpaare rekombiniert, der andere Teil wird vom internen elektrischen Feld getrennt und der Photostrom erzeugt. Das restliche Licht wird in der mittleren InGaP-Nanodraht-Hülle und im n-GaAs-Nanodraht-Kern absorbiert und trägt ebenfalls zum Photostrom bei. Aufgrund der großen Valenzband-Diskontinuität von $\Delta E_V = 0,5 \text{ eV}$ können Löcher, die im Nanodraht-Kern generiert wurden, den p-Kontakt nicht erreichen. Aus diesem Grund ist die hergestellte Dioden-Struktur nicht ideal für eine hocheffiziente photovoltaische Funktion. Der damit einhergehende Verlust sollte jedoch bei einer seitlichen Lichteinstrahlung gering sein, da die stärkste Ladungsträgergeneration in der äußeren p-GaAs-Hülle stattfindet. Die hier hergestellten Nanodraht-Dioden sollten deswegen eine annehmbare Ladungsträgertrennung ermöglichen.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde eine zweidimensionale Photostromverteilung in einer radialen n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode vermessen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.15a schematisch dargestellt. Eine kontaktierte radiale Nanodraht-Diode wurde mit einem auf 1,2 μm fokussierten Laserstrahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$; Leistungsdichte = 300 Wcm^{-2}) abgerastert, während der produzierte Photostrom aufgezeichnet wurde. Der Abstand des Messrasters betrug dabei 200 nm. In Abbildung 5.15b ist die zweidimensionale Photostromverteilung in einer radialen Nanodraht-Diode dargestellt (Probe M4286). Für die Zuordnung der einzelnen Bereiche ist die Photostromverteilung der REM-Aufnahme von der vermessenen Nanodraht-Struktur überlagert.

5 Radiale Nanodraht-Dioden

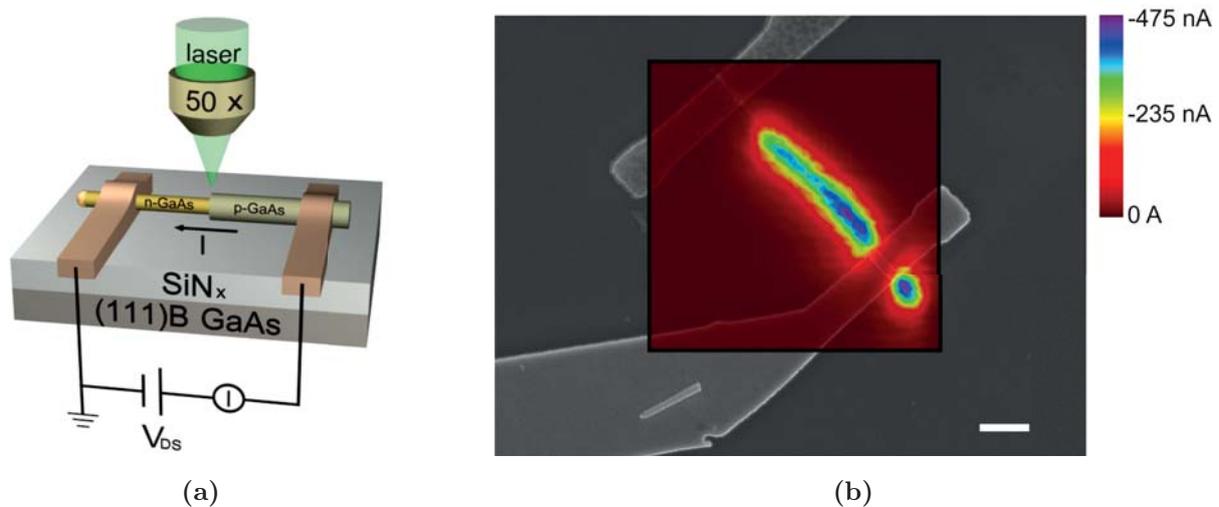


Abb. 5.15: a) Schematischer Versuchsaufbau für die ortsaufgelöste Photostrommessung. b) Zweidimensionale Photostromverteilung, die einer REM-Aufnahme der untersuchten radialen n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode überlagert ist [146]. Der Messbalken beträgt 2 μm .

An der Photostromverteilung ist deutlich zu erkennen, dass der maximale Photostrom im nicht abgeätzten Nanodraht-Bereich generiert wird. Da in diesem Bereich der p-i-n-Übergang vorhanden ist, findet dort die Ladungsträgertrennung durch das interne elektrische Feld statt. Darüber hinaus wird der Photostrom auch hinter dem p-Kontakt registriert. Das zeigt, dass das interne elektrische Feld im gesamten p-i-n-Übergang vorhanden ist und der p-i-n-Übergang den Kontaktierungsprozess erfolgreich übersteht. Der generierte Photostrom ist nicht homogen entlang der Nanodraht-Länge und ist am stärksten in der Nähe vom p-Kontakt, was im Einklang mit dem kleinsten Serienwiderstand der Nanodraht-Hülle in diesem Bereich steht. Im Gegenteil hierzu, wird im Bereich des freigelegten n-GaAs-Nanodraht-Kerns kein Photostrom registriert, weil dort kein elektrisches Feld vorhanden ist. Außerdem zeigt es, dass Löcher, die im n-Gebiet innerhalb einer Diffusionslänge vom pn-Übergang generiert werden, den intrinsischen InGaP-Bereich nicht erreichen können. Das deutet auf eine geringe Minoritäten-Lebensdauer im Nanodraht-Kern bzw. eine große Barriere am n-GaAs/InGaP-Übergang hin.

5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht-Dioden

Anhand Abbildung 5.15b ist die maximale Absorptionsfläche der radialen Nanodraht-Diode gleich der auf das Substrat projizierten Fläche vom ungeätzten Nanodraht-Bereich. Dementsprechend wird die Absorptionsfläche der radialen Nanodraht-Diode als Produkt des Nanodraht-Durchmessers von 317 nm mit der Länge des ungeätzten Nanodraht-Bereichs von 8 μm berechnet. Die genauen Nanodrahtabmessungen wurden mittels REM bestimmt. Die Fläche von 317 nm \times 8 μm wird bei der nachfolgenden Abschätzung der photovoltaischen Effizienz als aktive Absorptionsfläche verwendet.

Die Analyse der solaren Umwandlungseffizienz von radialen Nanodraht-Dioden wurde unter der Standardbeleuchtung durchgeführt. Das AM1,5G-Referenzsonnenspektrum wurde am Sonnensimulator der Firma Voss Electronic realisiert, der eine Leistungsdichte von 100 mWcm^{-2} (1-Sonne) lieferte. Während der Messung wurde die Probe nicht gekühlt. In Abbildung 5.16 sind die Dunkel- und die Hellkennlinie unter 1-Sonne von der gleichen Nanodraht-Diode (Probe M4286), wie in Abbildung 5.15 dargestellt.

Unter der Standardbeleuchtung liefert eine radiale Nanodraht-Diode einen Kurzschlußstrom von $I_{\text{SC}} = 479 \text{ pA}$ und eine Leerlaufspannung von $V_{\text{OC}} = 0,5 \text{ V}$, woraus sich ein Füllfaktor von $\text{FF} = 52 \%$ ergibt. Der niedrige Füllfaktor wird auf einen relativ hohen Serienwiderstand ($R_{\text{S}} \approx 300 \text{ k}\Omega$) von der untersuchten Diode zurückgeführt. Bei einer geringen Beleuchtungsstärke ist der Parallelwiderstand nicht vernachlässigbar und reduziert ebenfalls den Füllfaktor. Aufgrund der größeren Fläche des pn-Übergangs demonstrieren radiale Nanodraht-Dioden 5,4 mal höheren Photostrom im Vergleich zu axialen Bauelementen (siehe Kapitel 4.3). Anhand der Formel $\eta = V_{\text{OC}} \cdot I_{\text{SC}} \cdot \text{FF} / P_{\text{Opt}}$ wurde ein effektiver photovoltaischer Wirkungsgrad von $\eta = 4,7 \%$ unter Standardbeleuchtung berechnet. Bei der Berechnung der eingestrahelten Lichtleistung wurde von einer aktiven Absorptionsfläche von 317 nm \times 8 μm ausgegangen, die an der gleichen Nanodraht-Struktur mittels der orts aufgelösten Photostrommessung bestimmt wurde. Der im durchgeführten Versuch abgeschätzte effektive Wirkungsgrad der radialen Nanodraht-Dioden von 4,7 % ist niedriger als bei axialen Nanodraht-pn-Übergängen (9 %). Ein möglicher Grund dafür ist, dass

5 Radiale Nanodraht–Dioden

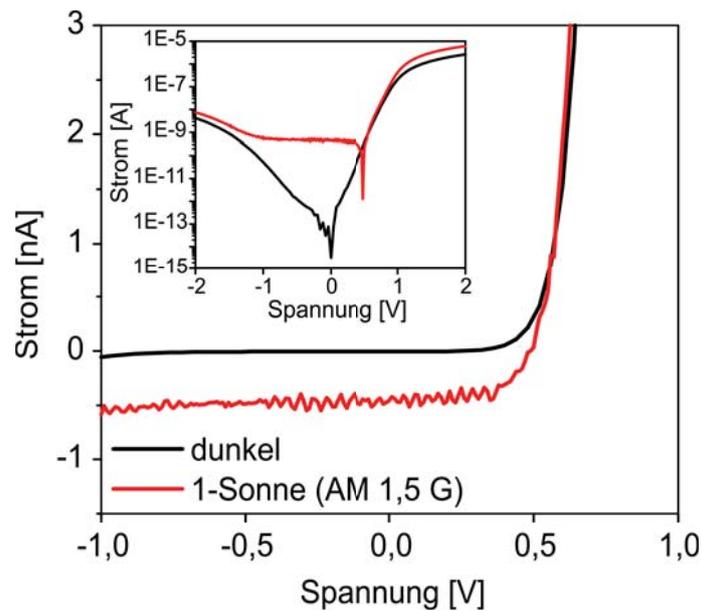


Abb. 5.16: Dunkelkennlinie und Hellkennlinie unter Standardbeleuchtung (1–Sonne, AM1,5G) von einer radialen Nanodraht–Diode im linearen Maßstab [146]. Die eingefügte Abbildung zeigt die gleichen Kennlinien im halblogarithmischen Maßstab.

in hergestellten radialen Bauelementen bei einer seitlichen Lichteinstrahlung der Großteil des Lichts bereits innerhalb der äußeren p–GaAs–Hülle absorbiert wird und den p–i–n–Übergang nicht erreichen kann. Durch eine Verringerung der Dicke der äußeren p–GaAs–Nanodraht–Hülle, könnten diese optischen Verluste minimiert werden.

Photovoltaische Eigenschaften der radialen Nanodraht–Dioden unter Beleuchtung hoher Intensität sind in Bezug auf deren mögliche Anwendung in Konzentratoren–Solarzellen besonders interessant. Aus diesem Grund wurden an den hergestellten Nanodraht–Bauelementen die leistungsabhängigen Photostrommessungen unter einer homogener Laserbeleuchtung ($\lambda = 532 \text{ nm}$) hoher Intensität durchgeführt.

