

Abbildung 2.1: TEM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts in resonanter mechanischer Schwingung entnommen der Referenz [34].

Transmissionselektronenmikroskops (TEM) konnten sie den Elastizitätsmodul von ZnO-Nanoringen bestimmen [33]. Dabei wurde ein spezieller TEM-Halter verwendet, der es ermöglichte, ein oszillierendes elektrisches Feld zwischen einem ZnO-Nanoring und einer festen Elektrode zu erzeugen. Durch das angelegte elektrische Feld wird der Nanoring in Schwingung versetzt. Eine resonante Oszillation wurde durch das Abstimmen der Frequenz erzielt. Berechnungen, die basierend auf der klassischen Elastizitätstheorie durchgeführt wurden, ergaben einen Elastizitätsmodul von 52 GPa. Dieses Verfahren wurde von Zhang *et al.* für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von ZnO-Nanodrähten aufgegriffen [34]. In Abbildung 2.1 sind TEM-Aufnahmen eines oszillierenden Nanodrahts gezeigt. Die Berechnungen hier ergaben einen Wert von 58 GPa. Zudem war es möglich, die Masse von Nanopartikeln, die an den ZnO-Nanodraht angebracht wurden, über die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu bestimmen. Nanodrähte und Nanoringe eignen sich daher sehr gut für die Anwendung als Nanocantilever und Nanoresonatoren. Ihre kleine Größe erhöht die Sensitivität verglichen mit konventionellen mikromechanischen Cantilevern.

Aufgrund ihrer kleinen Grundfläche können Nanosäulen auch auf Fremdsubstraten unverspannt wachsen. TEM-Aufnahmen, die an unterschiedlich hergestellten ZnO-Nanosäulen gemacht wurden, zeigen versetzungsfreie Kristalle. Diese besitzen ein großes Potenzial für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen. Hier können hohe Versetzungsdichten zu einer großen Anzahl nichtstrahlender Rekombinationen führen, die die Effizienzen des Bauelements verschlechtern. ZnO-Nanosäulen bieten zudem zwei weitere Vorteile für die Herstellung kurzwelliger Halbleiterslaser. Zum einen ist für eine effiziente Laser-Aktivität bei Raumtemperatur eine hohe Exzitonbindungsenergie wichtig. Sie sollte größer sein als die thermische Energie bei Raumtemperatur, die 26 meV beträgt. In dieser Hinsicht ist das Material ZnO ein guter Kandidat für derartige Anwendungen, da es mit ~ 60 meV eine sehr viel größere Exzitonbindungsenergie besitzt als z.B. GaN (25 meV) oder ZnSe (22 meV) [7]. Zum anderen können sie, aufgrund ihrer Form und Größe, als Wellenleiter agieren. Daher entfällt das zusätzliche Wachstum einer Wellenleiterschicht. Ferner bilden die epitaktische Grenzfläche zum Substrat und die scharfe (0001)-Fläche an der Spitze

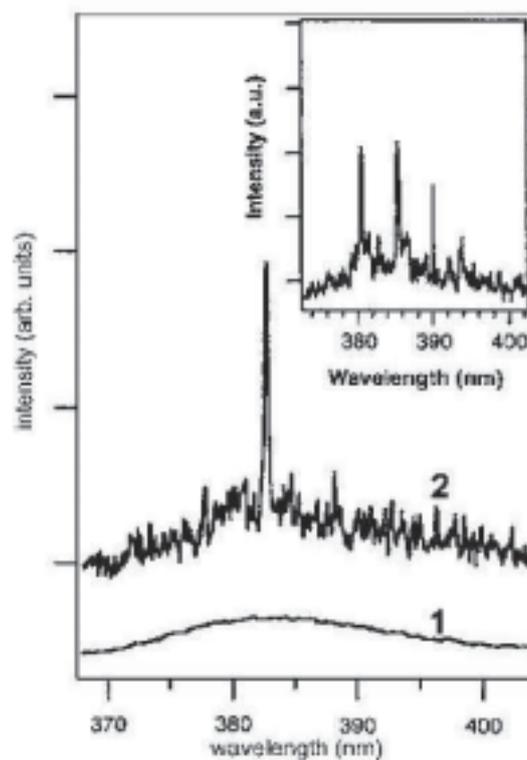


Abbildung 2.2: Photolumineszenz-Spektrum von ZnO-Nanosäulen bei Anregungsdichten unterhalb (1) und oberhalb (2 und kleines Bild) einer Laser-Schwelle von 40 kW/cm^2 entnommen der Referenz [9].

