

# Einflüsse von Katalysatoren auf das Wachstum von Silizium-Nanodrähten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von  
Jörg Vitus Wittemann  
geboren am 30. Januar 1981 in Rothenburg ob der Tauber

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ralf Wehrspohn
2. Prof. Dr. Johannes Heitmann
3. Prof. Dr. Stephan Hofmann

Halle (Saale), 8. November 2010

Verteidigt am 19. Mai 2011





# Vorwort

Die Aufgabe meiner Dissertation war es ein Verständnis des katalytischen Nanodrahtwachstums zu erarbeiten und wie sich unterschiedliche Katalysatoren bezüglich der epitaktischen Kristallzucht unterscheiden. Mehrere sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen wurden dazu angestellt. Der Hauptteil der Arbeit wurde in zwei Kapitel aufgeteilt, wobei die mit ❶ markierten Abschnitte jeweils Einleitungs- bzw. Übersichtspassagen darstellen.





Das erste Kapitel befasst sich mit thermodynamischen Facetten des epitaktischen Nanodrahtwachstums. Nach einleitenden Worten zum Wachstumsmechanismus wird zunächst die Berechnung von binären Phasendiagrammen vorgestellt, da die den Phasendiagrammen zugrundeliegenden Phasenverhältnisse wesentlich das Drahtwachstum beeinflussen. Mit diesen Formalismen ist es möglich, die Temperaturübergänge zwischen festen und flüssigen Phasen nanoskopischer Katalysatormischungen zu ermitteln. Im nächsten Abschnitt des Theoriekapitels wird besonders auf das epitaktische Drahtwachstum eingegangen und dem damit verbundenen Phänomen der Drahtbasisverbreiterung. Das bereits bekannte Nebo'sin-Stabilitätskriterium wird für das Wachstum von Silizium-Drähten um die Oberflächenenergieeinflüsse des Drahtsockels erweitert. Damit kann man allgemeine Vorhersagen für die Wachstumsstabilität epitaktischer Drähte, die mit unterschiedlichen Katalysatoren gewachsen werden, treffen. Im Anschluss werden anhand realer Sockelquerschnitte Abschätzungen der Übersättigungsänderungen in Folge der sich verändernden Drahtformen gegeben.

Das experimentelle Kapitel wird mit der allgemeinen Beschreibung des experimentellen Aufbaus, der Substratreinigungsprozedur und der Wachstumsgasanalyse eingeleitet. Danach wird Drahtwachstum mit dem Standardkatalysator Gold, mit dem Ziel großflächig geordnete Strukturen vertikaler Nanodrähte zu erhalten, vorgestellt. Eine vollständige Vertikalität konnte vermutlich aufgrund von Einflüssen der Oxidmaske nicht erreicht werden. Im zweiten Wachstumsabschnitt wird die epitaktische Kristallzucht ultra-dünner Nanodrähte mit festem Silber als Katalysator dargestellt. Ein Vorteil von Silber als Katalysator im Vergleich zu Gold ist eine effektive Metallentfernung nach dem Wachstum. Der letzte Abschnitt des Züchtungskapitels befasst sich mit der Silizium-Nanodrahtherstellung mit Palladium-Nanopartikeln als Proto-Katalysatoren. Diese Partikel wandeln sich im Verlauf des Drahtkatalyseprozesses in Silizid-Partikel um. Sowohl die Kristallinität der Partikel als auch deren epitaktische Orientierungsbeziehung zum Draht werden untersucht.

Die meistverwendeten Begriffe dieser Arbeit sind in der Wortwolke in Abbildung V.1 dargestellt. Die optische Gewichtung verdeutlicht den Stellenwert der Ausdrücke und gibt somit ein Gesamtbild der Arbeit in etwa 200 Ausdrücken wieder.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> . . . . .	I
<b>Motivation</b> . . . . .	1
<b>Kapitel 1. Thermodynamische Betrachtungen des Nanodrahtwachstums</b> . . . . .	5
1.1.  Der VLS-Mechanismus . . . . .	5
1.2. Auswirkungen der spezifischen Oberflächenenergie auf das Eutektikum . . . . .	10
1.2.1. Gibbs-Energie von mehrkomponentigen Systemen . . . . .	11
1.2.2. Berechnung der Liquiduslinie und der $\alpha$ -Phase binärer Phasendiagramme . . . . .	14
1.2.3. Einfluss der Oberfläche auf das Eutektikum kleiner Systeme . . . . .	18
1.2.4. Abschätzung der Genauigkeit und der Belastbarkeit der Ergebnisse . . . . .	22
1.3. Thermodynamische Auswirkungen der expandierten Drahtbasis . . . . .	24
1.3.1. Vereinfachte Beschreibung des verbreiterten Drahtsockels . . . . .	24
1.3.2. Stabilität des Wachstums epitaktischer Silizium-Drähte . . . . .	29
1.3.3. Änderung der Übersättigung . . . . .	34
<b>Kapitel 2. Silizium-Nanodrahtwachstum</b> . . . . .	41
2.1.  Wachstumsmethoden . . . . .	41
2.2. Technische Details . . . . .	48
2.2.1. Substratbehandlung . . . . .	48
2.2.2. Experimenteller Aufbau . . . . .	49
2.2.3. Analyse von Silan und Disilan . . . . .	51
2.3.  Bedeutung von Gold . . . . .	55
2.4. Wachstumsergebnisse mit Gold . . . . .	57
2.4.1. Nanodrahtwachstum mit Gold-Kolloiden . . . . .	57
2.4.2. Durchmesserkontrolle durch Substratvorstrukturierung . . . . .	59
2.4.3. Fazit des Wachstums mit Gold . . . . .	69
2.5.  Klassifizierung der alternativen Katalysatormaterialien . . . . .	70
2.6. Nanodrahtwachstum mittels Silber . . . . .	74
2.6.1. Das Silber-Silizium-System . . . . .	74
2.6.2. Wachstum ultra-dünner Silizium-Nanodrähte mit Silber als Katalysator . . . . .	75
2.6.3. Resümee über das Wachstum ultra-dünner Silizium-Nanodrähte mit Silber . . . . .	86
2.7. Palladium-Nanopartikel als Katalysatoren von Silizium-Nanodrähten . . . . .	87
2.7.1. Der Katalysator Palladium . . . . .	88
2.7.2. Züchtung von Silizium-Nanodrähten mit Dipalladiumsilizid-Partikeln . . . . .	89
2.7.3. Schlussbemerkung zum Si-Drahtwachstum mit Palladium-Nanopartikeln . . . . .	97
<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	99

<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	107
<b>Anhang A. Ergänzungen zu Theorie und Experimenten</b> . . . . .	117
<b>Anhang B. Vergrößerte TEM-Aufnahmen</b> . . . . .	123
<b>Anhang C. Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	133
<b>Anhang D. Formelsymbole</b> . . . . .	135

# Motivation

Der industrielle Siegeszug des Halbleiters Silizium in den letzten 50 Jahren hängt mit seiner vielfältigen elektrischen und elektronischen Einsetzbarkeit zusammen. Wohl noch wichtiger ist der Fakt, dass Silizium nahezu unbegrenzt auf unserem Planeten verfügbar ist und damit vom Kosten-Nutzen-Faktor anderen Halbleitermaterialien überlegen ist. **Denn Silizium gibt's wie Sand am Meer.** Ausdruck der Bedeutung von Silizium sind weit über hunderttausend wissenschaftliche Veröffentlichungen aus grundlagen- und anwendungsbezogenen Forschungszweigen.

