

# 1 Einführung

Der Leitfaden zur Entwicklung in der Halbleiterindustrie wird maßgeblich durch die Mooresche Regel [1] bestimmt. Durch eine sukzessive Erhöhung der Integrationsdichte konnte die Leistungsfähigkeit elektronischer Schaltungen stetig gesteigert werden. Da diese den essenziellen Bestandteil der Informations- und Kommunikationstechnologie und somit unseres täglichen Lebens bilden, ist man bestrebt, diesen Trend in Zukunft fortzusetzen. Bei der aktuellen Entwicklung bewegen sich gegenwärtige Standard-Technologien, wie beispielsweise die optische Lithographie, gegen ihre Grenzen. Die Entwicklung alternativer Ansätze ist also maßgeblich, um derzeitige Technologien zu ersetzen, oder aktuelle Limitierungen weiter in den Submikrometerbereich zu verschieben. Daher wächst zunehmend die Bedeutung der sogenannten „Nanotechnologie“, wobei gerade der Begriff „Nano“ mittlerweile in vielen Bereichen unseres alltäglichen Lebens Einzug gehalten hat.

## 1.1 Nanodrähte und deren Anwendungsgebiete

Der Begriff „Nano“ kommt ursprünglich aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „Zwerg“. Ein Nanometer entspricht  $10^{-9}$  m und damit ungefähr der Länge von drei aneinandergereihten Atomen.

Nanodrähte werden als Strukturen definiert, bei denen sich zwei Dimensionen im Bereich von wenigen 10 nm befinden. Die dritte Dimension, also die Drahtlänge, kann dabei mehrere  $\mu\text{m}$  betragen. Solche Strukturen erfahren ein besonderes Interesse im Bereich der Bauteilanwendungen, da in zwei Dimensionen eine Quantisierung auftreten kann, wobei die dritte relativ unbeschränkt ist [2]. Eine weitere potentielle Anwendung ist die Funktion als Verbindung von nanoskaligen Bauelementen, die darüber hinaus sequenziell aus dem selbigen Draht entstehen könnte. Zusätzlich sind Nanodrähte aufgrund ihres hohen Oberfläche zu Volumen Verhältnisses potentielle Kandidaten für Sensoranwendungen und Untersuchungen von weiteren Oberflächenreaktionen [3].

Generell gibt es mit der „top-down“- bzw. „bottom-up“-Methode zwei Möglichkeiten Nanodrähte herzustellen [4]. Bei dem „top-down“-Prinzip, welches maßgeblich in den letzten Jahrzehnten dominierte und auch heute noch wichtig für die Produktion der meisten elektronischen Komponenten ist, werden die Nanodrähte mit Hilfe von Lithographie- und Ätztechnik aus Bulk-Material hergestellt. Für den Größenbereich von einigen 10 nm ist diese Technik allerdings weniger geeignet [5].

Bei der „bottom-up“- Technik versucht man die natürliche Selbstordnung von Atomen hin zu größeren Strukturen zu nutzen. Diese Technik setzt allerdings eine kontrollierte Kristallisation von Materialien aus gasförmigen oder flüssigen Quellen voraus. Nanostrukturen können in Flüssigkeiten, als Partikel in der Gasphase, oder auf festen Oberflächen hergestellt werden. Dabei ist die Epitaxie die generelle Methode zum kontrollierten Wachsen eines einkristallinen Materials auf einer kristallinen Oberfläche [6].

Die Epitaxie von Nanodrähten hat gerade im letzten Jahrzehnt rasante Fortschritte gemacht und sich zu einem hochinteressanten Forschungsgebiet entwickelt. Diese Nanodrähte haben eine kontrollierte Kristallstruktur aus verschiedensten Halbleitermaterialien. Eigenschaften wie die Drahtlänge oder der Drahtdurchmesser können ebenfalls eingestellt werden. Darüber hinaus ist man in der Lage, axiale sowie radiale Heterostrukturen innerhalb solcher Nanodrähte zu realisieren [7, 8, 9, 10, 11, 12].

Ein wesentliches Ziel der Nanotechnologie ist es, Bauelemente mit kleinsten Strukturgrößen herzustellen, wobei diese verbesserte elektrische und optische Eigenschaften verglichen zu denen der heutigen Systeme aufweisen sollen.