der Nanosäule gute Spiegel für den Resonator. Huang *et al.* haben erstmals diskrete Laser-Moden für ZnO-Nanosäulen beobachtet [9]. Bei optischer Anregung mit geringer Energie ist nur eine spontane Emissionlinie mit einer Halbwertsbreite von 17 nm zu sehen (Abb. 2.2). Liegt die Anregungsenergie aber über der Laser-Schwellenergie von 40 kW/cm^2 taucht eine scharfe Linie mit 50-fach kleineren Linienbreiten auf. Eine weitere Erhöhung der Anregungsenergie führte zu einem starken Anstieg der integrierten Emissionsintensität. Diese Beobachtungen lassen auf eine stimulierte Emission in den Nanosäulen schließen.

Neben der Anwendung von Nanosäulen als nanoskalige Laser wurde ihre Einsetzbarkeit auch im Bereich der Feld Effekt Transistoren (FETs) getestet. Der FET ist eines der wichtigsten Bauelemente der heutigen Zeit. Um eine immer größere Transistordichte für Speicher und Prozessoren zu erzielen, ist eine fortschreitende Miniaturisierung dieses Bauelements notwendig. Park *et al.* haben in diesem Zusammenhang einen ZnO-Nanosäulen FET realisiert indem sie eine epitaktisch hergestellte Nanosäule auf ein SiO_2/Si -Substrat gelegt und mithilfe von Elektronenstrahl-Lithographie Ti/Au-Kontakte aufgebracht haben (siehe Abb. 2.3)[2]. Die 250 nm dicke SiO_2 -Schicht wurde als isolierendes Gateoxid genutzt. Die hergestellten FETs wiesen eine Steilheit von $\sim 140 \text{ nS}$ und eine Beweglichkeit von $75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf.

Da ZnO eine hohe Empfindlichkeit für verschiedenste Gase aufweist, eignen sich ZnO-Nano-

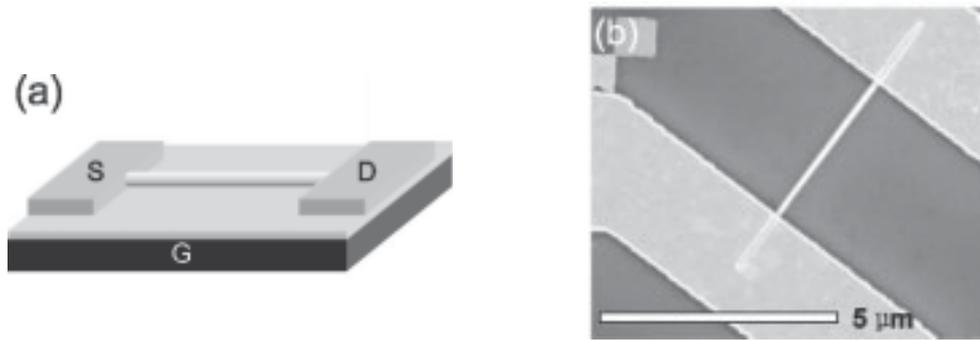


Abbildung 2.3: Ein FET basierend auf einer epitaktisch hergestellten ZnO-Nanosäule. (a) Schematische Darstellung des FETs. (b) REM-Aufnahme des prozessierten FETs entnommen der Referenz [2].