Silizium findet in der Elektronikindustrie als Ausgangsmaterial für Herstellung von integrierten Schaltkreisen Verwendung. Durch Herunterskalieren der charakteristischen Kenngrößen war man im Verlauf der letzten Jahrzehnte in der Lage, die Leistungsfähigkeit elektronischer Schaltungen zu steigern und dabei die Produktionskosten pro Einheit zu senken. Die bisher am weitesten verbreiteten Logikelemente sind Vertreter der Complementary Metal Oxide Semiconductor (kurz: CMOS, dt.: komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter) Technologie. CMOS bezeichnet ein Halbleiterbauelement, das aus zwei entgegengesetzten – komplementären – Kanälen besteht. Die beiden Kanäle sind gekoppelte pnp bzw. npn Feldeffekttransistoren (FET), die zu einem Schaltkreis zusammengeführt werden. Die Kenngröße bei dieser planaren Technologie ist die Gate-Länge (Node). Sie beträgt heutzutage einige 10 nm. Im Endverbrauchermarkt sind bereits Prozessoren der 32-Nanometer-Node erhältlich (Intel Core i7). Es wird erwartet, dass die Miniarisierung bis zu der 8-Nanometer Node im Jahr 2024 nur mit einer Erweiterung von planaren Standardtechnologien fortgesetzt werden kann. Sowohl ein niedrigerer Energieverbrauch als auch eine bessere Kontrolle über den Leitungskanal verlangen nach einem Umdenken bei den bisher verwendeten, planaren FETs. Durch 3-dimensionale Bauelemente will man diese Probleme lösen. So wird gemäß der International Technology Roadmap for Semiconductors (kurz: ITRS) der FinFET als erster Schritt zur 3-D Integration bereits in wenigen Jahren zur Marktreife gelangt sein [1]. Hierbei umgibt das  $\Omega$ -geformte Gate Material einen gegenüber dem Substrat erhöhten, horizontalen Silizium-Grat. Als nächster Evolutionsschritt könnte nach dem  $\Omega$ -Gate das Surround-Gate folgen. Beim Surround-Gate ist der MOSFET (Metal Oxide Semiconductor FET, Metall-Oxid-Halbleiter-FET) Silizium-Leitungskanal vollständig von der Elektrode umgeben. Dieser Silizium-Leitungskanal wird im Folgenden in Anlehnung an den üblichen englischen Ausdruck „Silicon Nanowire“ Silizium-Nanodraht bezeichnet. Der Vollständigkeit halber soll noch bemerkt werden, dass es für kristalline Silizium-Filamente im Englischen zusätzlich den aus der Mode gekommenen Begriff „Silicon Whisker“ gibt.

Das Forschungsgebiet über Herstellung, Charakterisierung und Weiterverar-

beitung von Silizium-Nanodrähten hat sich in den vergangenen Jahren rasant entwickelt. Dies kann man an der Anzahl der Veröffentlichungen in dieser Sparte festmachen. Im Jahr 2005 wurden etwa 300 Beiträge über Silizium-Nanodrähte veröffentlicht. Im Jahr 2009 hat sich die Zahl der Publikationen mehr als verdreifacht (Quelle: ISI Web of Knowledge). Dieser starke Anstieg der Forschungsaktivitäten hat zur Folge, dass die überwiegende Mehrheit der Veröffentlichungen jünger als zehn Jahre ist. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, dass es sich bei der Silizium-Draht-Forschung um eine äußerst junge Disziplin handelt. Tatsächlich ist dies nur zum Teil wahr, da die Wurzeln des Fachgebiets der Drahtsynthese bereits in die Mitte des letzten Jahrhunderts zurückreichen [2]. Bis Anfang der 1970er Jahre hatte dieses Arbeitsgebiet Konjunktur, um dann für mehr als 20 Jahre einzuschlafen. Die zweite Phase der Silizium-Draht-Forschung begann mit den Fortschritten in der Mikroelektronik und den absehbaren Herausforderungen beim Übergang zur Nanoelektronik. Nun begann sich der Begriff „Nanowire“ zu etablieren, um den – im Vergleich zu früher – nun geschrumpften Drahtabmessungen gerecht zu werden.

Silizium-Nanodrähte können mit konventionellen Ätzmethoden im sogenannten „top-down“ Verfahren hergestellt werden. Dabei wird aus dem Substrat das überschüssige Material abgetragen bis ein Draht übrigbleibt. Abhängig vom Verfahren erhält man entweder horizontale, in der Substratebene liegende Nanodrähte, oder vertikale Drähte, die mehr oder weniger senkrecht zur Substratebene stehen [3]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der andere Ansatz der Nanodrahtsynthese verfolgt. Bei der „bottom-up“ Methode wird ein neuer Kristall auf das Substrat aufgewachsen. Für die Herstellung von elektronischen Bauelementen hat dieser Ansatz den besonderen Vorteil, dass anstelle arbeitsintensiver Ätzprozessierung die Kristalle unaufwendig an vordefinierten Stellen in großer Zahl gezüchtet werden können. Bei diesem Züchtungsmechanismus wird aus einem tropfenförmigen Katalysatormaterial ein Silizium-Draht gewachsen. Sowohl der Katalysatortropfen als auch der damit gewachsene Draht besitzen vergleichbare Durchmesser. Man kann daher, wie auch im Rahmen dieser Arbeit geschehen, prinzipiell durch die Katalysatorgröße die späteren Drahtdimensionen festlegen.

Gold ist der am häufigsten eingesetzte Wachstumskatalysator, weil es sich herausstellte, dass der Wachstumsmechanismus mit diesem Edelmetall am robustesten ist und man mit vergleichsweise geringem Aufwand zu gewünschten Ergebnissen kam. Dies spiegelt sich auch in der Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit gewachsenen Silizium-Nanodrähten befassen, wider. Wie in Abbildung M.1 dargestellt, werden in erheblich geringerem Maße alternative Katalysatoren eingesetzt, von denen wiederum die wenigsten während des Wachstums im festen Zustand sind.

Um gewachsene Silizium-Nanodrähte tatsächlich als Bauteil in einem elektronischen Massenprodukt wiederzufinden, müssen zunächst noch einige herstellungsbezogene Hindernisse überwunden werden. Bisher sind immer noch keine befriedigenden Antworten auf die Fragen nach einfach hochskalierbaren Strukturierungsmethoden und CMOS-kompatiblen Katalysatormetallen gefunden worden [1]. In dieser Arbeit werden die Einflüsse verschiedener Katalysatoren auf die Wachstumsparameter und Nanodrahtqualitäten beleuchtet. Im Folgenden soll in Theorie und Experiment erarbeitet werden, wie die Wahl der Katalysatoren und die Züchtungsbedingungen das Nanodrahtwachstum beeinflussen.

Aus der Geschichte der Halbleiterindustrie kann man eine Lehre ziehen: Es



Abbildung M.1. Schematische Darstellung über die Verhältnisse von Veröffentlichungen gewachsener Silizium-Drähte mit Gold als Katalysator und alternativen festen oder flüssigen Metallen (Alt.) – Quelle: ISI Web of Knowledge.

haben nur die Neuerungen Aussicht auf Erfolg, die in bestehende Technologien integriert werden können und aufgrund der Elementeigenschaften scheint Gold als Katalysator für eine Anwendung in der bestehenden Nanoelektronik auszuscheiden. Bezüglich der Suche nach Alternativen zu Gold versucht die vorliegende Dissertation zu verdeutlichen, weshalb gerade während des Wachstums feste Katalysatoren sich für den Einsatz in späteren Bauelementen eignen.

Es soll im Folgenden einführend der weitesten verbreitete und am besten akzeptierte Wachstumsmechanismus mit flüssigen Katalysatoren beschrieben werden. Der Gültigkeitsbereich dieses Verfahrens ist erstaunlich breit, so können nahezu beliebig lange Drähte mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis in den Millimeterbereich in einem mehr als 1000 K großen Temperaturfenster gezüchtet werden. Es wird im Laufe der Arbeit versucht allgemein herauszuarbeiten, wo verschiedene Katalysatoren Gemeinsamkeiten und – vielleicht noch bedeutender – Unterschiede bezüglich der eigentlichen Drahtsynthese und der Wachstumsergebnisse aufweisen.





## Kapitel 1

# Thermodynamische Betrachtungen des Nanodrahtwachstums

Im Gegensatz zur Synthese von Nanodrähten mittels verschiedener Ätzverfahren, bei denen v. a. chemische Abläufe bestimmend sind, übernehmen beim Nanodrahtwachstum thermodynamische Mechanismen eine herausragende Funktion. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Aspekte beleuchtet, die für das Wachstum eine Rolle spielen, beginnend mit der Einführung in den Vapor-Liquid-Solid-Wachstumsmechanismus. Daran anschließend wird auf das Metall-Halbleiter-Phasenverhalten eingegangen und es wird berechnet, wie sich die Reduzierung der Abmessungen auf den Schmelzpunkt des flüssigen Wachstumskatalysators auswirkt. Danach wird die Form epitaktisch aufgewachsener Drähte mittels der beteiligten spezifischen Oberflächenenergien berechnet und damit ein erweitertes Kriterium für die Stabilität des Drahtwachstums entwickelt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird zunächst auf das chemische Potential homoepitaktisch gewachsener Drähte eingegangen und letztendlich schließt das Kapitel eine Abschätzung über die damit verbundenen Konzentrationsgradienten des Siliziums im Katalysator ab. Die Berechnungen diesem Kapitel wurden mit selbstgeschriebenen Mathematica-Skripten durchgeführt.