Da in der Halbleitertechnologie nahezu für alle Bauelemente eine kontrollierte Dotierung notwendig ist, spielen Dotierungsmechanismen für Nanodrähte eine wesentliche Rolle. Im Vergleich zu den zahlreichen Ergebnissen bezüglich der strukturellen Eigenschaften von Nanodrähten, ist die Dotierung weitestgehend noch nicht verstanden.

Ein weiterer Vorteil von Nanodrähten existiert hinsichtlich der Kombinierbarkeit von diversen Materialsystemen untereinander, trotz erheblicher Gitterfehlpassung. Aufgrund der reduzierten Wachstumsfläche einzelner Nanodrähte besteht die Möglichkeit, dass die Materialien innerhalb weniger Monolagen relaxieren und somit einkristallines Wachstum möglich wird. Die kritische Schichtdicke, die bei der konventionellen Schichtepitaxie von der Gitterfehlpassung abhängt, geht dabei in einen kritischen Durchmesser über [13].

Resultierend daraus bietet die Kombination von III/V-Verbindungs-Halbleitern, die notwendig in der Optoelektronik sind, mit der etablierten Siliziumtechnologie ein potentiell Anwendungsbereich, was entsprechende Arbeiten, auch aus unserem Fachgebiet, bestätigen [14, 15, 16].

Trotz dieser besonderen Eigenschaften und den potentiellen Anwendungsmöglichkeiten ist, neben den „Kohlenstoff-Nanoröhrchen“, bis heute keine Nanodrahtanwendung auf dem freien Markt zu finden. Dennoch wurden bereits zahlreiche Bauelemente vorgestellt, welche eine Reihe von Möglichkeiten aufzeigen, die in der Zukunft verfügbar sein könnten.

Dominierend dabei sind die elektronischen Anwendungen, wie z. B. pn-Übergänge. Dabei tauchen sowohl Veröffentlichungen auf, bei denen beide Dotierungstypen innerhalb eines Drahtes realisiert wurden [2, 9, 17, 18, 19], als auch Strukturen bei denen das Substrat als n-, bzw. p-Teil dient [20] oder der pn-Übergang mit Hilfe von zwei in Kontakt gebrachten Drähten realisiert wurde [21].

Feld-Effekt Transistoren (FET's) wurden ebenfalls erfolgreich aus Nanodrähten gefertigt [21, 22, 23, 24, 25], welche mit entsprechender Prozesstechnologie eine direkte Integration ermöglichen [26]. Ein hoch sensitives Bauelement, welches für „low power“ Elektronik nützlich wäre ist der „Single Elektron Transistor“ (SET) [27], welcher ebenso gezeigt wurde, wie eine Nanodraht basierende Resonanztunneldiode (RTD) [28]. Darüber hinaus existieren Speicherelemente, die auf Heteroübergitterstrukturen innerhalb der Nanodrähte basieren und in Zukunft zu höheren Speichereffizienzen führen sollen [29].

Ein weiteres Hauptgebiet der Forschung ist die Herstellung optischer bzw. optoelektronischer Bauelemente, so wurden beispielsweise Fotowiderstände aus Germanium (Ge) Nanodrähten demonstriert [30]. Aufgrund der hohen Kristallqualität und Verwendung unterschiedlicher Materialien konnten bereits Leuchtdioden [17, 21, 31, 32] und Laseremission in Kombination mit Zinkoxid (ZnO) [33] und Cadmiumsulfid (CdS) [34] Nanodrähten gezeigt werden. Die erste auf Silizium monolithisch gewachsene GaAs/InGaP Nanodraht-Leuchtdiode konnte Mitte 2008 demonstriert werden [35].

Die große Oberfläche von Nanodrähten und der damit verbundene Vorteil in der gesteigerten Absorption von Photonen, macht eine Anwendung in Solarzellen reizvoll, was stark verfolgt und auch schon veröffentlicht wird [36, 37]. Die große Oberfläche wird darüber hinaus auch für chemische Anwendungen ausgenutzt. Neben nanodraht-basierenden Molekularsensoren [36] werden Silizium Nanodrähte als Arsen- sowie pH-Sensoren eingesetzt [38].