strukturen wegen des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses ideal als Bausteine für die Sensoren. Generell beruht die Detektion der Gase auf der Änderung der Leitfähigkeit des ZnO, die sich aufgrund der Adsorption von Gas-Molekülen an der Oberfläche ändert. Wang *et al.* haben die Detektion von Wasserstoff mit ZnO-Nanosäulen gezeigt. Außerdem zeigten sie, dass man die Empfindlichkeit der Wasserstoff-Detektion durch das Aufbringen von Pd auf die ZnO-Oberfläche verbessern kann. So war die Änderung des Raumtemperatur-Widerstandes der Nanosäulen um einen Faktor 5 größer als ohne Pd [12]. Es wurden damit Wasserstoffgehalte $< 10\text{ppm}$ detektiert. Auch im Bereich der Ethanol-Detektion konnte der Einsatz von ZnO-Nanostrukturen erfolgreich unter Beweis gestellt werden [35–37]. Auch hier wurde durch an der Nanosäulen-Oberfläche aufgebrautes Pd die Empfindlichkeit erhöht [36]. Neben der Detektion von Gasen eignet sich ZnO aufgrund seiner großen Bandlücke auch als Material für die UV-Detektion [38–41]. Im Jahr 2002 haben Kind *et al.* das erste Mal von Fotostrom in ZnO-Nanodrähten unter UV-Beleuchtung berichtet [38]. Die untersuchten Nanosäulen waren ohne Licht isolierend und hatten einen spezifischen Widerstand von $3,5\text{ M}\Omega\text{cm}$. Wurden sie aber mit UV-Strahlung beleuchtet, so sank der Widerstand um 4 bis 6 Größenordnungen. Außerdem konnte ein reversibles An- und Ausschalten des Fotostroms gezeigt werden.

Große Oberflächen werden ebenfalls für die Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) benötigt. Diese gelten aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellung als vielversprechende Alternative zur herkömmlichen Si-Solarzelle. Das Funktionsprinzip dieser Solarzellen beruht auf der Absorption des Sonnenlichts durch einem geeigneten Farbstoff, der sich auf einem Halbleitermaterial mit großer Bandlücke befindet [42]. In dem Farbstoff werden durch einfallende Photonen Elektron-Loch-Paare generiert. Die erzeugten Elektronen wandern in den Halbleiter und weiter zu einer Elektrode. Der oxidierte Farbstoff wird durch einen Elektrolyten, der sich ebenfalls in der Zelle befindet, wieder reduziert. Je größer die Oberfläche des Halbleitermaterials ist, desto mehr Farbstoffmoleküle werden adsorbiert und desto mehr Licht kann absorbiert werden. Hier bieten sich wieder ZnO-Nanosäulen mit ihren großen Oberfläche/Volumen-Verhältnissen an. Eine der ersten Gruppen, die ZnO-Nanostrukturen für DSSCs verwendet haben, war Baxter *et al.*. Die

ZnO-Nanostrukturen wurden auf einem transparenten, leitfähigen Oxid (TCO, engl.: transparent conductive oxide) mit MOVPE abgeschieden und mit einem Ru-basierten Farbstoff ummantelt. Ein mit Platin beschichtetes Glas wurde als Gegenelektrode verwendet und unter Verwendung von Abstandshaltern auf die Probe gepresst. Über Kapillarkräfte wurde ein Iodit-basierter Elektrolyt in die Zelle gefüllt. Die so hergestellte Solarzelle hatte eine Effizienz von 0,5 % [17].

Die beiden zuletzt beschriebenen Anwendungen gehören zu den momentan vielversprechendsten Anwendungsmöglichkeiten für ZnO-Nanosäulen. Im Gegensatz zu optoelektronischen Bauelementen ist für diese Bauelemente kein p-leitendes ZnO erforderlich, dessen reproduzierbare Herstellung nach wie vor schwierig ist. Wichtiger sind kostengünstige Methoden mit denen homogene und großflächige ZnO-Nanosäulen hergestellt werden können. Hier bieten sich vor allem nasschemische Wachstumsmethoden an, die aufgrund ihrer geringen Wachstumstemperaturen und ihres geringen apparativen Aufwands sehr kosteneffizient sind. Damit besitzen sie das Potenzial für die industrielle Fertigung großflächige Bereiche mit ZnO-Nanosäulen herzustellen.

2.2 Wachstumsmethoden

Für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen können unterschiedliche Wachstumsverfahren verwendet werden. Generell hat ZnO die Tendenz, sehr einfach Nanostrukturen auszubilden. Diese Eigenschaft beruht auf der erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit in c-Achsenrichtung. In seiner Wurtzit-Struktur und aufgrund des polaren Charakters der Bindungen, besitzt ZnO sowohl unpolare als auch polare Kristallebenen. Die polaren Ebenen sind die negativ geladene Sauerstoffterminierte $(000\bar{1})$ -Ebene, die chemisch inert ist, und die katalytisch aktive positiv geladene Zinkterminierte (0001) -Ebene [43]. Zu den unpolaren Ebenen gehören die sechs $\{01\bar{1}0\}$ -Ebenen. Polare Ebenen mit ihrem Oberflächen-Dipol sind weniger thermodynamisch stabil als unpolare Flächen. Sie versuchen durch Rekonfiguration ihre Oberflächenenergie zu minimieren und besitzen damit eine größere Wachstumsgeschwindigkeit als die unpolaren Flächen (vgl. Abb. 2.4)[44].

Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die Wachstumsmethoden, die für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen herkömmlich genutzt werden.

VPE

Die Gasphasenepitaxie (engl.: Vapor Phase Transport, VPT) wird gewöhnlich für das Wachstum von Verbindungshalbleitern verwendet. Dabei wird eine der Komponenten oder ein Precursor in dem diese vorhanden ist, verdampft und durch ein chemisch inertes Gas (z.B. N_2) zur Substratoberfläche transportiert. Beim Wachstum von ZnO handelt es sich dabei um Zinkmetall, welches verdampft wird und durch einen N_2 -Fluss zur Substratoberfläche transportiert wird, wo es mit zusätzlich einfließendem Sauerstoff zu ZnO reagieren kann. Da nur reines Zink und reiner Sauerstoff für das Wachstum notwendig sind, ist der Einbau von Verunreinigungen sehr unwahrscheinlich. Typische Wachstumstemperaturen liegen bei 650 bis 800 °C [28]. Bei den verwendeten Substratmaterialien handelt sich vorwiegend um a-Saphir und 6H-SiC.

Ein Gasphasenepitaxie System besteht meist aus einem offenen Quarzrohr, in dem durch eine äußere Heizung ein Temperaturgradient eingestellt wird. In der heißeren Zone befinden sich die Ausgangsmaterialien, die hier in die Dampfphase gebracht und durch einen Gasstrom zum Substrat, welches sich in der kälteren Zone befindet, geführt werden.

Für das Wachstum von ZnO-Nanostrukturen wird diese Methode oft zusammen mit dem Vapor Liquid Solid (VLS) Wachstum verwendet [20, 45–47]. Hier wird die Substratoberfläche mit Gold oder anderen Metallen vorstrukturiert, die während des Wachstums als Katalysator agieren. Der dabei ablaufende Wachstumsmechanismus lässt sich folgendermaßen erklären [24]. Durch hohe Temperaturen am Anfang zieht sich das Metall zu einzelnen Metalltropfen zusammen. Der zugeführte Dampf kondensiert vorwiegend an diesen Metalltropfen und geht dort in Lösung. Der ständige Zustrom des verdampften Ausgangsmaterials führt zu einer Sättigung der entstandenen Legierung. Da an der Grenzfläche zwischen dem Tropfen und dem Substrat am wenigsten Oberflächenenergie für die Entstehung eines Kristalls aufgewendet werden muss, beginnt dort die Keimbildung. Während immer mehr Zink-Dampf zugeführt wird und in Lösung geht, wächst zwischen dem Substrat und dem Tropfen eine Nanosäule. Typische Wachstumstemperaturen für diesen Wachstumsmechanismus liegen zwischen dem eutektischen Punkt (758 °C bei Au als Katalysator) und der Schmelztemperatur von ZnO (1975 °C).

MOVPE

Die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) ist eine sehr verbreitete Methode zur Herstellung von einkristallinen Materialien. Sie wird z.B. auch industriell zur Herstellung von Leuchtdioden und Lasern verwendet, da sie einen sehr guten Durchsatz und eine hohe Reproduzierbarkeit besitzt. Ähnlich wie beim VPT-Wachstum, werden die Einkristalle aus der Gasphase abgeschieden. Der Unterschied ist, dass die Ausgangsstoffe als metallorganische Verbindungen vorliegen, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen. Typische Wachstumstemperaturen liegen zwischen 700 und 1000 °C. Die Metallorganika befinden sich erst in flüssiger oder fester Phase außerhalb der Wachstumskammer in sogenannten “Waschflaschen”. Ein Trägergas wird durch diese geleitet und führt so die Ausgangsmaterialien in die Wachstumskammer. Es gibt zwei Anlagentypen: Horizontal- und Vertikal-Reaktor. Bei einem Horizontal-Reaktor befindet sich die Probe in einem horizontalen Linerrohr, in dem der Gasfluss laminar über die Probe erfolgt. Der Vertikal-Reaktor wird auch Showerhead-Reaktor genannt, da hier der Gasfluss von oben, also senkrecht zur Probenoberfläche, erfolgt. Auch bei dieser Wachstumsmethode wird teilweise auf den VLS-Mechanismus zurückgegriffen oder aber direkt auf geeigneten Substraten gewachsen [21, 48]. Dabei ist entscheidend, dass die Gitterparameter und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnO und dem Substratmaterial aneinander angepasst sind. Dies ist z.B. für Al₂O₃- [49] oder GaN-Schichten [50] der Fall.