In Abbildung 5.17a sind die Strom–Spannungskennlinien von einer n–GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Diode in Abhängigkeit der eingestrahlt opti-

5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht-Dioden

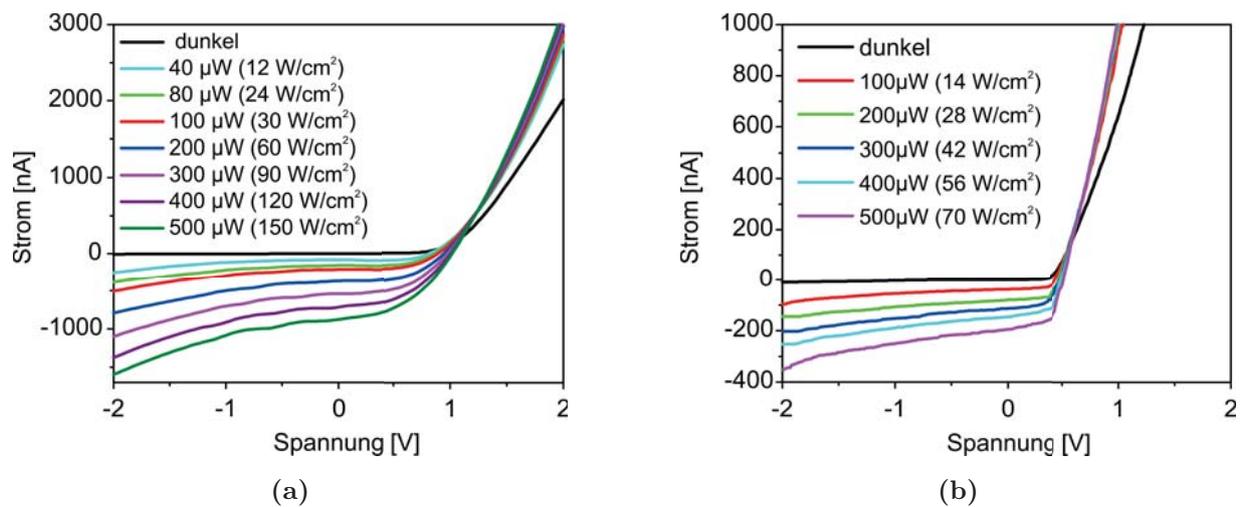


Abb. 5.17: Strom-Spannungskennlinien einer n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs- (a) und einer n-GaAs/In_{0,3}Ga_{0,7}P/p-GaAs- (b) Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode für verschiedene Beleuchtungsintensitäten [146]. Die Messung wurde unter einer homogenen monochromatischen Beleuchtung ($\lambda = 532 \text{ nm}$) durchgeführt.

schen Leistungsdichte dargestellt (Probe M4286). Bei der untersuchten Nanodraht-Struktur handelt es sich um das gleiche Bauelement, das mittels der orts aufgelösten Photostrommessung (siehe Abbildung 5.15) und unter Standardbeleuchtung (siehe Abbildung 5.16) charakterisiert wurde. Mit einer zunehmenden Saugspannung (unterhalb von -1 V) steigt der Photostrom zum Teil stark an. Dies deutet darauf hin, dass die in der Nanodraht-Struktur vorhandenen Leitungs- und gegebenenfalls Valenzband-Diskontinuitäten zu In-GaP an Bedeutung verlieren und einen höheren Photostrom zulassen. Der Photostrom steigt mit Erhöhung der eingestrahnten Laserleistung bis einer eingestrahnten Leistungsdichte von 150 Wcm^{-2} . Diese optische Anregungsdichte ist vergleichbar mit einer 1500-fachen solaren Konzentrationsrate. Die doppellogarithmische Auftragung des Photostroms in Abhängigkeit von der eingestrahnten Leistung (siehe Abbildung 5.18a) demonstriert eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Photostrom und P_{Opt} . Die Photoempfindlichkeit

5 Radiale Nanodraht–Dioden

der Nanodraht–Diode beträgt 0,24 A/W in Bezug auf die absorbierte Laserleistung und bleibt konstant im gesamten untersuchten Intensitätsbereich. Das bedeutet, dass die Photoempfindlichkeit der radialen Nanodraht–Dioden selbst bei hohen Beleuchtungsintensitäten durch keine parasitären Effekte degradiert wird.

Im Gegensatz dazu reduziert sich der Füllfaktor von 52 % auf 42 % mit Erhöhung der Beleuchtungsintensität. Durch den Spannungsabfall am parasitären Serienwiderstand reduziert sich die Spannung, die über dem p–i–n–Übergang abfällt. Bei hohen Beleuchtungsintensitäten erhöht sich wegen des steigenden Photostroms auch der Spannungsabfall über dem Serienwiderstand, wodurch der Füllfaktor im verstärkten Maße degradiert [159]. Wie nach Formel 4.3 erwartet, steigt die Leerlaufspannung mit der Beleuchtungsintensität geringfügig an und sättigt ab einer eingestrahnten Leistungsdichte von 30 Wcm^{-2} bei ca. 1 V. Dieser Wert ist höher als die Leerlaufspannung von $V_{OC} = 0,5 \text{ V}$, die unter 1–Sonne–Beleuchtung gemessen wurde, und stellt die maximal erreichbare Leerlaufspannung von hergestellten n–GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Dioden dar.

In Referenz [126] wurde mittels numerischer Simulationen gezeigt, dass die Leerlaufspannung von coaxialen GaAs–Nanodraht–pn–Dioden durch die Rekombination der Ladungsträger an den Oberflächendefekten reduziert wird. Darüber hinaus wird bei hergestellten radialen Nanodraht–Dioden die Ladungsträgerlebensdauer durch die Rekombinationen an den Defekten reduziert, die an der Grenzfläche zwischen In_xGa_{1–x}P–Nanodraht–Hülle und GaAs durch Gitterverspannung entstehen (siehe Kapitel 5.1). Der Einfluss der Gitterverspannung in der mittleren InGaP–Nanodraht–Hülle auf die photovoltaischen Eigenschaften der Nanodraht–Dioden wurde näher untersucht. Dazu wurden aus n–GaAs/In_{0,3}Ga_{0,7}P/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Strukturen Dioden hergestellt und mittels leistungsabhängiger Photostrommessungen charakterisiert.

In Abbildung 5.17b sind Strom–Spannungskennlinien von einer n–GaAs/In_{0,3}Ga_{0,7}P/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Diode bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensi-

5.4 Photovoltaische Eigenschaften von radialen Nanodraht-Dioden

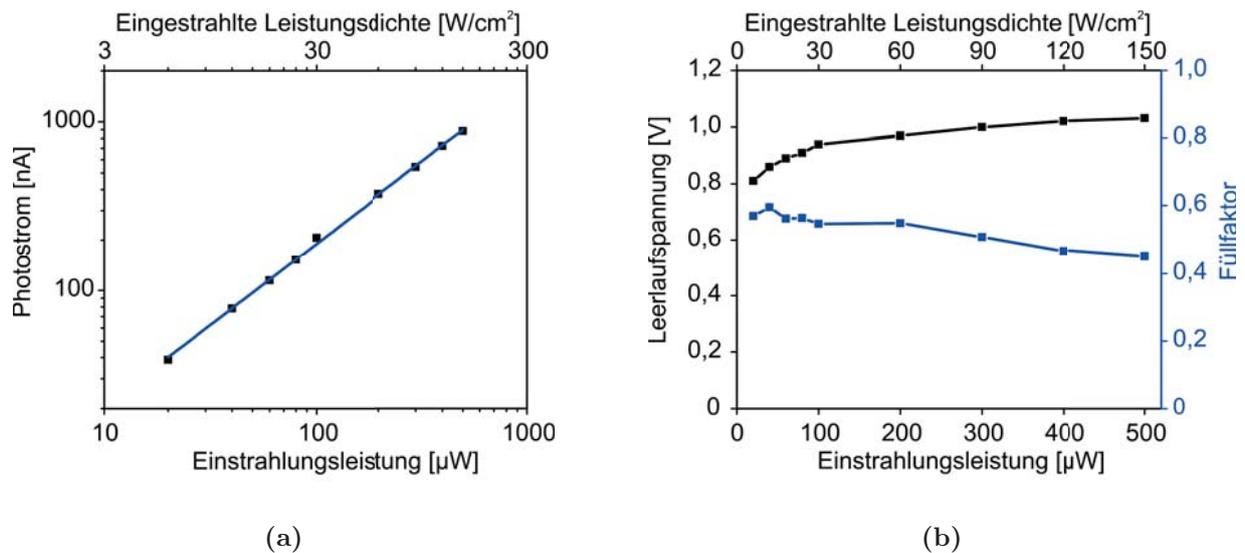


Abb. 5.18: a) Abhängigkeit des Photostroms einer radialen Nanodraht-Diode von der Einstrahlungsleistung in doppellogarithmischer Auftragung. b) Leerlaufspannung (linke Achse) und Füllfaktor (rechte Achse) einer radialen Nanodraht-Diode in Abhängigkeit von der Einstrahlungsleistung [146]. Auf der oberen Achse ist in beiden Abbildungen die eingestrahelte Leistungsdichte aufgetragen. Bei der charakterisierten Struktur handelt es sich um die gleiche n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode, die in Abbildungen 5.15, 5.16 und 5.17a präsentiert wurde.

täten ($\lambda = 532 \text{ nm}$) dargestellt (Probe M4247). Da die homogene Nanodraht-Ausleuchtung hier mit einem 4-fachen statt einem 50-fachen Objektiv und einem größeren Laser-spot realisiert wurde, entsprechen die gleichen eingestrahelten Leistungen kleineren Leistungsdichten als in Abbildung 5.17a. Bei vergleichbaren Leistungsdichten werden in gitterangepassten n-GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p-GaAs-Dioden zweimal höhere Photoströme als in n-GaAs/In_{0,3}Ga_{0,7}P/p-GaAs-Dioden generiert. Die Leerlaufspannung von 1 V ist bei den gitterangepassten Nanodraht-Strukturen zweimal höher als bei gitterverspannten Nano-



5 Radiale Nanodraht–Dioden

draht–Dioden (ca. 0,5 V). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Eignung von gitterfehlangepassten Nanodraht–Strukturen für photovoltaische Zwecke stark eingeschränkt ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die photovoltaische Funktion von n–GaAs/In_{0,5}Ga_{0,5}P/p–GaAs–Kern–Doppelmantel–Nanodraht–Dioden mittels orts aufgelöster Photostrommessungen eindeutig nachgewiesen wurde. Ein effektiver photovoltaischer Wirkungsgrad von 4,7 %, der an einer einzelnen liegenden radialen Nanodraht–Diode unter Standardbeleuchtung bestimmt wurde, macht diese Struktur für den Einsatz in Nanodraht–basierten Solarzellen geeignet. Die photovoltaische Funktion der radialen Nanodraht–Dioden zeigt nur geringfügige Degradation unter Beleuchtung hoher Intensität, was einen sinnvollen Einsatz dieser Strukturen in der Konzentration–Photovoltaik ermöglicht.

6 Top-kontaktierte Nanodraht-Dioden

Die bis jetzt in dieser Arbeit vorgestellte optoelektronische Charakterisierung der Nanodraht-basierten Bauelemente wurde an einzelnen Nanodrähten durchgeführt. Die charakterisierten Nanodraht-Bauelemente wurden nach dem Wachstum auf ein semi-isolierendes Trägersubstrat transferiert. Einzelne liegende Nanodrähte wurden anschließend für die optoelektronische Charakterisierung mittels aufwändiger Elektronenstrahlolithographie kontaktiert.

Für die Massenfertigung von Nanodraht-basierten optoelektronischen Bauelementen kommen jedoch nicht einzelne Nanodrähte, sondern vielmehr großflächige Nanodrahtarrays in Frage. Darüber hinaus ist eine Kontaktierung der frei stehenden Nanodrähte in nicht planarer Geometrie direkt auf dem Wachstumssubstrat erwünscht. Die Kontaktierung sollte möglichst mittels eines Standardverfahrens, wie optische Lithographie, erfolgen und mit der konventionellen CMOS-Technologie kombinierbar sein.

In diesem Kapitel werden die ersten Schritte zur Herstellung und der optoelektronischen Charakterisierung von top-kontaktierten Dioden auf Basis von Nanodrahtarrays vorgestellt. Der pn-Übergang wurde zwischen einem p-dotierten GaAs-Nanodrahtarray und einem n-dotierten GaAs-Substrat realisiert. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Entwicklung erstreckte sich vom Maskenentwurf über das Wachstum und die Betreuung der Prozessierung bis hin zur elektrischen und optischen Charakterisierung von top-kontaktierten Nanodrahtdioden.

6.1 Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden

Der technologische Prozess zur Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden wurde anhand eines bestehenden Herstellungsverfahrens von Heterobipolartransistoren [143] entwickelt und für die Nanodrähte adaptiert. Die wichtigsten technologischen Schritte des Top-Kontakt-Prozesses sind in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. In Abbildung 6.2 sind REM-Aufnahmen der Probe nach entsprechenden Technologie-Schritten gezeigt.

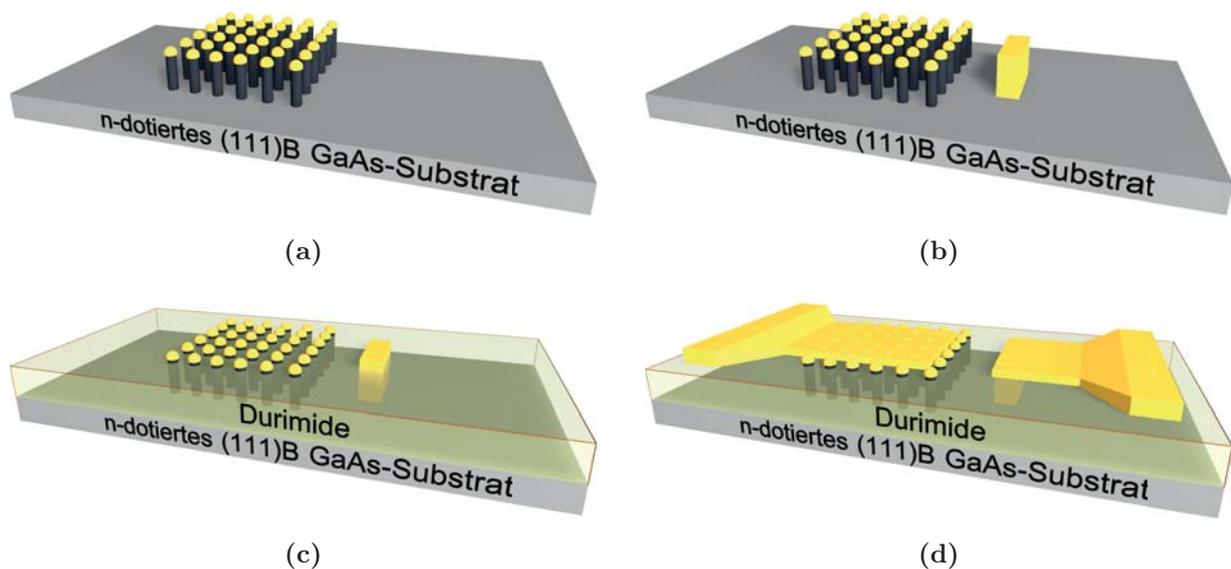


Abb. 6.1: Der schematische Prozessablauf zur Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden: Nanodrahtwachstum (a), Deposition vom Substrat-Kontakt (b), Einbetten in Durimide (c), Deposition vom Top-Kontakt (d).