Schließlich werden auch die mechanischen Eigenschaften für verschiedenste Bauteilkonzepte genutzt. Neben dem Einsatz als Sensor zur Detektion kleinster Massen [39], wird piezoelektrisches ZnO-Material als Leistungsgenerator für zukünftige Nanoantriebe [40] und zur Produktion von FET's eingesetzt [41].

Eine weit verbreitete Methode zum epitaktischen Nanodrahtwachstum ist der so genannte VLS-Mechanismus [42, 43]. „VLS“ steht für vapour-liquid-solid und bedeutet, dass Quellenmaterial aus der Gasphase zunächst in den flüssigen Zustand übergeht, bzw. in einer Flüssigkeit gelöst wird und letztlich als fester Bestandteil in den Kristall eingebaut wird.

Um diesen VLS-Mechanismus für das Nanodrahtwachstum auszunutzen, werden im allgemeinen Nanopartikel als Wachstumskeime verwendet. Diese Partikel können aus verschiedensten Materialien bestehen, wobei meist metallische Elemente eingesetzt werden, die als lokale Senke für die Quellenelemente dienen.

Eine Möglichkeit diesen VLS-Mechanismus zur epitaktischen Herstellung von Nanodrähten zu nutzen, ist die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. **Metal-Organic Vapour-Phase Epitaxy**, MOVPE), die zudem eine bewährte Methode darstellt, hochqualitative Halbleiterschichten auf entsprechende Substrate aufzubringen. Dabei werden Kristallschichten aus der Gasphase epitaktisch, d.h. mit Orientierung der darunter befindlichen kristallinen Unterlage (Wafer) abgeschieden. Die metallorganische Gasphasenepitaxie wird hauptsächlich als Methode für konventionelles Schichtwachstum verwendet. Sie wurde erstmals 1968 von H. M. Manasevit vorgeschlagen [44] und erfährt seitdem eine rasante Weiterentwicklung. Während eines Epitaxie-Prozesses lassen sich Dicke, Dotierung sowie die Zusammensetzung der Halbleitermaterialien definiert einstellen. So können, durch die Auswahl von Halbleiterverbindungen und Dotierstoffkonzentrationen, die elektronischen Eigenschaften verschiedener Bauelemente gezielt beeinflusst werden (band-gap-engineering). Anfang der 90er Jahre konnte Hiruma diese Methode erstmals für das Wachstum von Nanodrähten erfolgreich adaptieren [45].

## 1.2 Aufgabenstellung

In dieser Dissertation soll das Wachstum von Nanodrähten mittels der MOVPE-Methode untersucht und weiterentwickelt werden. Dabei sollen die wachstumstechnischen Voraussetzungen geschaffen werden, um Nanodrähte für elektronische und optoelektronische Bauelemente herzustellen. Zu Beginn dieser Arbeit werden die dazu notwendigen Grundlagen zum Wachstumsmechanismus behandelt. Dabei wird zunächst ein Überblick von Methoden vorgestellt, die zeigen, auf welche Art und Weise die für das Wachstum wichtigen Wachstumskeime vor dem Wachstum aufgebracht und ggf. vorstrukturiert werden können. Neben den wichtigsten Wachstumsmechanismen wird auch kurz auf verschiedene Wachstumsmethoden eingegangen.

Die wesentliche Aufgabe dieser Dissertation besteht darin, MOVPE Prozessparameter für eine lokale katalytische Quellenzerlegung für verschiedene III/V-Halbleitermaterialien zu optimieren. Damit soll das Wachstum von Nanodrähten, im Hinblick auf die Kristallqualität und deren optische sowie elektrische Eigenschaften verbessert werden. Neben Nanodrähten aus den binären Halbleitermaterialien GaAs oder InAs sollen auch Strukturen aus ternären Verbindungen erzeugt werden, um durch entsprechende Kompositionsänderungen die Bandlücke des Halbleiters gezielt zu beeinflussen. Innerhalb des Halbleitermaterials  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  kann die Bandlücke über weite Bereiche eingestellt werden, und deckt somit auch einen großen Wellenlängenbereich ab. Auch die für Glasfaseranwendungen typischen Wellenlängen von 1,55  $\mu\text{m}$  und 1,3  $\mu\text{m}$  sind über die entsprechende Zusammensetzung einstellbar. Mit der Transmission-Elektronen-Mikroskopie (TEM), der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) und der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie (HR-XRD) werden drei Methoden eingesetzt um die erzielten Materialkompositionen zu verifizieren.