### 1.1. Der VLS-Mechanismus

Bereits in den 1950er Jahren entdeckte man mittels Gasphasenabscheidung Drahtwachstum resultierend aus Schraubenversetzungen im Substrat [5]. Von größerer Bedeutung für die aktuelle Nanodrahtforschung ist allerdings die Entdeckung von Wagner und Ellis, die in ihrem Artikel von 1964 Silizium-Drahtwachstum durch Metallverunreinigungen wie etwa Gold, Silber und Palladium mittels des so genannten „Vapor-Liquid-Solid“ oder VLS-Mechanismus beschrieben [6]. Phänomenologisch erklärten sie, dass bei Temperaturen über der eutektischen Temperatur eine flüssige Metall-Silizium-Legierung entsteht und das siliziumhaltige Trägergas in den flüssigen Tropfen aufgenommen wird. Da die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat kreisförmig sei, entstünde ein Draht mit annähernd entsprechendem Querschnitt. Anhand des Gold-Silizium-Phasendiagramms in Abbildung 1.1.1 wird das VLS-Drahtwachstum verständlich. Heizt man beispielsweise ein Gold-Partikel, das sich auf einer Silizium-Oberfläche befindet, auf die eutektische Temperatur bei 363 °C auf, findet umgehend eine Phasenumwandlung des Gold-Teilchens statt. Das Partikel verflüssigt sich bei dieser Temperatur und bildet eine Legierung von 19 at.% Gold und 81 at.% Silizium. Nimmt die Temperatur weiter zu, wird zusätzliches Silizium aus dem Substrat im Tropfen aufgenommen und der Silizium-Gehalt erhöht sich in der Legierung entlang der Liquiduskurve. Drahtwachstum findet allerdings nicht im thermodynamischen

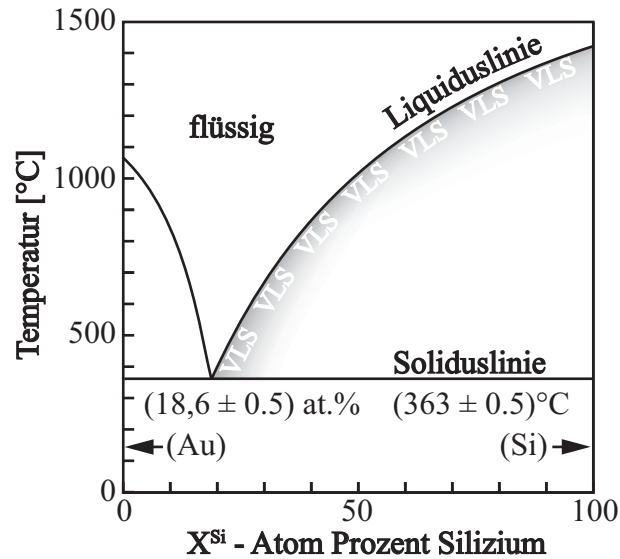


Abbildung 1.1.1. Schematische Darstellung des Gold-Silizium-Phasendiagramms nach H. Okamoto und T. Massalski [4]. Schattiert ist der VLS-Wachstumsbereich.

Gleichgewicht statt. Benötigt wird zusätzliches Silizium, das dem Legierungstropfen aus der Gasphase als Präkursor (z.B. Silan) zugeführt wird. Zu Wachstum kann es nur deshalb kommen, da Silizium aus der Gasphase vorrangig vom Gold-Silizium-Tropfen aufgenommen wird und diesen mit Silizium-Atomen schließlich übersättigt. Wie in Abbildung 1.1.2 dargestellt, wird überschüssiges Silizium zwischen dem Legierungsgemisch und dem Substrat in Form eines Drahtes abgeschieden. Das Drahtwachstum findet bei dieser Wachstumstemperatur nur so lange statt, wie die Silizium-Atomkonzentration im Tropfen höher als ein bestimmter Schwellwert ist. Diese Mindestkonzentration ist wiederum größer als die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration bei dieser Temperatur. Der Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus beschreibt demnach den Weg der zunächst gasförmigen Silizium-Atome, die in einen flüssigen Katalysator eingebaut werden, durch diesen hindurch diffundieren und letztendlich an der Substratoberfläche zu einem Draht kristallisieren. Analog zum Drahtwachstum oberhalb der eutektischen Temperatur mittels des VLS-Mechanismus kann man auch Drähte unterhalb des Eutektikums wachsen. In diesem Fall spricht man vom Vapor-Solid-Solid-Mechanismus (kurz: VSS). Es muss auch in diesem Fall eine Übersättigung von Silizium-Atomen im jetzt festen Katalysator möglich sein, was wiederum eine gewisse Silizium-Löslichkeit im Metall bedingt. Grundsätzlich ist es problematisch von einer Zustandsbeschreibung eines Phasendiagramms (Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts), die Voraussetzungen für Drahtwachstum (abseits des thermodynamischen Gleichgewichts) abzuleiten. Dennoch stellt man phänomenologisch fest, dass VSS-Wachstum nur dann stattfinden kann, wenn auch eine feste Mischphase zwischen Silizium und dem Katalysatormetall existiert. Dies können Einphasenfelder des Phasendiagramms sein in denen über breite Stöchiometriebereiche Silizium im Kristalltyp des Katalysatormetalls gelöst ist. Im Folgenden wird ein derartiges Einphasenfeld als  $\alpha$ -Phase bezeichnet. Als feste Katalysatoren sind auch mischkristalline Silizide denkbar – stöchiometrische Metall-Silizium-Verbindungen, die

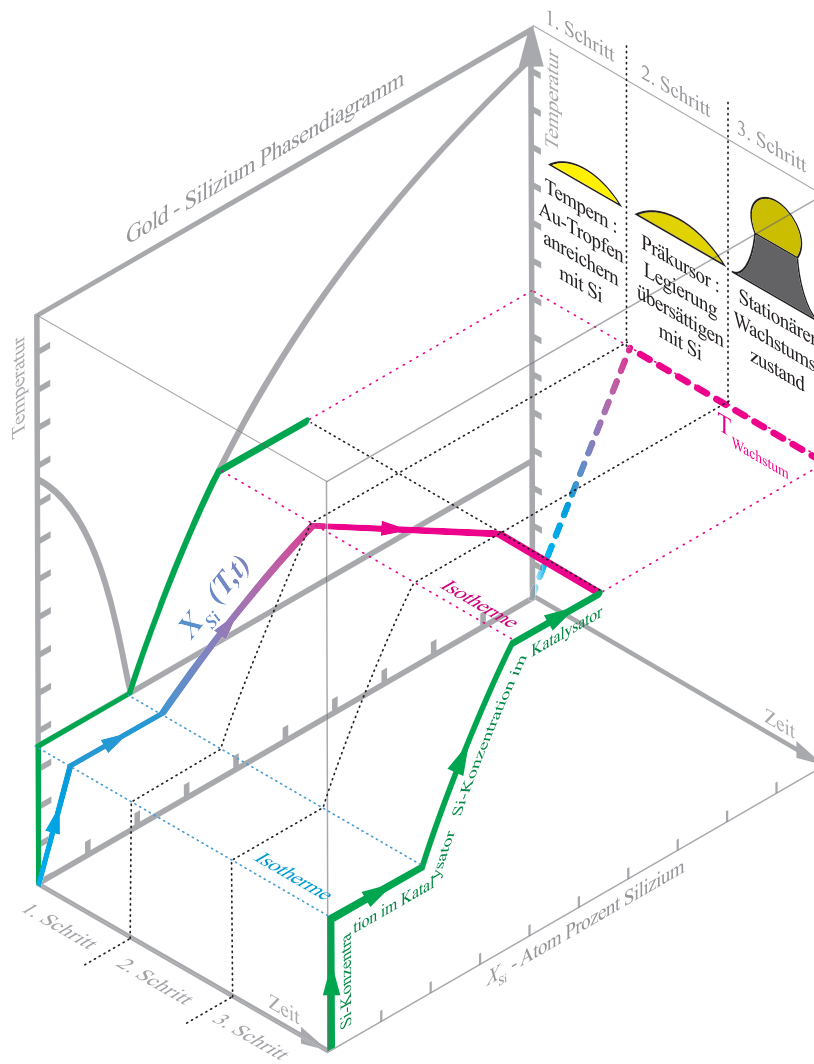


Abbildung 1.1.2. Illustration des VLS-Mechanismus anhand des Au-Si-Phasendiagramms. Projektionen: (grün) Anstieg der Si-Konzentration mit der Temperatur im Katalysator, (blau-rot gestrichelt) zeitlicher Verlauf der Prozesstemperatur; x-Achse: zeitlicher Verlauf in 3 Schritten; y-Achse: at.% Si; z-Achse: Temperatur.

meist andere Raumgruppen aufweisen als die reinen Komponenten. Da Gold und Silizium ein Zweistoffsystem mit nahezu vollständiger gegenseitiger Unlöslichkeit im festen Zustand darstellt – es existiert weder eine  $\alpha$ -Phase noch ein stabiles Au-Silizid – ist Drahtwachstum mit Gold unterhalb des Eutektikums unrealistisch. In der Regel gilt: Sobald Metalle eine begrenzte Silizium-Löslichkeit im festen Zustand aufweisen, ist auch Drahtwachstum mittels VSS denkbar<sup>1</sup>.