Zum Nanodrahtwachstum wurde der n-dotierte GaAs-Substrat mit einer Elektronenkonzentration von $n = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Zuerst werden auf dem Substrat Felder für das Nanodrahtwachstum mittels optischer Lithographie definiert, in die anschließend eine 2,5 nm dicke Goldschicht aufgedampft wird. Das auf diese Weise vorstrukturierte Tem-

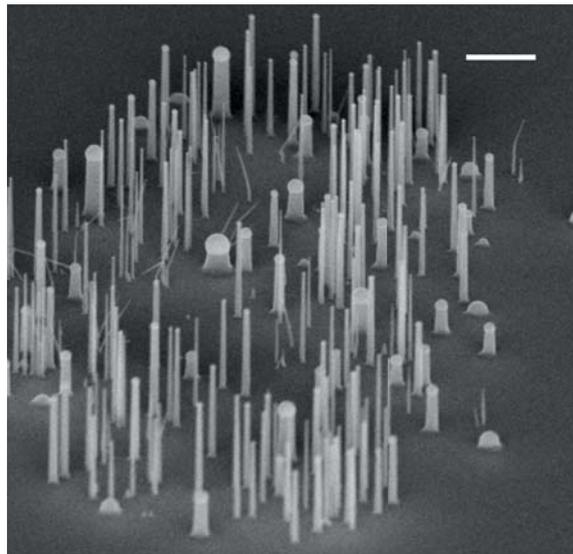
6.1 Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden

plat wird vor dem Wachstum unter Arsenstabilisierung für 5 min einem Ausheizschritt bei 600 °C unterzogen. Während des Ausheizschritts bilden sich aus der aufgedampften dünnen Goldschicht polydisperse Goldnanopartikel aus. Das Wachstum von p-dotierten GaAs-Nanodrähten erfolgte in einem Zwei-Temperatur-Prozess (450 °C, 400 °C) bei in Kapitel 3.1 beschriebenen Parametern (siehe Abbildung 6.1a). Zur p-Dotierung wurde DEZn mit einem II/III-Verhältnis von 0,004 verwendet (Probe M3885). Da der pn-Übergang an der Grenze zwischen Nanodraht und Substrat entstehen soll, wurde hier der sonst immer intrinsisch gewachsene Nanodrahtfuß p-dotiert. Zur Vermeidung eines Dotierstoffgradienten im Nanodraht wurde DEZn bereits vor dem Wachstum vom Nanodrahtfuß für 2 min in den Reaktor eingeleitet. Wie in Abbildung 6.2a zu sehen, haben die gewachsenen Nanodrähte eine Länge von ca. 1 µm und sind im vordefinierten Feld willkürlich verteilt. Laut vorausgegangenen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1) weisen die Nanodrähte eine Löcherkonzentration von $p = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf.

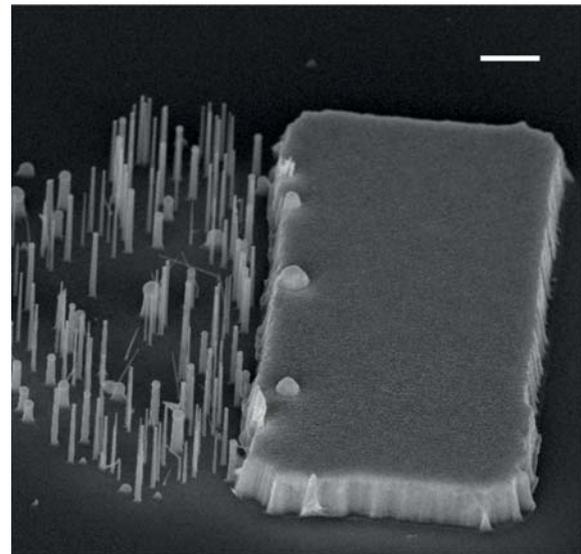
Beim nächsten Technologie-Schritt wird neben dem Nanodraht-Feld mittels optischer Lithographie ein Bereich für den Substrat-Kontakt definiert (siehe Abbildung 6.1b). Als Legierkontakt wurde das Materialsystem Ge (5 nm)/Ni (10 nm)/Ge (10 nm)/Au (800 nm) aufgedampft. In Abbildung 6.2b ist zu erkennen, dass sich einige Nanodrähte aufgrund der Fehljustage der Maske bei der optischen Belichtung unter dem Metall-Steg befinden. Dieses Problem trat bei den Strukturen mit geringen Abständen (ca. 1 µm) zwischen den Nanodraht-Feldern und Metall-Steg verstärkt auf. Zum Optimieren von Kontakteigenschaften wurde an mehreren Proben eine Serie von unterschiedlichen Legierschritten durchgeführt. Die ohmschen Kontakteigenschaften wurden bei einem Legierschritt von 400 °C für 30 s erreicht.

Zum Trennen des oberen Nanodraht-Kontaktes vom Substrat werden die Nanodrähte und der Metall-Steg in ein Polymer (Durimide®) eingebettet. Nach dem Aushärten wird die Durimide-Schicht im Sauerstoffplasma solange heruntergeätzt, bis die Nanodraht-Spitzen und der Metall-Steg aus ihr herausragen, wie in Abbildung 6.1c schematisch gezeigt.

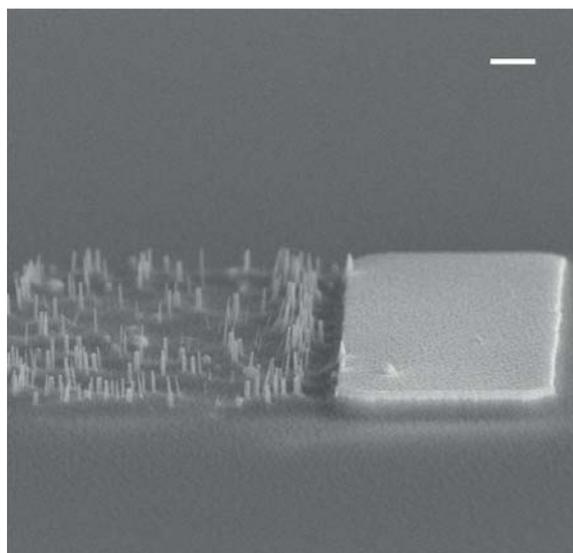
6 Top-kontaktierte Nanodraht-Dioden



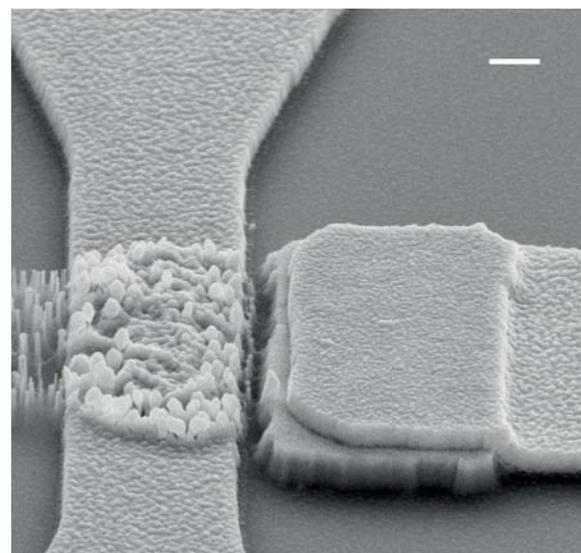
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 6.2: REM-Aufnahmen der Probe nach verschiedenen Schritten des Herstellungsprozesses, die in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt sind [151]: Nanodrahtwachstum (a), Deposition des Substrat-Kontaktes (b), Einbetten in Durimide (c), Deposition des Top-Kontakts (d). Der Messbalken beträgt in allen Abbildungen 1 μm .

6.2 Elektrische und optische Charakterisierung

Anhand der REM–Aufnahme in Abbildung 6.2c ist zu erkennen, dass sowohl die Nanodraht–Spitzen als auch der Substrat–Kontakt durch das Plasmaätzen erfolgreich freigelegt werden, während die Substratoberfläche von Durimide geschützt bleibt. Zum Schluss wurde der obere Kontakt (der sogenannte Top–Kontakt) strukturiert und aufgedampft (siehe Abbildung 6.1d). Als ohmsche Metallisierung zum p–dotierten GaAs–Nanodraht kam Pt (10 nm)/Ti (10 nm)/Pt (25 nm)/Au (400 nm) zum Einsatz. Die REM–Aufnahme der fertigen top–kontaktierten Nanodraht–Diode ist in Abbildung 6.2d dargestellt. Das ausführliche Prozessprotokoll der top–kontaktierten Nanodraht–Dioden ist im Anhang unter A.3 angeführt.

6.2 Elektrische und optische Charakterisierung

Die hergestellten top–kontaktierten Nanodraht–Dioden wurden zuerst elektrisch untersucht. In Abbildung 6.3 ist die Strom–Spannungskennlinie einer top–kontaktierten Nanodraht–Diode bei Raumtemperatur dargestellt.

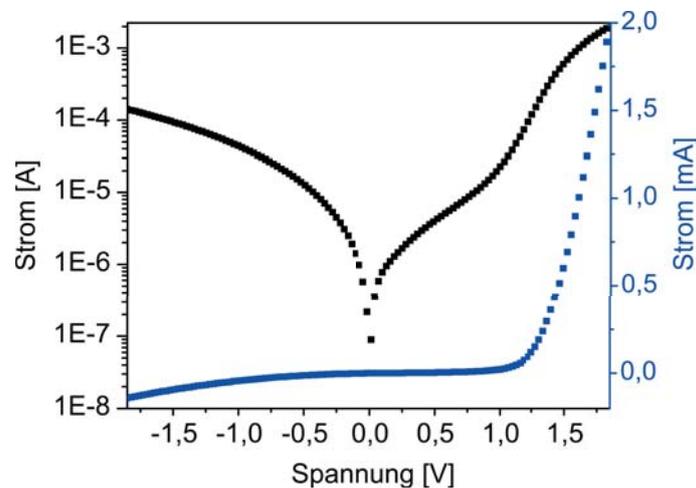


Abb. 6.3: Strom–Spannungskennlinie einer top–kontaktierten Nanodraht–Diode im halb–logarithmischen (linke Achse) und linearen Maßstab (rechte Achse) bei 300 K [151].

6 Top-kontaktierte Nanodraht-Dioden

Das Nanodraht-Feld der charakterisierten Diode enthielt ca. 50 Nanodrähte. Das Bauelement zeigt eine diodentypische Kennlinie mit einem Durchlassstrom von ca. 2 mA bei 2 V und einem Idealitätsfaktor von 1,5 im niedrigen Spannungsbereich. Die Diffusionsspannung der Diode liegt bei 1,3 V, was ungefähr der Bandlücke von GaAs bei Raumtemperatur (1,4 eV) entspricht. Im Vergleich zu einzelnen axialen und radialen Nanodraht-Dioden werden bei den top-kontaktierten Nanodraht-Arrays viel höhere Leckströme beobachtet, was auf Entstehung einer Paralleleitfähigkeit hindeutet. Eine Paralleleitfähigkeit kann durch eine Kombination aus einer dünnen beim Nanodrahtwachstum entstandenen p-dotierten Schicht und der Überlappung vom Metall-Steg mit dem Nanodraht-Feld bei der untersuchten Struktur zustande kommen.