Beim Großteil der Experimente werden Gold (Au)-Nanopartikel zum Wachstum der Drähte verwendet. Diese stammen entweder aus einer kolloidalen Lösung, die auf die entsprechenden Oberflächen gebracht werden muss, oder aus der Gasphase, welche vom Fachgebiet Nanostrukturtechnik zur Verfügung gestellt werden. Obwohl sich Gold als Wachstumskeim sehr gut eignet und in den meisten partikelunterstützten Wachstumsexperimenten zum Einsatz kommt, gibt es zunehmend Arbeiten, die sich damit beschäftigen, weitere alternative Materialien als Wachstumskeime zu etablieren.

Ein Grund, Gold als Wachstumskeim zu ersetzen, ist die Tatsache, dass Gold tiefe Störstellen in Silizium verursacht [46, 47], und somit für eine zukünftige Verwendung innerhalb der Siliziumtechnologie ungeeignet ist.

Weiter könnten Wachstumskeime aus alternativen Materialien mit ferromagnetischen Eigenschaften die Möglichkeit eröffnen, Speicherelemente innerhalb von Nanodrähten zu realisieren. Als Beitrag dazu wird im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung von Eisenpartikeln als alternative Wachstumskeime für GaAs Nanodrähte untersucht.

Für die Herstellung von Bauelementen in der Halbleitertechnologie sind Materialwechsel ein entscheidender Punkt. Diese Heterostrukturen können unter Ausnutzung spezieller Randbedingungen des Wachstumsprozesses in axialer, aber auch in radialer Richtung erzeugt werden. Aufgabe dieser Arbeit ist die Realisierung solcher Übergänge, wobei die Grenzflächenschärfe mittels entsprechender Wachstumsparameter optimiert werden soll. Grundsätzlich kann bei III-V-Halbleitern ein Materialwechsel durch den Austausch des Gruppe-V oder des Gruppe-III Elements erzeugt werden. Unterschiede, die sich daraus für das VLS Wachstum ergeben, werden im Detail untersucht. Die Kombination von III/V-Nanodrähten auf Silizium ist ebenfalls wichtiger Bestandteil dieser Dissertation. Neben diversen Vorbehandlungs-, Wachstums- und Ausheizexperimenten werden spezielle vorgewachsenen Silizium-Strukturen zur Verbesserung des Wachstums verwendet.

Im Hinblick auf Bauelemententwicklung ist die Dotierung der Halbleitermaterialien noch wichtiger als die Erzeugung von Heterostrukturen. Ohne eine gezielte Verunreinigung mit Fremdatomen sind weder elektronische noch optoelektronische Bauelemente realisierbar. Im Gegensatz zu der konventionellen Schichtepitaxie ist beim Nanodrahtwachstum weitestgehend unverstanden, wie die Dotierstoffe mit dem Wachstumskeim wechselwirken und inwieweit diese überhaupt in den Halbleiterkristall eingebaut werden. Neben Versuchen Fremdatome während des VLS-Wachstums in die Nanodrähte einzubringen, wird in dieser Arbeit auch die Möglichkeit vorgestellt, die gewachsenen Strukturen anschließend gezielt mittels Ionenimplantation zu dotieren.

Unter Anwendung der wachstumstechnischen Voraussetzungen werden im Rahmen dieser Arbeit erste Nanodrahtbauelemente hergestellt. Neben Feldeffekttransistoren aus InAs wird speziell für die Materialsysteme GaAs und InGaAs ein wichtiger Beitrag zur Dotierung geleistet, der erste pn-Übergänge zwischen Draht und Substrat ermöglicht. Belegt wird dieses anhand von Strom-Spannungs- und Elektrolumineszenzmessungen.

## 2 Wachstum von Nanodrähten

Es existiert eine Reihe von verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Halbleiternanodrähten aus der Gasphase. Neben dem Vapor-Liquid-Solid Mechanismus (VLS), welches als Grundlage dieser Arbeit dient, werden die ebenfalls oft eingesetzten Methoden, wie das Vapor-Solid-Solid (VSS), das oxidunterstützte (oxide-assisted), sowie das selektive Wachstum (SA) vorgestellt.