Thermodynamisch wird das Wachstum über die Differenzen der chemischen Potentiale  $\mu$  von Silizium zwischen den beteiligten Phasen (Gas, Legierungstrop-

<sup>1</sup> Es wurden metastabile Au-Si-Gemische unterhalb des Eutektikums beobachtet, die nicht im Phasendiagramm eingezeichnet sind [4]. Durch Heizen über die eutektische Temperatur entsteht zunächst ein flüssiger Au-Si Tropfen, der durch schnelles Abkühlen abgeschreckt (engl.: quenching) und in einen metastabilen Zustand überführt wurde. Mit diesem Partikel kann man potentiell auch unter der eutektischen Temperatur einen Si-Draht wachsen.

fen, Draht) bestimmt, wobei  $\mu$  als partielle Ableitung der Gibbs-Energie  $G$  nach der Silizium-Teilchenzahl  $n$  bei gleichbleibender Temperatur und festem Druck definiert ist:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,p} . \quad (1.1.1)$$

Drahtwachstum findet statt, solange der Katalysator gasförmigen Präkursormolekülen ausgesetzt und Silizium in den Legierungstropfen eingebaut wird. Dies kann nur geschehen, wenn die Gasphase ein höheres chemisches Potential als der Tropfen besitzt. Als Folge des Silizium-Atomeinbaus steigt der Silizium-Anteil im Legierungstropfen über die Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht. Das wiederum, wie in Abbildung 1.1.3 dargestellt, ruft ein erhöhtes chemisches Potential des Tropfens gegenüber dem Draht hervor. Unterscheiden sich die chemischen Potentiale zweier in Kontakt stehender Systeme, so kann das Gesamtsystem seine Gibbs-Energie senken, indem ein Teilchentransport vom Teilsystem mit höherem chemischen Potential zum Teilsystem mit geringerem chemischen Potential stattfindet. Betrachtet man das Teilsystem bestehend aus Tropfen und Draht, so ist die erhöhte Silizium-Konzentration im Tropfen equivalent zu einem erhöhten chemischen Potential von Silizium im flüssigen Tropfen  $\mu_{Schmelze}$ . VLS-Drahtwachstum stellt sich ein, wenn das chemische Potential des Drahtes  $\mu_{Dr}$  geringer ist  $\mu_{Schmelze}$ . Der Unterschied der chemischen Potentiale – die Übersättigung  $\Delta\mu$  des Tropfens mit Silizium – ist eine wichtige Kenngröße und lässt sich in diesem Formalismus mit

$$\Delta\mu = \mu_{Schmelze} - \mu_{Dr} \quad (1.1.2)$$

beschreiben. Die Übersättigung  $\Delta\mu$  ist die treibende Kraft für das Drahtwachstum [7]. Die drei Prozesse während des Wachstums sind zunächst die Adsorption von Silizium aus der Gasphase auf dem Katalysatortropfen; danach werden die Silizium-Atome dem Tropfen einverleibt und diffundieren durch die Legierung; zuletzt wird Silizium an der Grenzfläche zwischen Tropfen und Draht abgeschieden. Im stationären Wachstumszustand ist die Inkorporationsrate von gasförmigem Silizium in den Tropfen gleich der Abscheidungsrate an der Grenzfläche.

Ausschlaggebend für den VLS-Mechanismus und das anisotrope Wachsen von Silizium-Kristallen ist die Eigenschaft der Tropfenoberfläche. Vereinfachend wird angenommen, dass die Tropfenoberfläche eine ideale Rauigkeit besitzt [8], sodass alle auf sie treffenden Präkursormoleküle von ihr eingefangen werden. Ein Au-Si-Katalysatorgemisch hat im Vergleich zu einer reinen Silizium-Oberfläche eine signifikant höhere Adsorptions- und Zersetzungswahrscheinlichkeit des gasförmigen Silizium-Präkursors. In der Regel wird Silan ( $\text{SiH}_4$ ) als Präkursor eingesetzt. Häufig wird die Eigenschaft der erhöhten Adsorptions- und Zersetzungswahrscheinlichkeit mit einer katalytischen Wirkung des Legierungstropfens gleichgesetzt. Um das Silizium-Atom eines Silanmoleküls in den Tropfen einbauen zu können, müssen zunächst katalytisch die vier Wasserstoffatome an der Goldoberfläche vom Präkursor abgespalten und in  $2\cdot\text{H}_2$  umgewandelt werden. Doch wie schon in [7] festgestellt, handelt es sich beim VLS-Drahtwachstum im Wesentlichen weniger um eine chemische sondern eher um eine physikalische Katalyse, da physikalische Eigenschaften der Oberflächen (flüssiger oder fester Zustand;

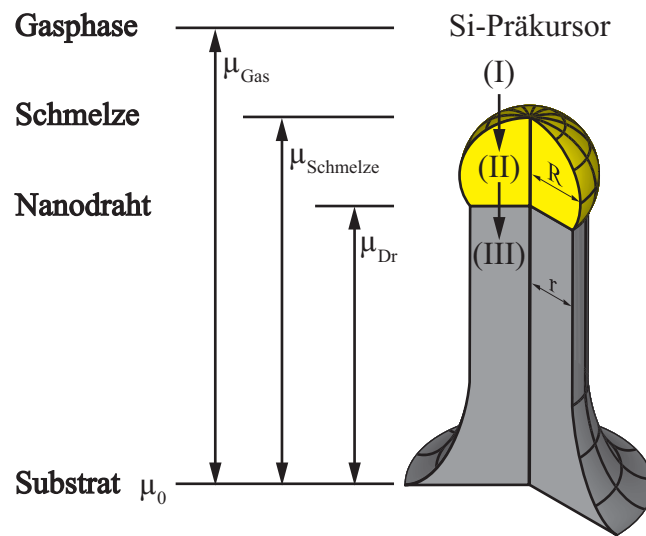


Abbildung 1.1.3. Schematische Darstellung der maßgeblichen chemischen Potentiale für den VLS-Mechanismus mit den Schritten: (I) Silizium-Adsorption und -Inkorporation, (II) Diffusion durch den Katalysator, (III) Kristallisation zum (rotationssymmetrischen) Nanodraht.

Form) eine größere Rolle spielen als die Wahl des Metalls. Das Verhältnis von adsorbierten Silizium-Atomen zu den auf die Oberflächen auftreffenden Atomen ist bei dem flüssigen Tropfen um mehrere Größenordnungen höher als bei festem, kristallinem Silizium (Substrat, Draht). Abhängig von den Wachstumsbedingungen kann man aus den radialen und axialen Drahtwachstumsraten die Adsorptions- und Zersetzungswahrscheinlichkeit für den flüssigen Tropfen und festen Oberflächen bestimmen. Diese Wahrscheinlichkeiten sind nach [9] für einen Silizium-Draht um drei Größenordnungen geringer als für das Au-Si-Katalysatormischung. Dieser Unterschied wiederum erklärt, weshalb man Drähte mit hohen Aspektverhältnissen bei nahezu gleichbleibenden Radii wachsen kann.