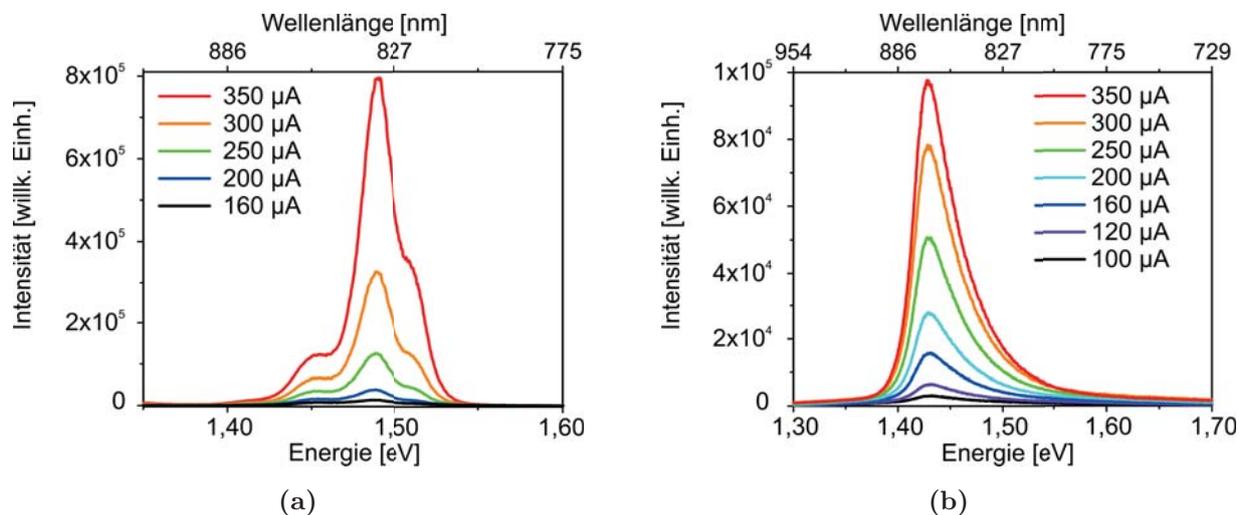


Abb. 6.4: EL-Spektren von einem top-kontaktierten Nanodraht-Array für verschiedene Anregungsströme bei 5 K (a) und 300 K (b) [151].

Zur Untersuchung der Elektrolumineszenz wurde die Probe mit den top-kontaktierten Nanodraht-Arrays auf einen Keramikträger aufgeklebt und gebondet. Elektrolumineszenzmessungen wurden bei Tief- und Raumtemperatur am mikrooptischen Messaufbau durchgeführt. In Abbildung 6.4a sind die EL-Spektren von einem top-kontaktierten Nanodraht-Array bei 5 K für unterschiedliche Stromanregungen dargestellt. Die Nanodraht-Arrays

6.2 Elektrische und optische Charakterisierung

zeigen bei 5 K eine starke Elektrolumineszenz um 1,488 eV, die auf eine Elektron–Loch–Rekombination über das Akzeptorband in p-dotierten GaAs–Nanodrähten zurückgeführt wird. Neben dem Hauptmaximum sind bei 1,45 eV und 1,52 eV zwei Nebenmaxima zu beobachten. Der Peak bei 1,45 eV wurde in Referenz [113] an GaAs–pn–Übergängen beobachtet und wurde dort durch Tunnel–unterstützte Rekombination am abrupten pn–Übergang erklärt. Das Maximum bei 1,52 eV entspricht der Bandlücke von GaAs bei 5 K und stammt somit von der Band–Band–Rekombination am pn–Übergang. Bei Raumtemperatur wird nur das Maximum bei 1,427 eV beobachtet (siehe Abbildung 6.4b). Da diese Energie der Bandlücke von GaAs bei Raumtemperatur entspricht, wird diese Emission durch Band–Band–Übergänge am pn–Übergang erklärt. Die Nebenmaxima, die bei 5 K beobachtet wurden, sind aufgrund der Breite der Spektren bei Raumtemperatur nicht auflösbar.

Die Elektrolumineszenz an top–kontaktierten Nanodraht–Arrays zeigt eindeutig, dass der pn–Übergang zwischen den p-dotierten Nanodrähten und dem n-dotierten Substrat erfolgreich realisiert wurde. Die hier entwickelte Technologie stellt somit einen Machbarkeitsnachweis für die Herstellung von top-kontaktierten Bauelementen auf Basis von Nanodraht–Arrays dar. Da der Top–Kontakt optisch nicht transparent ist, wurde im Experiment nur solche Emission registriert, die durch Streuung die Diodenstruktur seitlich verlassen hat (siehe Abbildung 6.2d). Aus diesem Grund ist die hier eingesetzte obere Metallisierung nicht optimal für die Erzielung einer effizienten Lichtauskopplung. In den weiterführenden Arbeiten sollte der obere Metallkontakt durch einen transparenten Kontakt (z. B. Indium–Zinn–Oxid) ersetzt werden, um einen höheren optischen Wirkungsgrad des Bauelements zu erreichen.



7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden wachstumstechnische Voraussetzungen für die Entwicklung von GaAs-Nanodraht-basierten Lichtemittern und Solarzellen geschaffen sowie Nanodraht-Bauelemente mit optoelektronischer und photovoltaischer Funktionalität realisiert. Die optischen und photovoltaischen Eigenschaften der vorgestellten Nanodraht-Bauelemente wurden charakterisiert. Anhand der Ergebnisse wurden Wege zur Optimierung der Bauelemente diskutiert.

Die Dotierung der Nanodrähte im VLS-Wachstumsmodus, welcher in dieser Arbeit zum Einsatz kam, ist eine große Herausforderung auf dem Weg zur Realisierung von optoelektronischen Nanodraht-basierten Bauelementen. In dieser Arbeit gelang es erstmals sowohl p- als auch n-Dotierung der GaAs-Nanodrähte im VLS-Modus erfolgreich zu realisieren. Die p-Typ Dotierung wurde mit Diethylzink erzielt und wies einen axialen Gradienten entlang der Nanodrahtlänge auf. Die mittlere Löcherkonzentration im Nanodraht konnte im Bereich von $4,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ durch die Variation des DEZn-Angebots kontrolliert eingestellt werden. Die n-Typ Dotierung mit einer mittleren Elektronenkonzentration von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wurde mit Hilfe von Tetraethylzinn erzielt und zeigte ebenfalls einen axialen Anstieg in Richtung der Nanodrahtspitze. Zum Verständnis des Dotierstoffgradienten wurde eine theoretische Modellvorstellung des VLS-Dotierungsprozesses entwickelt. Auf Basis dieses Modells wurde für die Nanodrahtdotierung eine Vorsättigungstechnik angewendet und mit deren Hilfe eine homogene p-Typ Dotierung entlang der Nanodrahtlänge erreicht. Aufgrund des geringen Segregationskoeffizienten von Zinn in GaAs

haben jedoch die untersuchten Vorsättigungszeiten keinen Einfluss auf die Verteilung der n-Dotierung gezeigt.

Zur Untersuchung des axialen Dotierstoffprofils in GaAs-Nanodrähten wurde die μ -Photolumineszenz als schnelle kontaktlose Charakterisierungstechnik angewendet. Es wurde gezeigt, dass Dotierstoffgradienten in Nanodrähten mittels dieser Technik gut abgebildet werden können. Darüber hinaus konnte im Falle der n-Dotierung sogar die quantitative Verteilung der Elektronenkonzentration entlang des Nanodrahts abgeschätzt werden. Diese stand in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung anhand elektrischer Messungen.

Auf Basis erfolgreicher p- und n-Dotierung wurden in dieser Dissertation erstmals GaAs-Nanodraht-pn-Übergänge in axiale Wachstumsrichtung realisiert. Die axialen Nanodraht-Dioden zeigten eine gute gleichrichtende Wirkung mit einem Gleichrichterverhältnis von $2 \cdot 10^3$ bei ± 1 V. Die Sperrströme der axialen Nanodraht-Dioden lagen im Pikoampere-Bereich, was diese Bauelemente für einen möglichen Einsatz in der Photosensorik interessant macht. Aufgrund des Memory-Effekts des VLS-Wachstums entsteht in einem axialen Nanodraht-pn-Übergang eine kompensierte Zone. Diese wurde mit Hilfe der μ -Photolumineszenz im Bereich des Dotierstoffübergangs nachgewiesen. Axiale Nanodraht-Dioden demonstrierten eine starke Elektrolumineszenz im nahen Infrarot an der Position des pn-Übergangs. Darüber hinaus zeigten sie eine ausgeprägte photovoltaische Funktionalität, wobei die optische Generation der Ladungsträger im Bereich des axialen pn-Übergangs stattfand. Unter Standardbeleuchtung demonstrierten die axialen Nanodraht-Dioden einen effektiven photovoltaischen Wirkungsgrad von 9 %, was zu den besten Werten für die derzeit bekannten Nanodraht-basierten photovoltaischen Bauelementen zählt. Selbst bis zu einer Beleuchtung, die mit einer 900-fachen solaren Konzentrationsrate vergleichbar ist, wurde bei den axialen Nanodraht-Dioden keine Degradation der photovoltaischen Eigenschaften festgestellt. Somit sind die realisierten axialen Nanodraht-Bauelemente für einen möglichen Einsatz in der Konzentration-Photovoltaik gut geeignet.



7 Zusammenfassung

Ein radialer Nanodraht-pn-Übergang bildet die Grundlage für viele Nanodraht-basierte Solarzellen-Konzepte. Die in dieser Arbeit entwickelten VS-gewachsenen p-GaAs- und InGaP-Nanodraht-Hüllen wurden mit der n-Typ-Dotierung im VLS-Modus kombiniert, um radiale n-GaAs/InGaP/p-GaAs-Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Dioden herzustellen. Die realisierten radialen Nanodraht-Dioden ermöglichten ein selektives Abätzen der äußeren Hüllen und gewährleisteten somit einen reproduzierbaren Herstellungsprozess. Die radialen Dioden zeigten ein diodentypisches Verhalten mit einem Gleichrichterverhältnis von $4 \cdot 10^3$ bei ± 1 V. Die ausgeprägte Raumtemperatur-Elektrolumineszenz im nahen Infrarot belegt die gute kristalline Qualität von hergestellten Nanodrähten. Aufgrund der Lichtwellenleitung in der koaxialen Kern-Doppelmantel-Nanodraht-Diode, trat die maximale Lichtemission im Wesentlichen an den Enden der Nanodraht-Struktur auf. Diese Eigenschaft der Kern-Mantel-Strukturen könnte in Zukunft für die Herstellung von elektrisch gepumpten Nanodraht-Lasern genutzt werden. Die photovoltaische Funktionalität der radialen Nanodraht-Dioden wurde mittels orts aufgelöster Photostrom-Spektroskopie nachgewiesen. Die Photostrom-Generation fand im Bereich des gesamten p-i-n-Übergangs statt. Eine effektive solare Umwandlungseffizienz von 4,7 % unter Standardbeleuchtung macht diese Strukturen für die Verwendung in Solarzellen auf Basis radialer Nanodraht-Arrays geeignet. Ihr stabiles photovoltaisches Verhalten unter Beleuchtung hoher Intensität macht ihren Einsatz insbesondere in der Konzentration-Photovoltaik interessant.

Da für eine Massenproduktion der Nanodraht-basierten Lichtemitter und Solarzellen statt einzelner Nanodrähte vielmehr großflächige Nanodraht-Arrays interessant sind, wurde in dieser Dissertation eine Technologie zur Top-Kontaktierung von Nanodraht-Arrays untersucht. Auf Basis dieser Technologie wurden die top-kontaktierten Nanodraht-Dioden hergestellt. Die starke Elektrolumineszenz dieser Dioden lieferte den Machbarkeitsnachweis des entwickelten technologischen Ansatzes.



Im Laufe der Dissertation wurde im Fachbereich Halbleitertechnik ein mikrooptischer Messplatz für hoch ortsauflösende optoelektronische und photovoltaische Charakterisierung der Nanodraht-Strukturen aufgebaut und automatisiert. Die in dieser Arbeit erreichten Ergebnisse im Bereich der optoelektronischen und photovoltaischen Charakterisierung der Nanodraht-Bauelemente haben maßgeblich dazu beigetragen, dass die aktuellen BMBF- und DFG-Forschungsprojekte „Nanostrukturierte III-V/Si-Solarzellen“ bzw. „Elektrisch gepumpte III-V Nanodraht-basierte Lichtemitter“ eingeworben werden konnten. Im Rahmen dieser Projekte sollen effiziente großflächige Nanodraht-Solarzellen sowie elektrisch gepumpte Kern-Hülle-Nanodraht-Laser entwickelt werden, die aktuelle wissenschaftliche Herausforderungen in der Nanodraht-Forschung darstellen.



A Anhang

A.1 Berechnung der Materialangebote bei einem MOVPE–Epitaxie–Prozess

In diesem Anhang wird die Berechnung der Materialangebote für einen Epitaxie–Prozess an der eingesetzten MOVPE–Anlage von Typ AIX 200 exemplarisch durchgeführt. Als Beispiel wird das Wachstum axialer Nanodraht pn–Übergänge (Probe M4177) betrachtet, die in dieser Dissertation eine zentrale Rolle spielen.

In Tabelle A.1 sind die N₂–Trärgas–Flüsse angegeben, die während der Epitaxie den RUN–Leitungen zugeführt werden.

RUN MO	800 ml/min
RUN Dotierstoffe	900 ml/min
RUN Hydride	900 ml/min

Tabelle A.1: N₂–Trärgas–Flüsse durch die RUN–Leitungen während der Epitaxie.