Der Ablauf dieser Wachstumsprozesse, Wachstumsparameter, verschiedene Möglichkeiten zur Deposition und Strukturierung der für das VLS-Wachstum notwendigen Partikel, sowie die wichtigsten Epitaxiemethoden, werden in diesem Kapitel vorgestellt. Weitere Informationen über sämtliche Methoden zum Nanodrahtwachstum sind in [3] gegeben.

### 2.1 Wachstumsmechanismen für Nanodrähte

#### VLS-Methode

Der Vapor-Liquid-Solid Mechanismus wurde bereits 1964 erstmals von Wagner und Ellis für das Wachstum von halbleitenden Nanodrähten beschrieben [42]. Ein erstes Modell wurde zuvor in den 50er Jahren von Sears [48] entwickelt, wobei damals eine Schraubenversetzung als bevorzugter Anlagerungspunkt für die Adatome und somit als Ursache für das Nanodrahtwachstum angenommen wurde. Da derartige Versetzungen allerdings in vielen Untersuchungen nicht experimentell nachgewiesen werden konnten [49], wurde später das VLS-Modell entwickelt, welches ohne diese Annahme auskommt.

Ausgangspunkt beim VLS-Wachstum ist die Anwesenheit einer metallischen Verunreinigung, im allgemeinen Gold, auf einem halbleitenden Substrat, z. B. Silizium. Die Verunreinigungen werden in Form von Nanopartikeln vor dem eigentlichen Nanodrahtwachstum auf der Oberfläche deponiert. Dieses kann auf verschiedene Arten geschehen, die im folgenden Unterpunkt 2.2 erläutert werden.

Die derart vorbereitete Probe wird erhitzt, um einerseits das Oxid zu entfernen und eine erste Durchmischung mit dem darunter befindlichen Halbleitermaterial zu ermöglichen [50, 51]. Die Temperatur während dieses Legierprozesses, der durch Diffusion bestimmt wird, kann dabei je nach Halbleitermaterial durchaus oberhalb der späteren Wachstumstemperatur liegen, und sorgt dafür, dass der Wachstumskeim nun als flüssiger Tropfen vorliegt. Eine Legierungsbildung kann alternativ auch durch eine Zuführung des Halbleitermaterials aus der Gasphase erreicht oder unterstützt werden [52, 53].

Wird nun bei entsprechender Wachstumstemperatur weiteres Quellenmaterial angeboten, wird die erzeugte Legierung bis hin zur Löslichkeitsgrenze aufgesättigt, so dass ab diesem Punkt überschüssiges Halbleitermaterial auskristallisiert. Dieser Vorgang findet an der flüssig-fest Phasengrenze in Wachstumsrichtung unterhalb des Tropfens statt, so dass drahtförmige Strukturen entstehen, die den Legierungstropfen vor sich her schieben. Dieses führt zu den nadelartigen Strukturen, die charakteristisch für das VLS-Wachstum sind. Eine erste Ausfällung von Halbleitermaterial kann auch schon erfolgen, wenn vor dem eigentlichen Wachstumsstart ein Abkühlvorgang notwendig ist. Dabei wird die Löslichkeit innerhalb der Legierung reduziert und führt zu charakteristischen getaperten Bereichen am Fußbereich des Nanodrahtes [54]. Die Zufuhr der Quellelemente aus der Gasphase kann durch verschiedene Verfahren geschehen. Am häufigsten wird die chemische Gasphasen Deposition (engl. CVD) bzw. die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. MOVPE) eingesetzt, die ein Hauptbestandteil dieser Arbeit ist.