Züchtet man Drähte mit einem Legierungstropfen wird ersichtlich, dass der Tropfenradius  $R$  und der Drahtradius  $r$  unmittelbar miteinander verknüpft sind. Es wird im Folgenden vereinfachend davon ausgegangen, dass der Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht auf einer ideal glatten Grenzfläche am Ende des Silizium-Drahtes sitzt. Weiterhin wird Rotationssymmetrie entlang der Drahtachse (d. h. der Draht nimmt eine Zylinderform an und der Tropfen entspricht einer Kugelkalotte) angenommen. Nach [10] gilt:

$$r = R \sqrt{1 - \left( \frac{\sigma_{ls}}{\sigma_l} \right)^2}. \quad (1.1.3)$$

In Gleichung 1.1.3 stellt  $\sigma_{ls}$  die spezifische Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen Tropfen und Draht dar und  $\sigma_l$  entspricht der spezifischen Oberflächenenergie des Tropfens. Der Drahtradius ist immer kleiner oder gleich dem Tropfenradius ist.

Bei epitaktisch auf ein Substrat aufgewachsenen Silizium-Drähten gibt es eine Abweichung von der ansonsten zylindrischen Drahtgeometrie auf [11], die auch in Abbildung 1.1.3 eingezeichnet ist. Wegen der Verbreiterung bei epitaktischen Drähten im Bereich der Basis muss man zwischen einer Initial- und Kontinuumsphase hinsichtlich des Drahtradius unterscheiden. Als Ursache für diese Verbreiterung stellte bereits R. S. Givargizov [7] fest, dass es sich nicht zwangsläufig um nachträgliche Silizium-Ablagerungen an der Oberfläche eines bereits gezüchteten Drahtes handelte. Viel mehr lässt sich dieses Phänomen aus der Form- und Grenzflächenveränderung des Tropfens während des Drahtwachstums ableiten, so dass die verbreiterte Basis direkt aus der Silizium-Deposition durch den Tropfen resultiert [12, 13]. In einem folgendem Abschnitt wird auf darauf vertieft eingegangen.

Betrachtet man die Morphologie von mit Au-Si-Tropfen gezüchteten Silizium-Nanodrähten, so besitzen diese üblicherweise eine geringe Defektdichte. Falls Defekte auftreten, so sind meist Stapelfehler in Form von Zwillingsbildung und Versetzungen in den Drähten vorherrschend. Für Drähte mit großen Durchmessern ( $\varnothing > 50$  nm) stellt man  $\langle 111 \rangle$  Richtungen als bevorzugte Drahtwachstumsorientierungen fest. Das bedeutet, dass man Drähte senkrecht auf ein (111) orientiertes Silizium-Substrat aufwachsen kann. Bei Drähten mit großen Durchmessern wird auch offensichtlich, dass es sich bei der Annahme, Drähte haben eine zylindrische Geometrie, nur um eine Vereinfachung handelt. Üblicherweise ist die Oberfläche eines Drahtes mit  $\langle 111 \rangle$  Wachstumsrichtung facettiert und der radiale Querschnitt besitzt die Form eines Hexagons mit den Seitenflächenorientierungen  $\langle 211 \rangle$  bzw.  $\langle 110 \rangle$  [6, 14]. Betrachtet man die Wachstumsorientierung von Nanodrähten mit kleineren Durchmessern, treten gehäuft  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 211 \rangle$  Wachstumsrichtungen auf [15, 16].

## 1.2. Auswirkungen der spezifischen Oberflächenenergie auf das Eutektikum

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, lässt sich anhand des Au-Si-Phasendiagramms Silizium-Nanodrahtwachstum erklären. Wachstum mittels des VLS-Mechanismus kann erst bei Temperaturen über dem Eutektikum stattfinden. Demnach kann man mit Hilfe des Phasendiagramms und der Wachstumstemperatur näherungsweise feststellen, ob Drahtwachstum durch den VLS- oder gegebenenfalls durch den VSS-Mechanismus stattfindet. Mit dem VSS-Verfahren lassen sich bei vergleichsweise tiefen Temperaturen u. a. Germanium-Nanodrähte mittels Gold und Silber oder Silizium-Nanodrähte mittels Silber als Katalysator herstellen.

Da manche binäre Systeme prinzipiell sowohl VSS- als auch VLS-Wachstum erlauben, stellt sich die Frage, ob eine als Katalysator eingesetzte Legierung während des Nanodrahtwachstums flüssig oder fest ist. Phasendiagramme sind üblicherweise nur für makroskopische Systeme aussagekräftig sind, da gewöhnlich Oberflächeneffekte vernachlässigt werden. Für nanoskopische Systeme ist diese Verallgemeinerung potentiell problematisch und die alleinige Angabe der Temperatur, um zwischen VLS oder VSS zu unterscheiden ist womöglich nicht ausreichend. Ein für das Nanodrahtwachstum wichtiger Einfluss von Oberflächen bzw. spezifischen Oberflächenenergien auf Phasendiagramme ist das Herabsetzen ihrer eutektischen Temperatur [13, 17, 18, 19]. Im Folgenden wird zunächst eine

tiefere Herleitung für die Berechnung von Phasendiagrammen mittels der Gibbs-Energie gegeben. Anschließend werden im Rahmen dieser Dissertation mehrere Phasendiagramme durch Parametrisierung der Gibbs-Energien mit einem selbstgeschriebenen Skript berechnet, die mit experimentell erhaltenen vergleichbar sind. Zuletzt werden diese Daten genutzt, um Veränderungen der Eutektika von nanoskopischen, sphärischen Tropfen der Materialsysteme Au-Si, Au-Ge, Ag-Si und Ag-Ge zu ermitteln.

### 1.2.1. Gibbs-Energie von mehrkomponentigen Systemen

Ein Phasendiagramm stellt die Zustände eines heterogenen Systems in Phasengleichgewichten dar. Diese Zustände des mehrkomponentigen Systems werden durch die Zustandsvariablen Druck ( $p$ ), Mischungsverhältnis der Komponenten ( $X$ ) und Temperatur ( $T$ ) eindeutig festgelegt. Ein Maß für die Stabilität des Zustands ist die Gibbs-Energie, die als Funktion der Zustandsvariablen beschrieben wird und es gilt, dass der stabilste Zustand des Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur derjenige mit minimaler Gibbs-Energie  $G$  ist. Neben der Bezeichnung Gibbs-Energie gibt es auch die Ausdrücke „Gibbssche freie Energie“, „Gibbs-Potential“ und v. a. „Freie Enthalpie“. Doch in Anlehnung an die übliche englische Bezeichnung „Gibbs Energy“ (Empfehlung der IUPAC) wird im Folgenden der Begriff Gibbs-Energie verwendet. Sie ist definiert als Funktion  $f$  der Zustandsvariablen Druck, Temperatur und Teilchenzahl:

$$G = f(p, T, n_i), \quad (1.2.1)$$

wobei  $n_i$  die Molenzahl der  $i$ -ten Komponente ist. Die Molenzahl wird durch die Massen  $m_i$  und die Molgewichte  $M_i$  der reinen Komponente mit  $n_i = m_i/M_i$  beschrieben. Üblicher für die Berechnung von Phasendiagrammen ist die Angabe der Molbruch  $X_i$  der jeweiligen Komponente bezogen auf das gesamte Elementgemisch mit insgesamt  $k$ -Komponenten:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}. \quad (1.2.2)$$

Der Ausdruck aus Gleichung 1.1.1 wird nun verallgemeinert zu:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{i \neq j}} dn_i. \quad (1.2.3)$$

Das totale Differenzial der Gibbs-Energie aller im System beteiligten Komponenten wird durch  $\mu_i$  der Mischphase charakterisiert. Für ein System, das aus den mehreren Elementen besteht und mehrere Phasen  $\phi$  ( $\phi = \alpha, \beta, \gamma, \text{etc.}$ ) bildet, erhält man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mit Gleichung 1.2.3:

$$dG|_{T, p} = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \text{etc.}, \quad (1.2.4)$$

Es ergibt sich der Ausdruck  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ , wenn  $dn_i$  Mol der  $i$ -ten Komponente aus der Phase  $\alpha$  in die Phase  $\beta$  übergehen.