Die MFC–Flüsse aller beim Nanodrahtwachstum verwendeten MOVPE–Quellen sowie zugehörigen Bubblerdrücke und –temperaturen sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Die Trimethylaluminium–Leitung wird dabei für den Ausgleich des Gesamtflusses benutzt. Der Bubbler selbst ist auf Bypass geschaltet und wird während der Epitaxie nicht verwendet.

A.1 Berechnung der Materialangebote bei einem MOVPE–Epitaxie–Prozess

	Q_{Source} ml/min	Q_{Push} ml/min	Q_{Dilute} ml/min	Q_{Inject} ml/min	p_{Bubbler} mbar	T_{Bubbler} °C
TMGa	3	297	-	-	1200	10
TMAI	5	295	-	-	1200	20
TBAs	22	-	173	34	500	10
DEZn	5,5	-	400	10	1200	20
TESn	45	-	62	85	500	20

Tabelle A.2: MFC–Flüsse, Bubblerdrücke und –temperaturen der eingesetzten MOVPE–Quellen.

Während der Epitaxie wurde ein Reaktordruck von 50 mbar eingestellt. Der Gesamtfluss im Reaktor beim Nanodrahtwachstum beträgt:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Total}} &= 800 (\text{Run MO}) + 900 (\text{Run Dotierstoffe}) + 900 (\text{Run Hydride}) + 34 (\text{TBAs}_{\text{Inject}}) \\
 &+ 3 (\text{TMGa}_{\text{Source}}) + 297 (\text{TMGa}_{\text{Push}}) + 10 (\text{DEZn}_{\text{Inject}}) + 5 (\text{TMAI}_{\text{Source}}\text{-Ausgleich}) \\
 &+ 295 (\text{TMAI}_{\text{Push}}\text{-Ausgleich}) = 3244 \text{ ml/min} .
 \end{aligned}$$

Materialangebot von Trimethylgallium

Der Partialdruck der TMGa–Quelle, die eine reguläre Quellenkonfiguration hat, kann mit Hilfe von Formel 2.2 berechnet werden. Der Sättigungsdruck von TMGa im Bubbler wird mit Hilfe der Materialkonstanten aus dem Datenblatt des Herstellers und der Bubbler­temperatur berechnet:

$$p_{\text{Sätt, TMGa}} (10 \text{ °C}) = 10^{8,07 - \frac{1703}{273+10}} \cdot 1,33 \text{ mbar} = 150 \text{ mbar} .$$

Nach dem Einsetzen der Zahlenwerte in Formel 2.2 ergibt sich für den Partialdruck:

$$p_{\text{TMGa}} = 50 \text{ mbar} \cdot \frac{3 \text{ ml/min}}{3244 \text{ ml/min}} \cdot \frac{150 \text{ mbar}}{(1200 - 150) \text{ mbar}} = 6,61 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} .$$



A Anhang

Daraus berechnet sich der Molenbruch von Trimethylgallium im Reaktor:

$$\chi_{\text{TMGa}} = \frac{p_{\text{TMGa}}}{p_{\text{Total}}} = \frac{6,61 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}}{50 \text{ mbar}} = 1,32 \cdot 10^{-4}.$$

Materialangebot von Tertiärbutylarsin

Da TBAs-Precursor eine Dotierquellenkonfiguration hat, wird der Partialdruck von TBAs im Reaktor mit Hilfe von Formel 2.3 bestimmt.

$$p_{\text{Sätt, TBAs}}(10^\circ\text{C}) = 10^{7,243 - \frac{1509}{273+10}} \cdot 1,33 \text{ mbar} = 108 \text{ mbar}$$

$$X = \frac{p_{\text{Sätt, TBAs}}(10^\circ\text{C})}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt, TBAs}}(10^\circ\text{C})} = \frac{108 \text{ mbar}}{500 \text{ mbar} - 108 \text{ mbar}} = 0,2755$$

$$p_{\text{TBAs}} = 50 \text{ mbar} \cdot \frac{34 \text{ ml/min}}{3244 \text{ ml/min}} \cdot \frac{22 \text{ ml/min}}{173 \text{ ml/min} + 22 \text{ ml/min} \cdot (1 + X)} \cdot X$$
$$= 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$$

$$\chi_{\text{TBAs}} = \frac{p_{\text{TBAs}}}{p_{\text{Total}}} = \frac{1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}}{50 \text{ mbar}} = 3,16 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\text{V}}{\text{III}} = \frac{\chi_{\text{TBAs}}}{\chi_{\text{TMGa}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4}}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 2,39$$

Materialangebot von Diethylzink

$$p_{\text{Sätt, DEZn}}(20^\circ\text{C}) = 10^{8,28 - \frac{2109}{273+10}} \cdot 1,33 \text{ mbar} = 16,2 \text{ mbar}$$

$$X = \frac{p_{\text{Sätt, DEZn}}(20^\circ\text{C})}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt, DEZn}}(20^\circ\text{C})} = \frac{16,2 \text{ mbar}}{1200 \text{ mbar} - 16,2 \text{ mbar}} = 0,0137$$

$$p_{\text{DEZn}} = 50 \text{ mbar} \cdot \frac{10 \text{ ml/min}}{3244 \text{ ml/min}} \cdot \frac{5,5 \text{ ml/min}}{400 \text{ ml/min} + 5,5 \text{ ml/min} \cdot (1 + X)} \cdot X$$
$$= 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$$

$$\chi_{\text{DEZn}} = \frac{p_{\text{DEZn}}}{p_{\text{Total}}} = \frac{2,86 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}}{50 \text{ mbar}} = 5,72 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{\chi_{\text{DEZn}}}{\chi_{\text{TMGa}}} = \frac{5,72 \cdot 10^{-7}}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 0,0043$$

Materialangebot von Tetraethylzinn

$$p_{\text{Sätt, TESn}}(20^\circ\text{C}) = 10^{8,9 - \frac{2739}{273+10}} \cdot 1,33 \text{ mbar} = 0,4739 \text{ mbar}$$

$$X = \frac{p_{\text{Sätt, TESn}}(20^\circ\text{C})}{p_{\text{Bubbler}} - p_{\text{Sätt, TESn}}(20^\circ\text{C})} = \frac{0,4739 \text{ mbar}}{500 \text{ mbar} - 0,4739 \text{ mbar}} = 0,0009487$$

$$p_{\text{TESn}} = 50 \text{ mbar} \cdot \frac{85 \text{ ml/min}}{3244 \text{ ml/min}} \cdot \frac{45 \text{ ml/min}}{62 \text{ ml/min} + 45 \text{ ml/min} \cdot (1 + X)} \cdot X$$

$$= 5,23 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$$

$$\chi_{\text{TESn}} = \frac{p_{\text{TESn}}}{p_{\text{Total}}} = \frac{5,23 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}}{50 \text{ mbar}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{\text{IV}}{\text{III}} = \frac{\chi_{\text{TESn}}}{\chi_{\text{TMGa}}} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 0,08$$

A.2 Berechnung des Dotierstoffprofils beim VLS–Wachstum

Zur Bestimmung des qualitativen Verlaufs vom Dotierstoffprofil beim VLS–Nanodrahtwachstum, betrachten wir folgendes Modell. Beim Wachstum von einem undotierten Nanodraht im stationären Zustand wird die Dotierstoffquelle abrupt zugeschaltet. Für die Bestimmung der zeitlichen Änderung der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen betrachten wir die Flussbilanz. Die zeitliche Änderung der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen c_{D}^{L} muss sich direkt proportional verhalten zur Differenz zwischen dem Dotierstoffzufluss aus der Gasphase F und dem Dotierstoffabfluss in den Kristall $J^{\text{S}} \cdot A_{\text{LS}}$. Für die Flussbilanz gilt:

$$\frac{dc_{\text{D}}^{\text{L}}}{dt} \cdot R = \frac{F}{A_{\text{LS}}} - v \cdot c_{\text{D}}^{\text{S}} = \frac{F}{A_{\text{LS}}} - v \cdot k \cdot c_{\text{D}}^{\text{L}} = v \cdot k \cdot (A - c_{\text{D}}^{\text{L}}), \quad (\text{A.1})$$

wobei $A = F/(v \cdot k \cdot A_{\text{LS}})$. $R = V/A_{\text{LS}}$ ist das Verhältnis vom Goldtropfenvolumen zur Goldtropfen–Kristall–Grenzfläche und v ist die Nanodrahtwachstumsrate. In der oberen Formel wurde berücksichtigt, dass an der Nanodrahtwachstumsfront ein lokales Gleich-



A Anhang

gewicht herrscht. Die Dotierstoffkonzentrationen in der festen und in der flüssigen Phase sind deswegen durch den Segregationskoeffizienten miteinander verknüpft:

$$c_D^S = k \cdot c_D^L. \quad (\text{A.2})$$

Nach der Umstellung von Formel A.1, erhält man eine Differentialgleichung für die Bestimmung der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen:

$$\frac{dc_D^L}{(A - c_D^L)} = \frac{v \cdot k}{R} \cdot dt.$$

Eine unbestimmte Integration dieser Gleichung ergibt:

$$-\ln(A - c_D^L) + B = \frac{v \cdot k \cdot t}{R}, \quad (\text{A.3})$$

wobei B eine Integrationskonstante ist. Ihr Wert kann aus den Randbedingungen $c_D^L(\tau) = \hat{c}_D^L$ und $l_0 = v \cdot \tau$ bestimmt werden:

$$B = \frac{l_0 \cdot k}{R} + \ln(A - \hat{c}_D^L).$$

l_0 ist die Nanodrahtlänge bei der die Dotierstoffkonzentration \hat{c}_D^L erreicht wird. τ ist die Verzögerungszeit, die dafür notwendig ist.

Wird die Integrationskonstante B in Gleichung A.3 eingesetzt, so erhält man für die Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen folgende Lösung:

$$c_D^L(l) = A - (A - \hat{c}_D^L) \cdot \exp\left(\frac{k}{R} \cdot (l_0 - l)\right).$$

Wird nun berücksichtigt, dass die Dotierstoffkonzentration im Nanodraht mit der Dotierstoffkonzentration im Goldtropfen über den Segregationskoeffizienten verbunden ist (Gleichung A.2), und $A = F/(v \cdot k \cdot A_{LS})$, so erhält man:

$$c_D^S(l) = \frac{F}{v \cdot A_{LS}} - \left(\frac{F}{v \cdot A_{LS}} - \hat{c}_D^S\right) \cdot \exp\left(\frac{k}{R} \cdot (l_0 - l)\right).$$

Dabei ist $l_0 = v \cdot \tau$. τ ist somit die für das Erreichen eines homogenen Dotierstoffprofils notwendige Verzögerungszeit.

A.3 Prozessprotokoll der top-kontaktierten Nanodraht-Dioden

In Tabelle A.3 ist das gesamte Prozessprotokoll mit den einzelnen Technologieschritten für die Herstellung von top-kontaktierten Nanodraht-Dioden angeführt. Für die Strukturierung der Probe wird der Maskensatz mit der Bezeichnung NWTopCon verwendet, der im Laufe der Dissertation entwickelt wurde.