Laserstrahlverdampfen

Das Laserstrahlverdampfen (engl.: pulsed-laser-deposition, PLD) gehört zu der Gruppe der PVD-Verfahren (engl.: physical-vapour-deposition). Man versteht darunter die Abscheidung von Materialien durch Laserablation. Der Prozess findet in einer Vakuumkammer statt, in der sich sowohl das Substrat als auch das abzuscheidende Material (Target) befinden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass man auch komplizierte Zusammensetzungen von Elementen exakt auf das Substrat übertragen kann. Dies ist ein großer Vorteil bei der Herstellung von ternären Materialien wie ZnMgO oder von mit Übergangsmetallen dotierten ZnO. So wurden bereits MgZnO/ZnO-Nanosäulen mit PLD-Verfahren hergestellt [51]. Ein Nachteil ist, dass die verwendeten Targets mitunter Verunreinigungen enthalten, die ebenfalls übertragen werden. Die Abscheidung von ZnO-Nanosäulen erfolgt gewöhnlich bei Substrattemperaturen zwischen 600 und 800 °C auf Al₂O₃- oder Si-Substraten [52–54].

Nasschemisches Wachstum

Als nasschemisches Wachstum bezeichnet man einen Wachstumsprozess, der in einer wässrigen Lösung stattfindet. Der große Vorteil, den diese Wachstumsmethode bietet, ist die geringe Wachstumstemperatur. Mit weniger als 100 °C liegt diese weit unterhalb der typischen Temperaturen für gasphasenepitaktisches Wachstum. Dadurch ist ein flexiblerer Einsatz verschiedener Substratmaterialien wie z.B. von Plastik und anderen temperaturempfindlichen Materialien möglich.

Der erste, der diese Wachstumsmethode für ZnO-Nanostrukturen etablierte, war Vaysierres im Jahr 2001 [22]. Er wählte einen simplen Versuchsaufbau. Der Versuch bestand im Wesentlichen aus einer verschließbaren Flasche, in die ein Glassubstrat gelegt wurde. Die Flasche wurde mit einer equimolaren Lösung aus Zinknitrat (Zn(NO₃)₄) und Hexamethylentetramin (C₆H₁₂N₄, HMT) gefüllt und die Reaktion fand in einem gewöhnlichen Ofen bei 95 °C statt. Das Ergebnis war eine dichte Anordnungen von ZnO-Nanosäulen.

In letzter Zeit wurde dieses Verfahren vielfach aufgegriffen und modifiziert. So wurden z.B. statt Zinknitrat andere Zinksalze, wie ZnSO₄ [55], ZnCl₂ [56] oder Zinkacetat [57] oder statt HMT, NaOH [58] oder KOH [59] verwendet. Es konnten die unterschiedlichsten Strukturen hergestellt werden. So waren Wang *et al.* in der Lage, durch die Zugabe geeigneter Precursor, das Wachstum zwischen Nanosäulen, -blumen und -röhren zu varrieren [60]. Außerdem war es möglich, durch geeignete Präparation der Substratoberfläche die Dichte der ZnO-Nanosäulen Ensembles zu beeinflussen [61].

Die Kombination aus geringen Temperaturen und kostengünstigen Substraten, macht das nasschemische Wachstum zu einer sehr kostengünstigen Wachstumsmethode. Außerdem ist es mit einem sehr geringen apparativen Aufwand verbunden. Man benötigt lediglich herkömmliche, ungefährliche Chemikalien und ein Glasgefäß, welches entweder in einem Ofen oder einem Ölbad geheizt werden kann. Der einfache Versuchsaufbau ermöglicht es zudem, das Verfahren auch großskalig anzuwenden.