Man spricht vom thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Gibbs-Energie minimal, also  $dG = 0$  ist. Es wird:

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0, \quad (1.2.5)$$

da die übrigen Molzahlen konstant bleiben. Existieren Mischphasen im thermodynamischen Gleichgewicht, sind die chemischen Potentiale  $\mu_i$  der  $i$ -ten Komponente der Phasen  $\phi$  identisch,  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots$ , und das chemische Potential der Komponente  $i$  einer idealen Mischung wird zu:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R^n T \ln X_i, \quad (1.2.6)$$

mit  $R^n$  als der allgemeinen Gaskonstanten. Bei der thermodynamischen Beschreibung der Mischphasen sind weniger absolute Größen von Bedeutung, sondern die durch Legierungsbildung hervorgerufene Differenzen der Gibbs-Energie  $\Delta G(X, T)$ . So wird zum Beispiel die Änderung der Gibbs-Energie zwischen den Zuständen der Schmelze und Erstarrung, oder zwischen Umwandlungen der einen in die andere Gitterstruktur untersucht. Beschrieben wird dies mit Mischungsfunktionen, welche sich aus den Änderungen der mit Molbrüchen gewichteten Zustandsfunktionen der reinen Komponenten und der Zustandsfunktion der Legierung zusammensetzt:

$$\Delta G(X, T) = G(X, T) - \sum_i X_i G^i(T) \quad (1.2.7)$$

mit den molaren Zustandsfunktionen  $G$  und  $G^i$  der Legierungsphase bzw. der reinen Elemente  $i$ .

Stabile Phasen eines Systems, die in einem isobaren Phasendiagramm dargestellt sind, können mittels Variation der Gibbs-Energie der verschiedenen möglichen Phasen (flüssig, fest, etc.) bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und Temperaturen ermittelt werden. Wenn ein Volumen einer flüssigen, mehrelementigen Schmelze abgekühlt wird, wird bei der Liquidustemperatur ein Punkt erreicht, ab dem sich ein Teil des Volumens von der flüssigen Phase separiert und erstarrt. Diese feste Phase kann eine reine Komponente des Gemisches sein, eine Mischphase (mit der gleichen oder mit einer anderen Zusammensetzung wie die Flüssigkeit), oder eine chemische Verbindung, die aus einer Reaktion zwischen zwei oder mehr Komponenten gebildet wird. Es gilt aber stets, dass die Zusammensetzung aus im Gleichgewicht stehenden festen und flüssigen Phasen diejenige ist, die die Gibbs-Energie minimiert. Falls die flüssige Phase über den gesamten Zusammensetzungsbereich stabil ist, dann sind die Gibbs-Energien des flüssigen Zustands geringer als die der festen Phasen. Umgekehrt gilt auch: Falls die Temperatur des Systems tiefer als die niedrigste Solidustemperatur ist, dann sind die Gibbs-Energien der festen Phasen bei allen Molenbrüchen geringer als die der flüssigen Zustände. Bei dazwischen liegenden Temperaturen gibt die Variation der Gibbs-Energien mit den Zusammensetzungen die Bereiche an, in denen die flüssigen bzw. festen Phasen stabiler sind, oder beide Phasen nebeneinander existieren.

Um die Phasen eines binären Systems herauszufinden, kann man sich der CALPHAD-Methode (**C**alculation of **P**hase **D**iagrams) bedienen [20]. Diese Methode ermittelt analytische Größen aller thermodynamischer Zustandsfunktionen und die Gibbs-Energien der Phasen werden als Funktion der Zustandsgrößen Temperatur und Konzentration ausgegeben. Die vollständige Beschreibung eines Phasendiagramms mit dem CALPHAD-Verfahren wird durch Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der Kristallstrukturen



der jeweiligen Phasen ermöglicht. Ausgangspunkt sind alle verfügbaren experimentellen, thermodynamischen Daten von Systemen im Phasengleichgewicht aus thermochemischen und thermophysikalischen Untersuchungen. Die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems werden dann anhand parametrisierter Modelle beschrieben. Durch optimierte Fits der Modelle an die experimentellen Informationen, lassen sich die Parameter bestimmen. Mit den so gewonnenen Größen können Phaseninformationen einfacher Systeme rechnerisch bestätigt werden und Voraussagen über Phasenbeziehungen komplizierterer Systeme getroffen werden, die noch nicht experimentell verifiziert wurden.

Mit der CALPHAD-Methode kann man eine Lösungsphase durch die mathematische Beschreibung der Gibbs-Energien der verschiedenen Phasen ermitteln. Der Ausdruck der Gibbs-Energie  $\Delta\tilde{G}$  für eine Mischung verschiedener Komponenten wird beschrieben durch:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G^\phi + \Delta G_{Mix}^{Ideal} + \Delta G_{Mix}^{Überschuss} \quad (1.2.8)$$

mit  $\Delta G^\phi$ ,  $\Delta G_{Mix}^{Ideal}$ ,  $\Delta G_{Mix}^{Überschuss}$  als den Beiträgen der Gibbs-Energie der reinen Komponenten zur Phase  $\phi$ , des idealen Mischungsterms, bzw. der Überschussenergie, die durch die Wechselwirkung der Elemente hervorgerufen wird. Das einfachste Modell beschreibt eine rein ideale Lösung ohne Wechselwirkungsterm. Dadurch vereinfacht sich die Gibbs-Energie bei einer Temperatur  $T$  zu:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G^\phi + \Delta G_{Mix}^{Ideal} \quad (1.2.9)$$

mit

$$\Delta G^\phi = \sum_i^j X_i \Delta G_i^\phi \quad (1.2.10)$$

und

$$\Delta G_{Mix}^{Ideal} = R^n T \sum_i^j X_i \ln X_i, \quad (1.2.11)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R^n$ , den Molenbrüchen  $X_i$  und den Gibbs-Energien  $\Delta G_i^\phi$  der verschiedenen Komponenten. Dieses vereinfachte Modell findet für die Beschreibung von Gasen Verwendung. Im Gegensatz dazu, ist der Wechselwirkungsterm in festen Phasen meist nicht vernachlässigbar. Letzterer wird durch ein Redlich-Kister-Polynom  $\nu$ -ter Ordnung beschrieben [21]:

$$\Delta G_{Mix}^{Überschuss} = \sum_i \sum_{j>1} X_i X_j \sum_v W_v (X_i - X_j)^\nu. \quad (1.2.12)$$

Die überschüssige Gibbs-Energie wird durch ein Produkt von aufsummierten binären Wechselwirkungen zwischen den Komponenten  $i$  und  $j$  beschrieben. Darin enthalten sind Wechselwirkungsparameter  $W_v$ , die mit der Temperatur variieren. Man muss sich eines durch Fitparameter angenäherten mathematischen Modells bedienen, da die Gibbs-Energie eines Mehrkomponentensystems nicht analytisch exakt bestimmt werden kann. Üblicherweise wird der Wechselwirkungsterm mit maximal vier  $W_v$ -Variablen ( $\nu = 0, 1, 2, 3$ ) gebildet.

Mit den passenden Parametern kann man die Gibbs-Energien der jeweiligen Phasen bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Allgemein gilt, dass bei hohen Temperaturen die Gibbs-Energie der flüssigen Phase stets niedriger als die der anderen Phasen ist. Nur bei entsprechend hohen Temperaturen ist das System über den kompletten Mischungsbereich flüssig. Verringert man die Temperatur besitzt die flüssige Phase in einigen Molenbereichen die geringste Gibbs-Energie und in übrigen Abschnitten unterschreiten die Gibbs-Energien anderer Phasen die der flüssigen. Die Grenzen der Zwei-Phasengebiete, in der die verschiedenen Phasen ( $\phi_1, \phi_2$ ) bei der Temperatur  $T_0$  vorliegen, werden mittels der Tangentenregel bestimmt:

$$m^{\phi_1} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\phi_1}(T_0)}{\partial X_i} \right|_{X_1} = \left. \frac{\partial \Delta G^{\phi_2}(T_0)}{\partial X_i} \right|_{X_2} = m^{\phi_2}. \quad (1.2.13)$$

Die Lage der Phasengrenzen zwischen den Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  ist durch die Konzentrationen  $X_1$  und  $X_2$  gegeben, bei denen  $m^{\phi_1} = m^{\phi_2}$ . Für jede Temperatur erhält man nun die Konzentrationswerte, bei denen Phasenübergänge stattfinden. Trägt man diese für den gesamten Temperaturbereich auf ergibt sich das gesuchte Phasendiagramm. Für die chemischen Potentiale eines binären Phasendiagramms bestehend aus den Komponenten  $i$  und  $j$  gilt für die Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$ :  $m^{\phi_1} = m^{\phi_2} = \mu_j^{\phi_1}(X_1) - \mu_i^{\phi_1}(X_1) = \mu_j^{\phi_2}(X_2) - \mu_i^{\phi_2}(X_2)$ .