Tabelle A.3: Prozessprotokoll der top-kontaktierten Nanodraht-Dioden

Verlauf	Prozessschritt	Einzelschritte
Justiermarken	1 Lösungsmittelreinigung	
		Aceton/Propanol (heiß)
	2 Oxidreinigung	
		HCl : H ₂ O (1:4), 20 s
		DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen
	3 Kontrolle (Lichtmikroskop)	
		Kontrolle nach Resten, Abdeckung
	4 Strukturierung der E-Beam-Marken	
		Maske: ebMark1
		ArP 5350 5000/30/7000 (Prg. 5)
		Hotplate: 95 °C, 15 min
		Belichten: 5,5 s
		Entwickeln: 1:2, 1,5 min
		DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen
	5 Kontrolle (Lichtmikroskop)	
		Kontrolle nach Resten
	6 O ₂ -Plasmaschritt	

Weiter auf der nächsten Seite



A Anhang

Verlauf	Prozessschritt	Einzelschritte
		1 min, 25 W O ₂ -Plasma
		7 Oxidreinigung
		NH ₃ :H ₂ O (1:10): 20 s; N ₂ -Trocknen
		8 Metallisierung
		Ti/Ge 150/150 nm
		9 Lift-off
		Aceton/Propanol
		10 Kontrolle (Lichtmikroskop)
		11 Schichtdickenmessung (Dektak)
		Messung der Metallisierungshöhe
	Nanodraht-Felder	
		Maske: pMesa2
		ArP 5350 5000/30/7000 (Prg. 5)
		Hotplate: 95 °C, 15 min
		Belichten: 5,5 s
		Entwickeln: 1:2, 1,5 min
		DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen
		13 Kontrolle (Lichtmikroskop)
		Kontrolle nach Resten
		14 O ₂ -Plasmaschritt
		1 min, 25 W O ₂ -Plasma
		15 Goldschichtdeposition
		Au 2,5 nm
		16 Lift-off
		Aceton/Propanol
		17 Whisker-Wachstum in der MOVPE

Weiter auf der nächsten Seite



A.3 Prozessprotokoll der top-kontaktierten Nanodraht-Dioden

Verlauf	Prozessschritt	Einzelschritte	
Substrat-Kontakt	18 Strukturierung des Substrat-Kontakts		
		Maske: nCon	
		ArP 5350 5000/30/7000 (Prg. 5)	
		Hotplate: 95 °C, 15 min	
		Belichten: 5,5 s	
		Entwickeln: 1:2, 1,5 min	
		DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen	
		19 Kontrolle (Lichtmikroskop)	
			Kontrolle nach Resten
		20 O ₂ -Plasmaschritt	
			1 min, 25 W O ₂ -Plasma
		21 Oxidreinigung	
			NH ₃ :H ₂ O (1:10): 20 s; N ₂ -Trocknen
		22 Ätzschritt	
			H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O (1:1:25), 30 s
		23 Metallisierung	
			Ge/Ni/Ge/Au 5/10/10/800 nm
		24 Lift-off	
			Aceton/Propanol
		25 Legierschritt	
			400 °C, 30 s
		26 Kontrolle (Lichtmikroskop)	
		27 Oxidreinigung	
			HCl : H ₂ O (1:4), 20 s
			DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen
		28 Durimide	

Weiter auf der nächsten Seite



A Anhang

Verlauf	Prozessschritt	Einzelschritte
Durimide-Schritt + Top-Kontakt		Durimide aufschleudern (1:1), Prg. 8
	29 Konditionieren	
		30 min, Raumtemperatur
	30 Plasma Ascher	
		12 min, 50 W O ₂ -Plasma
		bei Bedarf + ... 2 min 50 W O ₂ -Plasma
	31 Annealing	
		2 Std im Ofen bei 200 °C
		RTA (Prog. IPAQ_iso.1)
	32 Top-Kontakt-Metallisierung	
		Maske: iMetal2
		ArP 5350 5000/30/7000 (Prg. 5)
		Hotplate: 95 °C, 15 min
		Belichten: 5,5 s
		Entwickeln: 1:2, 1,5 min
		DI-Wasser (60 s), N ₂ -Trocknen
	33 Kontrolle (Lichtmikroskop)	
		Kontrolle nach Resten
	34 O ₂ -Plasmaschritt	
		2 min, 25 W O ₂ -Plasma
	35 Oxidreinigung	
		NH ₃ :H ₂ O (1:10): 20 s; N ₂ -Trocknen
	36 Metallisierung	
		Pt/Ti/Pt/Au 10/10/25/400 nm
	37 Lift-off	
		Aceton/Propanol

Quellenverzeichnis

Zitierte Quellen

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors. report. *online*, 2011. <http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/2011Chapters/2011ExecSum.pdf>.
- [2] M.T. Bohr. Nanotechnology goals and challenges for electronic applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 1(1):56–62, 2002.
- [3] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C. M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today*, 9(10):18–27, 2006.
- [4] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, 415(6872):617–620, 2002.
- [5] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, and E. P. A. M. Bakkers. Single quantum dot nanowire LEDs. *Nano Letters*, 7(2):367–371, 2007.
- [6] C. Colombo, M. Heibeta, M. Gratzel, and A. Fontcuberta i Morral. Gallium arsenide p–i–n radial structures for photovoltaic applications. *Applied Physics Letters*, 94(17):173108, 2009.



Quellenverzeichnis

- [7] B. M. Borg, K. A. Dick, B. Ganjipour, M.-E. Pistol, L.-E. Wernersson, and C. Thelander. InAs/GaSb heterostructure nanowires for tunnel field-effect transistors. *Nano Letters*, 10(10):4080–4085, 2010.
- [8] J. Wallentin, J. M. Persson, J. B. Wagner, L. Samuelson, K. Deppert, and M. T. Borgström. High-performance single nanowire tunnel diodes. *Nano Letters*, 10(3):974–979, 2010.
- [9] A. Fuhrer, L. E. Fröberg, J. N. Pedersen, M. W. Larsson, A. Wacker, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. Few electron double quantum dots in InAs/InP nanowire heterostructures. *Nano Letters*, 7(2):243–246, 2007.
- [10] P. Svensson, T. Mårtensson, J. Trägårdh, C. Larsson, M. Rask, D. Hessman, L. Samuelson, and J. Ohlsson. Monolithic GaAs/InGaP nanowire light emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 19(30):305201, 2008.
- [11] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui. GaAs/AlGaAs core multishell nanowire-based light-emitting diodes on Si. *Nano Letters*, 10(5):1639–1644, 2010.
- [12] S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, and P. Caroff. High yield of self-catalyzed GaAs nanowire arrays grown on silicon via gallium droplet positioning. *Nanotechnology*, 22(27):275602, 2011.
- [13] V. J. Logeeswaran, A. Sarkar, M. S. Islam, N. P. Kobayashi, J. Straznicky, X. Li, W. Wu, S. Mathai, M. R. T. Tan, S.-Y. Wang, and R. S. Williams. A 14-ps full width at half maximum high-speed photoconductor fabricated with intersecting InP nanowires on an amorphous surface. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 91:1–5, 2008.
- [14] N. Han, F. Wang, A. T. Hui, J. J. Hou, G. Shan, F. Xiu, T. Hung, and J. C. Ho. Facile synthesis and growth mechanism of Ni-catalyzed GaAs nanowires on non-crystalline substrates. *Nanotechnology*, 22(28):285607, 2011.



- [15] V. Dhaka, T. Haggren, H. Jussila, H. Jiang, E. Kauppinen, T. Huhtio, M. Sopanen, and H. Lipsanen. High quality GaAs nanowires grown on glass substrates. *Nano Letters*, 12(4):1912–1918, 2012.
- [16] J. M. Weisse, C. H. Lee, D. R. Kim, and X. Zheng. Fabrication of flexible and vertical silicon nanowire electronics. *Nano Letters*, 12(6):3339–3343, 2012.
- [17] A. M. Munshi, D. L. Dheeraj, V. T. Fauske, D.-C. Kim, A. T. J. van Helvoort, B.-O. Fimland, and H. Weman. Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth. *Nano Letters*, 12(9):4570–4576, 2012.
- [18] J. Y. Kwon, D. H. Lee, M. Chitambar, S. Maldonado, A. Tuteja, and A. Boukai. High efficiency thin upgraded metallurgical-grade silicon solar cells on flexible substrates. *Nano Letters*, 10(10):5143–5147, 2012.
- [19] H.-M. Kim, Y.-H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, and K. S. Chung. High-brightness light emitting diodes using dislocation-free In-GaN/GaN multiquantum-well nanorod arrays. *Nano Letters*, 4:1059–1062, 2004.
- [20] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa. GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals. *Applied Physics Letters*, 60(6):745–747, 1992.
- [21] K. Haraguchi, T. Katsuyama, and K. Hiruma. Polarization dependence of light emitted from GaAs p-n junctions in quantum wire crystals. *Journal of Applied Physics*, 75(8):4220–4225, 1994.
- [22] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nat. Mater.*, 9:239–244, 2010.



Quellenverzeichnis

- [23] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449(7164):885–889, 2007.
- [24] E. Garnett and P. Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells. *Nano Letters*, 10(3):1082–1087, 2010.
- [25] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(18):183516, 2007.
- [26] N. H. Karam, R. A. Sherif, and R. R. King. Multijunction concentrator solar cells: An enabler for low-cost photovoltaic systems. In Antonio L. Luque and Andreev Viacheslav, editors, *Concentrator Photovoltaics*, volume 130 of *Springer Series in Optical Sciences*, pages 199–219. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [27] M. W. Wanlass, S. P. Ahrenkiel, R.K. Ahrenkiel, D. S. Albin, J.J. Carapella, A. Duda, J.F. Geisz, S. Kurtz, T. Moriarty, R.J. Wehrer, and B. Wernsman. Lattice-mismatched approaches for high-performance, III–V photovoltaic energy converters. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, pages 530–535, Jan 2005.
- [28] I. Regolin. *Wachstum von Nanodrähten mittels der Metallorganischen Gasphasenepitaxie*. Dissertation, Universität Duisburg–Essen, Cuvillier Verlag Göttingen, 2010.
- [29] AIXTRON AG. Product Information, Close Coupled Showerhead CRIUS II–XL, 2011.
- [30] G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor–Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, Boston, 1989.

- [31] T. Kampschulte. *MOCVD von ZnSe für Sperrkontakte in Heterosolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten*. Dissertation, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, 1999.
- [32] W. Prost. *Technologie der III/V-Halbleiter*. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [33] P. Velling. *Zur metallorganischen Gasphasenepitaxie mittels nicht-gasförmiger Quellen für elektronische Heterostrukturbauelemente, basierend auf III/V-Halbleitern*. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, Erlangen, 2002.
- [34] J. Noborisaka, J. Motohisa, and T. Fukui. Catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective-area metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 86(21):213102, 2005.
- [35] B. Mandl, J. Stangl, T. Mårtensson, A. Mikkelsen, J. Eriksson, L. S. Karlsson, G. Bauer, L. Samuelson, and W. Seifert. Au-free epitaxial growth of InAs nanowires. *Nano Letters*, 6(8):1817–1821, 2006.
- [36] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89–90, 1964.
- [37] I. Regolin, V. Khorenko, W. Prost, F. J. Tegude, D. Sudfeld, J. Kästner, G. Dumpich, K. Hitzbleck, and H. Wiggers. GaAs whiskers grown by metal-organic vapor-phase epitaxy using Fe nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101(5):054318, 2007.
- [38] K. Hillerich, M. E. Messing, L. R. Wallenberg, K. Deppert, and K. A. Dick. Epitaxial InP nanowire growth from Cu seed particles. *Journal of Crystal Growth*, 315(1):134–137, 2011.
- [39] M. S. Gudiksen and C. M. Lieber. Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 122(36):8801–8802, 2000.



Quellenverzeichnis

- [40] Y. Wu and P. Yang. Direct observation of vapor–liquid–solid nanowire growth. *Journal of the American Chemical Society*, 123(13):3165–3166, 2001.
- [41] M. E. Messing, K. Hillerich, J. Bolinsson, K. Storm, J. Johansson, K. A. Dick, and K. Deppert. A comparative study of the effect of gold seed particle preparation method on nanowire growth. *Nano Research*, 3(7):506–519, 2010.
- [42] BBInternational. Product Information, Gold Colloid: 100 nm, 2010.
- [43] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber. Diameter–controlled synthesis of single–crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 78(15):2214–2216, 2001.
- [44] Y. Wu, H. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, and P. Yang. Inorganic semiconductor nanowires: Rational growth, assembly, and novel properties. *Chem. Eur. J.*, 8(6):1260–1268, 2002.
- [45] C. Gutsche. *Herstellung von Goldtemplaten für das Wachstum von Nanowhiskern*. Studienarbeit, Universität Duisburg–Essen, Duisburg, 2006.
- [46] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert. Size– and shape–controlled GaAs nano–whiskers grown by MOVPE: a growth study. *Journal of Crystal Growth*, 260(1–2):18–22, 2004.
- [47] T. I. Kamins, R. Stanley Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, and J. S. Harris. Ti–catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: microscopy and growth mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 89(2):1008–1016, 2001.
- [48] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Solid–phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nat. Mater.*, 3:677–681, 2004.

- [49] K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, and W. Seifert. A new understanding of Au-assisted growth of III–V semiconductor nanowires. *Advanced Functional Materials*, 15(10):1603–1610, 2005.
- [50] K. A. Dick, K. Deppert, T. Mårtensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert. Failure of the Vapor–Liquid–Solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires. *Nano Letters*, 5(4):761–764, 2005.
- [51] L. C. Campos, M. Tonezzer, A. S. Ferlauto, V. Grillo, R. Magalhães–Paniago, S. Oliveira, L. O. Ladeira, and R. G. Lacerda. Vapor–Solid–Solid growth mechanism driven by epitaxial match between solid AuZn alloy catalyst particles and ZnO nanowires at low temperatures. *Advanced Materials*, 20(8):1499–1504, 2008.
- [52] K. A. Dick. A review of nanowire growth promoted by alloys and non–alloying elements with emphasis on Au–assisted III–V nanowires. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 54(3–4):138–173, 2008.
- [53] B. A. Wacaser, K. A. Dick, J. Johansson, M. T. Borgström, K. Deppert, and L. Samuelson. Preferential interface nucleation: An expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. *Advanced Materials*, 21(2):153–165, 2009.
- [54] J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, and L. Samuelson. Effects of supersaturation on the crystal structure of gold seeded III–V nanowires. *Crystal Growth & Design*, 9(2):766–773, 2009.
- [55] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why does wurtzite form in nanowires of III–V zinc blende semiconductors? *Phys. Rev. Lett.*, 99:146101, 2007.
- [56] X. Yu, H. Wang, J. Lu, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnár. Evidence for structural phase transitions induced by the triple phase line shift in self–catalyzed GaAs nanowires. *Nano Letters*, 12(10):5436–5442, 2012.