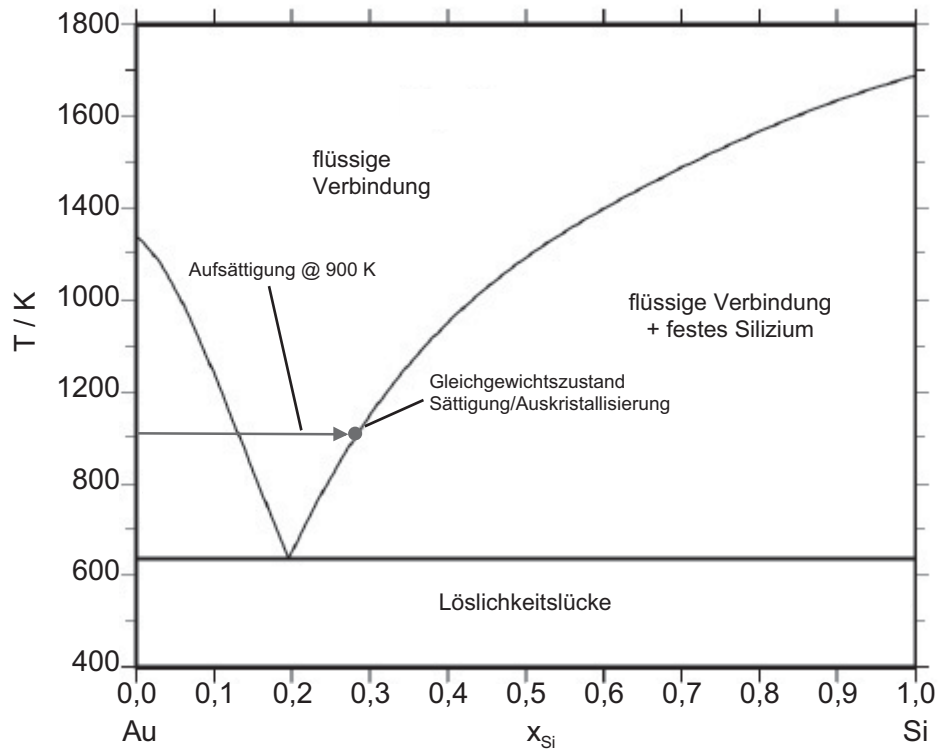


Abb. 2.1: Berechnetes Phasendiagramm für das Au-Si-System [55, 56].

In Kapitel 2.3 werden, neben dieser Methode, weitere wichtige Verfahren erläutert. Das VLS-Modell ist für elementare Halbleiter, wie z. B. Silizium weitestgehend verstanden und kann anhand des Phasendiagramms (Abb.2.1) von Gold-Silizium erklärt werden. Bei einer konstanten Temperatur von hier 900 °C kann durch Zugabe von Silizium in die flüssige Au-Si Legierung, solange der Si-Anteil erhöht werden, bis die Liquiduslinie erreicht wird. Bei weiterer Zugabe von Silizium muss gleichzeitig Silizium auskristallisieren, d.h. sich in die Kristallstruktur einbauen, damit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Der Wachstumsprozess endet, wenn das Siliziumangebot abgeschaltet wird. Bereits 1975 unterteilte Givargizov diesen Wachstumsprozess in die vier folgenden Hauptschritte auf [43]:

1. **Massentransport in der Gasphase:** Beschreibt den Gasweg des Quellenmaterials innerhalb des Reaktors, bis zum Erreichen der Grenzfläche zwischen dem Prozessgas und der flüssigen Tropfenoberflächen.
2. **Chemische Reaktion an dieser Grenzfläche:** Beschreibt den Vorgang der katalytischen Zerlegung von Prozessgasen (Aufbrechen der Molekülverbindungen) an der genannten Grenzfläche.
3. **Diffusion in der flüssigen Phase:** Beschreibt den Weg des katalytisch zerlegten Reaktanten vom Eindringen in die flüssige Phase bis zum Erreichen der Grenzfläche zwischen festem Kristall und flüssigem Tropfen. Diese Grenzfläche stellt dabei unmittelbar die Wachstumsfront dar.
4. **Materialeinbau in die Kristallstruktur:** Beschreibt den Einbauvorgang in die gegebene Kristallstruktur.

Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 2.2 gegeben, welche um vier zusätzliche Teilschritte erweitert wurde. Aktuelle Modelle berücksichtigen zusätzlich eine Absorption auf der gesamten Halbleiteroberfläche (5), sowie Diffusionsprozesse entlang der Nanodrahtoberflächen, bis hin zum Wachstumskeim (6) [57, 58, 59, 60, 61].