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Au-Si, Au-Ge, Ag-Si und Ag-Ge binären Phasendiagramme sowohl für Volumenmaterialien als auch für nanoskopische Systeme berechnet. Die beiden Gold-Halbleiter-Systeme sind von besonderer Bedeutung, da die meisten Nanodrähte bzw. auch Nanodrahtheterostrukturen mit Gold gewachsen werden [22, 23]. Hohen Stellenwert hat die Verschiebung des Eutektikums für das Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit Gold als Katalysator, da VSS-Wachstum gemäß dem Phasendiagramm trotz anderer Hinweise [24, 25] nicht möglich sein sollte. Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit Silber als Katalysator sollte unterhalb des Eutektikums ebenfalls nicht möglich sein, da im Standard Silber-Silizium-Phasendiagramm von Olesinski et al. [26] keine feste  $\alpha$ -Phase eingezeichnet ist. Germanium-Drahtwachstum mit den beiden Metallen hingegen sollte auch unterhalb des Eutektikums wegen dem Vorliegen einer festen  $\alpha$ -Phase auf der metallreichen Seite möglich sein. Mit den folgenden Berechnungen läßt sich eine Vorhersage anhand der Temperatur treffen, ob das Wachstum von ultra-dünnen Nanodrähten im VSS- oder VLS-Regime stattfindet, wenn man Unterkühlungseffekte oder metastabile Flüssigkeiten als Katalysatoren außer Acht läßt.

### 1.2.2. Berechnung der Liquiduslinie und der $\alpha$ -Phase binärer Phasendiagramme

Für die Gibbs-Energie der Liquiduskurve bzw. der  $\alpha$ -Phase eines Zweikomponenten-Phasendiagramms erhält man mit dem klassischen Substitutionsmodell gemäß Gleichung 1.2.9 und dem Redlich-Kister-Ansatz aus Gleichung 1.2.12 unter der Annahme, dass maximal vier Wechselwirkungsterme auftreten nach [27]

Gibbs-Energie der reinen Elemente	$\Delta G_i^\phi = G_i^{Schmelze} - G_i^{fest}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_i^\phi = G_i^{fcc} - G_i^{dia}$ [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G_{Si}^\phi$	$50696,360 - 30,099439 \cdot T + 2,0931 \cdot 10^{-21} \cdot T^7$	0
$\Delta G_{Ge}^\phi$	$37141,633 - 30,684649 \cdot T + 8,5676 \cdot 10^{-21} \cdot T^7$	$36000 - 22,3 \cdot T$
$\Delta G_{Au}^\phi$	$12552,0 + 20,61589 \cdot T$	0
$\Delta G_{Ag}^\phi$	$1025,076 - 8,891021 \cdot T + 1,034 \cdot 10^{-20} \cdot T^7$	0

Tabelle 1.2.2. Werte für die Gibbs-Energien von Si, Ge, Au und Ag nach [28].

$\nu$	$W_\nu^{Au-Si}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_\nu^{Au-Ge}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_\nu^{Ag-Si}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_\nu^{Ag-Ge}$ [J mol <sup>-1</sup> ]
0	$- 23863,9 - 16,23438 \cdot T$	$- 18059,75 - 13,08541 \cdot T$	$11052,0 - 0,09508 \cdot T$	$8708,55 - 7,228525 \cdot T$
1	$- 20529,55 - 6,03958 \cdot T$	$- 6131,60 - 9,10177 \cdot T$	$-16066,4 + 5,31210 \cdot T$	$- 14467,9 + 5,10544 \cdot T$
2	$- 8170,5 - 4,2732 \cdot T$	$- 4733,85 - 3,25908 \cdot T$	0	$- 7955,55 + 2,875185 \cdot T$
3	$- 33138,25 + 26,56665 \cdot T$	$- 8120,50 - 5,82538 \cdot T$	0	0

Tabelle 1.2.3. Wechselwirkungsparameter  $W_\nu$  des Wechselwirkungsterms für die Gibbs-Energie der flüssigen Phase nach [29, 30, 31].

folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{G}^\phi = & X_A \Delta G_A^\phi + X_B \Delta G_B^\phi + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \\ & + X_A X_B \cdot \left[ W_0^{AB} + W_1^{AB} (X_A - X_B) + \right. \\ & \left. W_2^{AB} (X_A - X_B)^2 + W_3^{AB} (X_A - X_B)^3 \right]. \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

Mit den Werten aus den Tabellen 1.2.2, 1.2.3 und 1.2.4 kann man die Gibbs-Energien der Schmelze (für Au-Si, Au-Ge, Ag-Si, Ag-Ge) bzw. der  $\alpha$ -Phasen (für Au-Ge, Ag-Ge) berechnen. Um einer Verwirrung vorzubeugen sei gesagt, dass in Tabelle 1.2.2 die Gibbs-Energie  $G_i^{fcc} - G_i^{dia}$  nicht den Wert der Gitterstabilität zwischen einem Germanium-fcc-Gitter und einem Germanium-Diamantgitter angibt, sondern vielmehr die Gibbs-Energie zwischen Germanium in der  $\alpha$ -Phase des Metall-fcc-Gitters und dem Germanium-Diamantgitter.

$v$	$W_v^{Au-Si}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_v^{Au-Ge}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_v^{Ag-Si}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$W_v^{Ag-Ge}$ [J mol <sup>-1</sup> ]
0	0	14369,40 - 28,58012· <i>T</i>	0	3066,7 + 11,05926· <i>T</i>
1	0	0	0	-16428,5

Tabelle 1.2.4. Wechselwirkungsparameter  $W_v$  für die Gibbs-Energie der festen  $\alpha$ -Phasen nach [29, 31].

Die Liquiduskurve in Abbildung 1.2.1 des einfach-eutektischen Gold-Silizium-Phasendiagramms ergibt sich mit den Werten aus Tabelle 1.2.2. Die Berechnung der Liquiduslinie wird durch Anwendung bei den Gibbs-Energien dreier repräsentativer Temperaturen illustriert. Es existiert keine Löslichkeit von Au in der festen Si-Phase und umgekehrt von Si in der Au-Phase. Somit wird die Liquiduskurve links des Eutektikums mittels einer gemeinsamen Tangente im Ursprung und der Gibbs-Energie ermittelt. Die Silizium-Konzentration rechts des Eutektikums erhält man durch die Tangente an die Gibbs-Energie, die die Abszisse bei 100 at.% Silizium schneidet. In Abbildung 1.2.1 sind zusätzlich die experimentell gemittelten Solidus- und Liquiduskurven nach [4] eingezeichnet mit dem Eutektikum bei einer Temperatur bei  $(363 \pm 3)$  °C und einer Silizium-Konzentration von  $(18,6 \pm 0,5)$  at.%.

Sowohl die berechnete eutektische Temperatur  $T_{eut}$  als auch die Silizium-Konzentration  $X_{eut}^{Si}$  stimmen innerhalb der von Okamoto angegebenen Fehlergrenzen nicht überein. In Anbetracht der mittels thermischer Analyse erhaltenen Silizium-Konzentrationen von 17 at.% bis 20 at.% [32, 33] bzw. von eutektischen Temperaturen die zwischen 370 °C und 344 °C variieren können, sind die errechneten Werte dennoch zufriedenstellend.

Man kann bei der Berechnung der Liquiduskurve im Gold-Germanium-Phasendiagramm nicht mehr von einer festen reinen Gold-Phase ausgehen. Es existiert unterhalb der Schmelztemperatur von Gold eine feste  $\alpha$ -Phase bei einer maximalen Germanium-Löslichkeit von etwa 3 at.% (bei  $T_{eut}$ ) mit dem kubisch flächenzentrierten Gitter von Gold. Jedoch kann man weiterhin annehmen, dass eine vernachlässigbare Löslichkeit von Gold im festen Diamantgitter der Germanium-Phase besteht. Für die verschiedenen Temperaturen werden nun die Gibbs-Energien der jeweiligen Phasen berechnet. Die Germanium-Konzentration rechts des Eutektikums wird wie beim Au-Si-Phasendiagramm durch eine an die Gibbs-Energie angelegte Tangente, die die Abszisse und die Ordinate bei 100 at.% Germanium schneidet, ermittelt. Mit den gemeinsamen Tangenten an die Gibbs-Energien der  $\alpha$ -Phasen und die Gibbs-Energien der Schmelze ermittelt man die Germanium-Konzentrationen in den jeweiligen Phasen. Die Phasendiagramme für die Elementgemische mit Silber werden analog Werten aus den Tabellen 1.2.2, 1.2.3 und 1.2.4 ermittelt. In Tabelle 1.2.5 sind die berechneten und experimentellen Ergebnisse für die Halbleiter-Konzentrationen und Temperaturen beim Eutektikum gegeben. Bei beiden Metall-Germanium-Phasendiagrammen sind zusätzlich die maximalen Löslichkeiten des Germaniums in der  $\alpha$ -Phase bis zur Soliduslinie ermittelt worden.