Quellenverzeichnis

- [57] R. Schmid-Fetzer. *Ternary Alloys – A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, volume 9. VCH: Weinheim, Germany, 1994.
- [58] P. Kratzer, S. Sakong, and V. Pankoke. Catalytic role of gold nanoparticle in GaAs nanowire growth: A density functional theory study. *Nano Letters*, 12(2):943–948, 2012.
- [59] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. One-dimensional steeplechase for electrons realized. *Nano Letters*, 2(2):87–89, 2002.
- [60] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. *Applied Physics Letters*, 80(6):1058–1060, 2002.
- [61] M. T. Borgström, M. A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet, and E. P. A. M. Bakkers. Interface study on heterostructured GaP–GaAs nanowires. *Nanotechnology*, 17(16):4010, 2006.
- [62] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov. Theoretical analysis of the vapor–liquid–solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. E*, 73:021603, 2006.
- [63] M. T. Borgström, G. Immink, B. Ketelaars, R. Algra, and E. P. A. M. Bakkers. Synergetic nanowire growth. *Nat. Nanotechnol.*, 2:541–544, 2007.
- [64] C. Soci, X.-Y. Bao, D. P. R. Aplin, and D. Wang. A systematic study on the growth of GaAs nanowires by metal–organic chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 8:4275–4282, 2008.
- [65] S. A. Dayeh, C. Soci, X.-Y. Bao, and D. Wang. Advances in the synthesis of InAs and GaAs nanowires for electronic applications. *Nano Today*, 4(4):347–358, 2009.



- [66] E.I. Givargizov. Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth*, 31:20–30, 1975.
- [67] J. Johansson, B. A. Wacaser, K. A. Dick, and W. Seifert. Growth related aspects of epitaxial nanowires. *Nanotechnology*, 17(11):S355, 2006.
- [68] N. Li, T. Y. Tan, and U. Gösele. Transition region width of nanowire hetero- and pn-junctions grown using vapor-liquid-solid processes. *Appl. Phys. A*, 90:591–596, 2008.
- [69] E. J. Schwalbach and P. W. Voorhees. Doping nanowires grown by the vapor-liquid-solid mechanism. *Applied Physics Letters*, 95(6):063105, 2009.
- [70] D. E. Perea. *Dopant mapping in semiconductor nanostructures using atom probe tomography*. Ph. D. Thesis, Northwestern University, Evanston, IL, 2009.
- [71] D. E. Perea, E. R. Hemesath, E. J. Schwalbach, J. L. Lensch-Falk, P. W. Voorhees, and L. J. Lauhon. Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *Nat. Nanotechnol.*, 4:315–319, 2009.
- [72] J. Dufouleur, C. Colombo, T. Garma, B. Ketterer, E. Uccelli, M. Nicotra, and A. Fontcuberta i Morral. P-doping mechanisms in catalyst-free gallium arsenide nanowires. *Nano Letters*, 10(5):1734–1740, 2010.
- [73] Bernt Ketterer. *Raman Spectroscopy of GaAs Nanowires*. Ph. D. Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2011.
- [74] E. J. Schwalbach. *Theoretical and Computational Approaches to Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth*. Ph. D. Thesis, Northwestern University, Evanston, IL, 2011.
- [75] J. Wallentin and M. T. Borgström. Doping of semiconductor nanowires. *Journal of Materials Research*, 26:2142–2156, 2011.



Quellenverzeichnis

- [76] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, and W. Riess. Doping limits of grown in situ doped silicon nanowires using phosphine. *Nano Letters*, 9(1):173–177, 2009.
- [77] M. T. Borgström, E. Norberg, P. Wickert, H. A. Nilsson, J. Trägårdh, K. A. Dick, G. Statkute, P. Ramvall, K. Deppert, and L. Samuelson. Precursor evaluation for in situ InP nanowire doping. *Nanotechnology*, 19(44):445602, 2008.
- [78] J. Wallentin, K. Mergenthaler, M. Ek, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.-E. Pistol, and M. T. Borgstroem. Probing the wurtzite conduction band structure using state filling in highly doped InP nanowires. *Nano Letters*, 11(6):2286–2290, 2011.
- [79] O. Salehzadeh and S. P. Watkins. Effect of carbon tetrabromide on the morphology of GaAs nanowires. *Nanotechnology*, 22(16):165603, 2011.
- [80] D. T. J. Hurle. A comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 85(10):6957–7022, 1999.
- [81] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber. Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420(6911):57–61, 2002.
- [82] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui. Fabrication and characterization of freestanding GaAs/AlGaAs core–shell nanowires and AlGaAs nanotubes by using selective–area metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 87(9):093109, 2005.
- [83] J. Johansson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, L. Samuelson, and W. Seifert. Mass transport model for semiconductor nanowire growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(28):13567–13571, 2005.



- [84] H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, M. A. Fickenscher, S. Perera, T. B. Hoang, L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice, X. Zhang, and J. Zou. Unexpected benefits of rapid growth rate for III–V nanowires. *Nano Letters*, 9(2):695–701, 2009.
- [85] M. Czerny and A. F. Turner. Über den astigmatismus bei spiegelspektrometern. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61:792–797, 1930.
- [86] H. Okamoto and T. Massalski. The Au–C (Gold–Carbon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5:378–379, 1984.
- [87] H. Okamoto and T. Massalski. The Au–Zn (Gold–Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*, 10:59–69, 1989.
- [88] C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, and O. Gorochoy. Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 311(5):1411–1415, 2009.
- [89] H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, X. Zhang, Y. Guo, and J. Zou. Twin-free uniform epitaxial GaAs nanowires grown by a two-temperature process. *Nano Letters*, 7(4):921–926, 2007.
- [90] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L.-F. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers. Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *Nature*, 456(7220):369–372, 2008.
- [91] B. A. Korgel. Semiconductor nanowires: Twins cause kinks. *Nat Mater*, 5(7):521–522, 2006.
- [92] S. Li, X. Zhang, L. Zhang, and M. Gao. Twinning-induced kinking of Sb-doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 21(43):435602, 2010.
- [93] R.W. Glew. Zinc doping of MOCVD GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 68(1):44 – 47, 1984.
-



Quellenverzeichnis

- [94] M. Brozel. Gallium arsenide. In S. Kasap and P. Capper, editors, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pages 499–536. Springer US, 2007.
- [95] A. Brodt, J. Frohleiks, and L. Liborius. *Kontaktierung und Charakterisierung von vorgesättigten p- und n-dotierten GaAs-Nanodrähten*. Projektarbeit, Universität Duisburg–Essen, Duisburg, 2011.
- [96] K. Okamoto, M. Furuta, and K. Yamaguchi. Zn and Si doping in {110} gaas epilayers grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(Part 2, No. 11):L2121–L2124, 1988.
- [97] H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin, and C. C. Wu. Low-temperature luminescent properties of degenerate p-type GaAs grown by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 75(4):2210–2214, 1994.
- [98] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem, and R. Mertens. Band-gap narrowing in highly doped n- and p-type GaAs studied by photoluminescence spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 66(9):4381–4386, 1989.
- [99] S. Leu, H. Protzmann, F. Höhnsdorf, W. Stolz, J. Steinkirchner, and E. Hufgard. Si-doping of MOVPE grown InP and GaAs by using the liquid Si source ditertiarybutyl silane. *Journal of Crystal Growth*, 195(1–4):91–97, 1998.
- [100] J. D. Parsons and F. G. Krajenbrink. Tin doping of MOVPE grown gallium arsenide using tetraethyltin. *Journal of Crystal Growth*, 68(1):60–64, 1984.
- [101] H. Okamoto and T. Massalski. The Au–Si (Gold–Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 4:190–198, 1983.
- [102] H. Okamoto and T. Massalski. The Au–Sn (Gold–Tin) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5:492–503, 1984.

- [103] B. Lee, S. S. Bose, M. H. Kim, A. D. Reed, G. E. Stillman, W. I. Wang, L. Vina, and P. C. Colter. Orientation dependent amphoteric behavior of group IV impurities in the molecular beam epitaxial and vapor phase epitaxial growth of GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 96(1):27–39, 1989.
- [104] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, and K. Urban. Microscopic identification of the compensation mechanisms in Si-doped GaAs. *Phys. Rev. B*, 54:10288–10291, 1996.
- [105] N. Ghaderi, M. Peressi, N. Binggeli, and H. Akbarzadeh. Structural properties and energetics of intrinsic and Si-doped GaAs nanowires: First-principles pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B*, 81:155311, 2010.
- [106] H. Xia, Z.-Y. Lu, T.-X. Li, P. Parkinson, Z.-M. Liao, F.-H. Liu, W. Lu, W.-D. Hu, P.-P. Chen, H.-Y. Xu, J. Zou, and C. Jagadish. Distinct photocurrent response of individual GaAs nanowires induced by n-type doping. *ACS Nano*, 6(7):6005–6013, 2012.
- [107] H. Hasegawa. Fermi level pinning and schottky barrier height control at metal–semiconductor interfaces of InP and related materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 2B):1098–1102, 1999.
- [108] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc., New York, 1971.
- [109] S. Vinaji, A. Lochthofen, W. Mertin, I. Regolin, C. Gutsche, W. Prost, F.-J. Tegude, and G. Bacher. Material and doping transitions in single GaAs-based nanowires probed by Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 20(38):385702, 2009.
- [110] S. Blumenthal, F. Maculewicz, and C. Blumberg. *Charakterisierung von Nanodraht-Solarzellen*. Projektarbeit, Universität Duisburg–Essen, Duisburg, 2012.



Quellenverzeichnis

- [111] M. I. Nathan and T. N. Morgan. Excitation dependence of photoluminescence in n- and p- type compensated GaAs. In *Physics of Quantum Electronics; Edited by P. L. Kelley, B. Lax and P. E. Tannenwald. McGraw-Hill, Inc., p.478*, 1966.
- [112] Jr. H. C. Casey and F. Stern. Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs. *Journal of Applied Physics*, 47(2):631–643, 1976.
- [113] J. I. Pankove. Tunneling-assisted photon emission in gallium arsenide pn-junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 9:283–285, 1962.
- [114] Jr. H. C. Casey and D. J. Silversmith. Radiative tunneling in GaAs abrupt asymmetrical junctions. *Journal of Applied Physics*, 40(1):241–256, 1969.
- [115] M. I. Nathan, T. N. Morgan, G. Burns, and A. E. Michel. High-energy emission in GaAs electroluminescent diodes. *Phys. Rev.*, 146:570–574, 1966.
- [116] J. I. Pankove, L. Tomasetta, and B. F. Williams. Identification of auger electrons in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 27:29–32, 1971.
- [117] R. Graham, C. Miller, E. Oh, and D. Yu. Electric field dependent photocurrent decay length in single lead sulfide nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 11(2):717–722, 2011.
- [118] J. L. Gray. *The Physics of the Solar Cell*, page 73. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [119] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *A Potpourri of Particles*, pages 181–223. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [120] G. Brönstrup. *Berechnung der Absorptionseffizienz für GaAs-Nanodrähte*. Halbleiter-Nanostrukturen, Institut für Photonische Technologien e.V., Jena.
- [121] G. Brönstrup, N. Jahr, C. Leiterer, A. Csáki, W. Fritzsche, and S. Christiansen. Optical properties of individual silicon nanowires for photonic devices. *ACS Nano*, 4(12):7113–7122, 2010.

- [122] P. Parkinson, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, X. Zhang, J. Zou, C. Jagadish, L. M. Herz, and M. B. Johnston. Carrier lifetime and mobility enhancement in nearly defect-free core-shell nanowires measured using time-resolved terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 9(9):3349–3353, 2009.
- [123] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, and C. M. Lieber. Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices. *Nano Letters*, 8(10):3456–3460, 2008.
- [124] M.T. Borgström, J. Wallentin, M. Heurlin, S. Fält, P. Wickert, J. Leene, M.H. Magnusson, K. Deppert, and L. Samuelson. Nanowires with promise for photovoltaics. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 17(4):1050–1061, 2011.
- [125] M. Heurlin, P. Wickert, S. Fält, M. T. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, and M. H. Magnusson. Axial InP nanowire tandem junction grown on a silicon substrate. *Nano Letters*, 11(5):2028–2031, 2011.
- [126] R. R. LaPierre. Numerical model of current-voltage characteristics and efficiency of GaAs nanowire solar cells. *Journal of Applied Physics*, 109(3):034311, 2011.
- [127] N. Sköld, L. S. Karlsson, M. W. Larsson, M.-E. Pistol, W. Seifert, J. Trägårdh, and L. Samuelson. Growth and optical properties of strained GaAs-Ga_xIn_{1-x}P core-shell nanowires. *Nano Letters*, 5(10):1943–1947, 2005.
- [128] S. Perera, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, X. Zhang, and J. Zou. Nearly intrinsic exciton lifetimes in single twin-free GaAs/AlGaAs core-shell nanowire heterostructures. *Applied Physics Letters*, 93(5):053110, 2008.
- [129] C.-C. Chang, C.-Y. Chi, M. Yao, N. Huang, C.-C. Chen, J. Theiss, A. W. Bushmaker, S. LaLumondiere, T.-W. Yeh, M. L. Povinelli, C. Zhou, P. D. Dapkus, and S. B. Cronin. Electrical and optical characterization of surface passivation in GaAs nanowires. *Nano Letters*, 12(9):4484–4489, 2012.



Quellenverzeichnis

- [130] O. D. D. Couto, D. Sercombe, J. Puebla, L. Otubo, I. J. Luxmoore, M. Sich, T. J. Elliott, E. A. Chekhovich, L. R. Wilson, M. S. Skolnick, H. Y. Liu, and A. I. Tartakovskii. Effect of a GaAsP shell on the optical properties of self-catalyzed GaAs nanowires grown on silicon. *Nano Letters*, 12(10):5269–5274, 2012.
- [131] Z.-A. Li. *TEM-Messungen an Nanodrähten*. Fachgebiet für Experimentalphysik, Universität Duisburg–Essen, Duisburg.
- [132] D. Sager. *Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen an Nanodrähten*. Fachgebiet für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Duisburg–Essen, Duisburg.
- [133] M. P. Geller. *Präparation der TEM-Lamelle mittels FIB*. Fachgebiet für Experimentalphysik, Universität Duisburg–Essen, Duisburg.
- [134] M. A. Verheijen, R. E. Algra, M. T. Borgström, G. Immink, E. Sourty, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers. Three-dimensional morphology of GaP–GaAs nanowires revealed by transmission electron microscopy tomography. *Nano Letters*, 7(10):3051–3055, 2007.
- [135] N. Sköld, J. B. Wagner, G. Karlsson, T. Hernán, W. Seifert, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. Phase segregation in AlInP shells on GaAs nanowires. *Nano Letters*, 6(12):2743–2747, 2006.
- [136] G. Zhang, K. Tateno, T. Sogawa, and H. Nakano. Vertically aligned GaP/GaAs core-multishell nanowires epitaxially grown on Si substrate. *Applied Physics Express*, 1(6):064003, 2008.
- [137] B. Hua, J. Motohisa, Y. Kobayashi, S. Hara, and T. Fukui. Single GaAs/GaAsP coaxial core-shell nanowire lasers. *Nano Letters*, 9(1):112–116, 2009.
- [138] P. Fan, C. Colombo, K. C. Y. Huang, P. Krogstrup, J. Nygård, A. Fontcuberta i Morral, and M. L. Brongersma. An electrically-driven GaAs nanowire surface plasmon source. *Nano Letters*, 12(9):4943–4947, 2012.



- [139] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 421(6920):241–245, 2003.
- [140] M. A. Zimmler, F. Capasso, S. Müller, and C. Ronning. Optically pumped nanowire lasers: invited review. *Semiconductor Science and Technology*, 25(2):024001, 2010.
- [141] B. Hua, J. Motohisa, Y. Ding, S. Hara, and T. Fukui. Characterization of Fabry–Pérot microcavity modes in GaAs nanowires fabricated by selective-area metal organic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 91(13):131112, 2007.
- [142] G. Keller. *Bauelementsimulationen von radialen Nanodraht-Dioden*. Fachgebiet für Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie, Universität Duisburg–Essen, Duisburg.
- [143] S. Topaloglu. *Process Technology for High Speed InP Based Heterojunction Bipolar Transistors*. Ph. D. Thesis, University Duisburg–Essen, Duisburg, 2006.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- [144] C. Gutsche, I. Regolin, K. Blekker, A. Lysov, W. Prost, and F.-J. Tegude. Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor–liquid–solid growth. *Journal of Applied Physics*, 105(2):024305, 2009.
- [145] G. Brönstrup, C. Leiterer, N. Jahr, C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, W. Prost, F.-J. Tegude, W. Fritzsche, and S. Christiansen. A precise optical determination of nanoscale diameters of semiconductor nanowires. *Nanotechnology*, 22(38):385201, 2011.
- [146] C. Gutsche, A. Lysov, D. Braam, I. Regolin, G. Keller, Z.-A. Li, M. Geller, M. Spasova, W. Prost, and F.-J. Tegude. n-GaAs/InGaP/p-GaAs core-multishell nanowire diodes for efficient light-to-current conversion. *Advanced Functional Materials*, 22(5):929–936, 2011.



Quellenverzeichnis

- [147] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, K. Blekker, W. Prost, and F.-J. Tegude. N-type doping of Vapor-Liquid-Solid grown GaAs nanowires. *Nanoscale Res Lett*, 6(1):65, 2011.
- [148] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, A. Brodt, L. Liborius, J. Frohleiks, W. Prost, and F.-J. Tegude. Ohmic contacts to n-GaAs nanowires. *Journal of Applied Physics*, 110(1):014305, 2011.
- [149] Z.-A. Li, C. Möller, V. Migunov, M. Spasova, M. Farle, A. Lysov, C. Gutsche, I. Regolin, W. Prost, F.-J. Tegude, and P. Ercius. Planar-defect characteristics and cross-sections of $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, and $\langle 112 \rangle$ InAs nanowires. *Journal of Applied Physics*, 109(11):114320, 2011.
- [150] A. Lysov, C. Gutsche, M. Offer, I. Regolin, W. Prost, and F.-J. Tegude. The optoelectronic performance of axial and radial GaAs nanowire pn-diodes. In *Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2011 and 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, pages 1–3, May 2011.
- [151] A. Lysov, M. Offer, C. Gutsche, I. Regolin, S. Topaloglu, M. Geller, W. Prost, and F.-J. Tegude. Optical properties of heavily doped GaAs nanowires and electroluminescent nanowire structures. *Nanotechnology*, 22(8):085702, 2011.
- [152] A. Lysov, S. Vinaji, M. Offer, C. Gutsche, I. Regolin, W. Mertin, M. Geller, W. Prost, G. Bacher, and F.-J. Tegude. Spatially resolved photoelectric performance of axial GaAs nanowire pn-diodes. *Nano Research*, 4:987–995, 2011.
- [153] I. Regolin, C. Gutsche, A. Lysov, K. Blekker, Z.-A. Li, M. Spasova, W. Prost, and F.-J. Tegude. Axial pn-junctions formed by MOVPE using DEZn and TESn in vapor-liquid-solid grown GaAs nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 315(1):143–147, 2011.
- [154] K. Blekker, R. Richter, R. Oda, S. Taniyama, O. Benner, G. Keller, B. Münstermann, A. Lysov, I. Regolin, T. Waho, and W. Prost. InAs nanowire circuits fabricated



- by field-assisted self-assembly on a host substrate. *IEICE Trans. Electron.*, E95–C(8):1369–1375, 2012.
- [155] R. Grange, G. Brönstrup, M. Kiometzis, A. Sergeyev, J. Richter, C. Leiterer, W. Fritzsche, C. Gutsche, A. Lysov, W. Prost, F.-J. Tegude, T. Pertsch, A. Tünnermann, and S. Christiansen. Far-field imaging for direct visualization of light interferences in GaAs nanowires. *Nano Letters*, 12(10):5412–5417, 2012.
- [156] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, B. Münstermann, W. Prost, and F. Tegude. Scalable electrical properties of axial GaAs nanowire pn-diodes. *Journal of Electronic Materials*, 41:809–812, 2012.
- [157] C. Gutsche, R. Niepelt, M. Gnauck, A. Lysov, W. Prost, C. Ronning, and F.-J. Tegude. Direct determination of minority carrier diffusion lengths at axial GaAs nanowire p–n junctions. *Nano Letters*, 12(3):1453–1458, 2012.
- [158] C. Gutsche, I. Regolin, A. Lysov, K. Blekker, Q.-T. Do, W. Prost, and F.-J. Tegude. III/V nanowires for electronic and optoelectronic applications. In A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel, and C. Schulz, editors, *Nanoparticles from the Gasphase*, NanoScience and Technology, pages 357–385. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [159] A. Lysov, C. Gutsche, W. Prost, and F.-J. Tegude. Single GaAs nanowire photovoltaic devices under very high power illumination. In *Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2012 and 24rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, Aug 2012.
- [160] K. Sladek, A. Winden, S. Wirths, K. Weis, C. Blömers, Ö. Gül, T. Grap, S. Lenk, M. von der Ahe, T. E. Weirich, H. Hardtdegen, M.-I. Lepsa, A. Lysov, Z.-A. Li, W. Prost, F.-J. Tegude, H. Lüth, T. Schäpers, and D. Grützmacher. Comparison of InAs nanowire conductivity: influence of growth method and structure. *physica status solidi (c)*, 9(2):230–234, 2012.



Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet für Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie vom 15.01.2007–30.09.2012 an der Universität Duisburg–Essen. An dieser Stelle möchte ich mich bei Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Beim Fachgebietsleiter Herrn Prof. Dr. rer. nat. F.–J. Tegude bedanke ich mich für eine interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit. Die mir großzügig gewährten Freiräume bei der Planung der Arbeiten sorgten für Entfaltung eigener wissenschaftlicher Interessen und eine intrinsische Arbeitsmotivation.

Dem Herrn Prof. Dr. rer. nat. K. Deppert danke ich herzlich für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats und den damit verbundenen Mühen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.–Ing. W. Prost für viele konstruktive Diskussionen sowie uneingeschränkte Förderung meiner Arbeit und kritische Durchsicht dieser Schrift. Sein persönliches Engagement unterstützte das hohe wissenschaftliche Niveau sowie ein kollegiales Arbeitsumfeld innerhalb des Fachgebietes und trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Für die steten Anstrengungen bei der Beschaffung finanzieller Mittel zum Aufbau des mikrooptischen Messplatzes sowie Hilfe beim Überwinden administrativer Hürden bei zahlreichen Bestellungen danke ich Herrn Dr.–Ing. W. Brockerhoff sehr herzlich.

Eine umfangreiche optoelektronische Charakterisierung einzelner Nanodraht-Bauelemente wäre ohne vorhergehende sorgfältige Prozessierung nicht möglich gewesen. Für die enorme Arbeit, welche bei der Kontaktierung der Nanodrähte geleistet wurde, möchte ich mich bei Dipl.-Ing. C. Gutsche herzlich bedanken. Als mein langjähriger Bürokollege hat er durch seine aufgeschlossene und freundliche Art immer für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt.

Meinem ehemaligen Kollegen Herrn Dr.-Ing. I. Regolin danke ich für die Einführung in die Bedienung der MOVPE sowie eine intensive Zusammenarbeit bei der Erforschung der Nanodraht-Dotierung. Bei Herrn Dipl.-Ing. R. Geitmann bedanke ich mich herzlich für die Unterstützung bei zahlreichen Epitaxien sowie in fast allen anlagentechnischen Arbeiten an der MOVPE. Sein stets freundschaftliches Wesen und seine große Erfahrung in der Bedienung der Anlage waren sehr wichtig für die gemeinsamen Aktivitäten.

Für die kompetente Unterstützung in diversen Fragen der Messtechnik, Simulationen an den Nanodraht-Bauelementen sowie eine angenehme Büroatmosphäre bedanke ich mich bei meinem Bürokollegen Dipl.-Ing. G. Keller. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn M. Sc. T. Wierzkowski für die Unterstützung rund um den Betrieb des optischen Messplatzes.

Ein weiterer Dank gilt Frau Dr. M. Spasova sowie Herrn Dr. Z.-A. Li, Dr. M. Offer, Dipl.-Phys. D. Braam, Dr. M. P. Geller, Dipl.-Ing. S. Vinaji und Dipl.-Ing. D. Sager für eine sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445 und des NaSol-Projekts.

Allen hier nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebietes Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie möchte ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit der letzten Jahre danken.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir das Studium und die Promotion überhaupt erst ermöglicht haben und auf deren Unterstützung ich immer zählen kann;



Danksagung

zudem bei meinem guten Freund O. Gopin für stete Motivation während der Promotion sowie Korrektur des Manuskripts.

Lebenslauf

Andrey Lysov
Geboren am 20. August 1982
in Uljanovsk, Russland



Ausbildung und beruflicher Werdegang

1989–2000	Stadtgymnasium, Uljanovsk. Abschluss: Abitur
2000–2002	Grundstudium an der Ingenieur–Physikalischer Fakultät Staatsuniversität Uljanovsk. Abschluss: B. Sc. Physik
2002–2006	Hauptstudium der Physik an der Universität Duisburg–Essen Abschluss: Dipl.–Phys.
2005–2006	Studentischer Mitarbeiter an der Universität Duisburg–Essen Fachgebiet für Experimentalphysik
2007–2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Duisburg–Essen Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik (ZHO)
2013–heute	Senior Design Engineer bei FCI Electronics Europe, Berlin Bereich Advanced Engineering