Was das Ag-Si-System betrifft, so ist festzuhalten, dass in einer jüngeren Evaluierung des Ag-Si-Phasendiagramms eine  $\alpha$ -Phase mit einer maximalen Silizium-

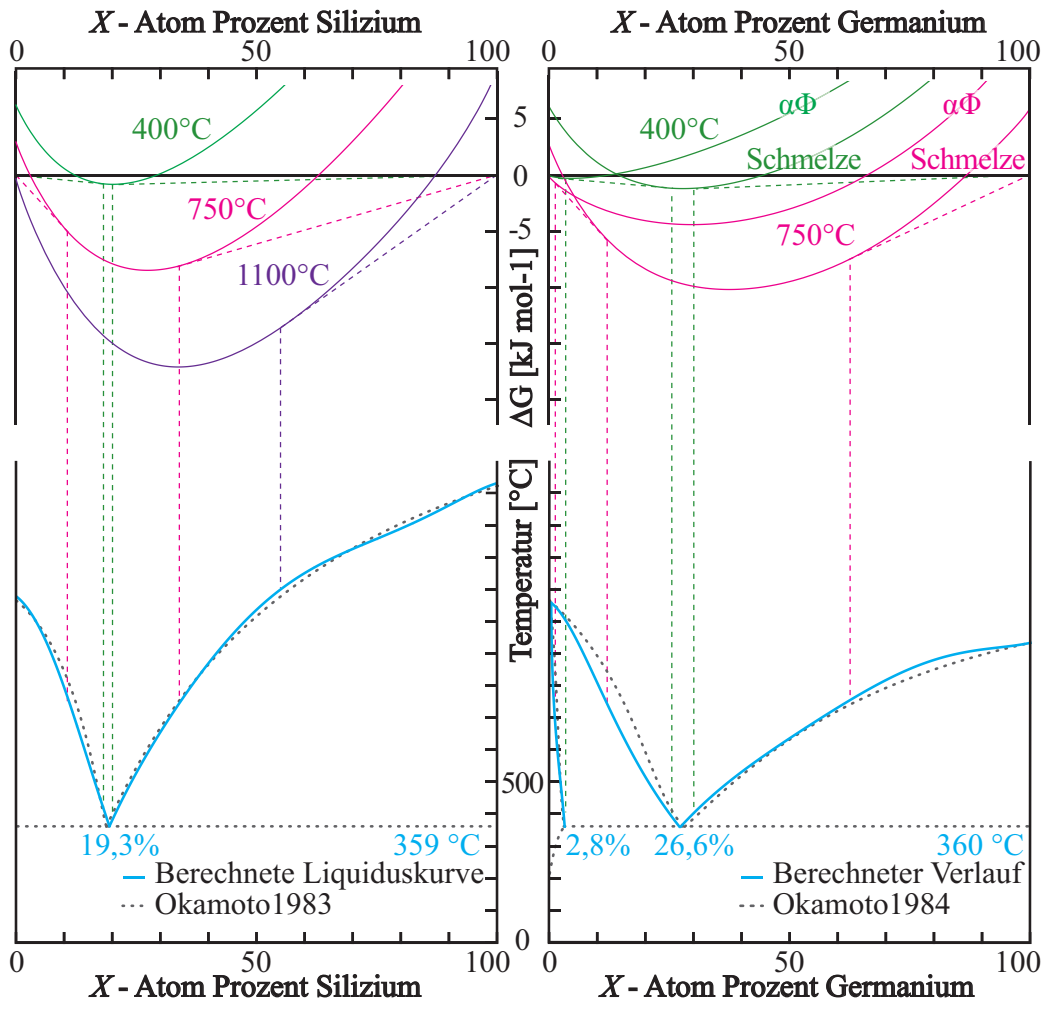


Abbildung 1.2.1. Oben: Gibbs-Energien bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Mit Tangentenregel berechnete Liquiduslinien (Au-Si, Au-Ge) bzw.  $\alpha$ -Phase (Au-Ge) gemäß zugehöriger Gibbs-Energien; gepunktete Linien: experimentell ermittelte Phasendiagramme nach [4, 34].  $\alpha\Phi$  steht für die  $\alpha$ -Phase des Phasendiagramms.

Löslichkeit in Silber von 0,93 at.% gefunden wird [35]. Die Wechselwirkungsparameter wurden für diese Phase hingegen noch nicht veröffentlicht<sup>2</sup>. Allerdings sollte die Abweichung von der in Tabelle 1.2.5 angegebenen eutektischen Temperatur im Ag-Si-Phasendiagramm nur marginal sein. Allgemein gilt zwar, dass die Ausdehnung des  $\alpha$ -Phasenfelds einen gewissen Einfluss auf die Lage des Eutektikums hat. Aufgrund der geringen Si-Löslichkeit von weniger als einem Prozent, kann man davon ausgehen, dass der zu erwartende Einfluss auf die Lage des Eutektikums aber recht gering ausfallen wird.

Wie in Tabelle 1.2.5 ersichtlich, ist die relative Abweichung der charakteristischen Konzentrationen beim Eutektikum unter 1 Prozent und die Berechnung der eutektischen Temperatur mindestens auf 0,1 Prozent genau. Abschließend

<sup>2</sup> Jiang et al. betrachteten zwar das ternäre Ag-Au-Si-Phasendiagramm einschließlich der  $\alpha$ -Phase zwischen Ag-Si [36]. Die zugehörigen Wechselwirkungsparameter dieser Phase wurden jedoch nicht angegeben.

		Theoretisch	Experiment
Au-Si	$T_{eut}$	359,3 °C	(363 ± 3) °C
	$X_{eut}^{Si}$	19,3 at. %	(18,6 ± 0,5) at. %
	$X_{mK}^{Si}$	0	0
Au-Ge	$T_{eut}$	359,8 °C	361 °C
	$X_{eut}^{Ge}$	26,6 at. %	28 at. %
	$X_{mK}^{Ge}$	2,8 at. %	3 at. %
Ag-Si	$T_{eut}$	837,1 °C	835 °C
	$X_{eut}^{Si}$	10,0 at. %	11 at. %
	$X_{mK}^{Si}$	0	0
Ag-Ge	$T_{eut}$	650,2 °C	651 °C
	$X_{eut}^{Ge}$	24,9 at. %	25,9 at. %
	$X_{mK}^{Ge}$	9,6 at. %	9,6 at. %

Tabelle 1.2.5. Temperaturen  $T_{eut}$  und Konzentrationen  $X_{eut}$  bei Eutektika und maximale Halbleiter-Löslichkeit  $X_{mK}$  in den  $\alpha$ -Phasen. Experimentelle Werte nach [34, 26, 4, 37]

kann man feststellen, dass man mit der Parametrisierung der Gibbs-Energien einen geeigneten Weg gefunden hat, um Phasendiagramme von Volumenmaterialien zu berechnen. Im Folgenden werden die Oberflächenenergien in den Formalismus einbezogen und im Besonderen deren Auswirkungen auf Systeme geringer Abmessungen betrachtet.

### 1.2.3. Einfluss der Oberfläche auf das Eutektikum kleiner Systeme

Bisher wurde das Temperaturverhalten von Elementgemischen makroskopischer Abmessungen betrachtet. Verringert man die Ausdehnung eines Objekts erhöht sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und die spezifische Oberflächeneinflüsse sind nicht mehr vernachlässigbar. Ein solches System wird im Folgenden, unter Berücksichtigung der spezifischen Oberflächenenergie beschrieben.

Üblicherweise werden die Begriffe ‚Oberflächenspannung‘ und ‚spezifische Oberflächenenergie‘ häufig so verwendet, als wären sie identische physikalische Größen. Für Flüssigkeiten ist dies wahr, wohingegen das für Festkörper nicht der Fall sein muss [38, 39]. Man kann argumentieren, dass die spezifische Oberflächenenergie eines Festkörpers mit der Schaffung neuer Oberfläche (z. B. durch Spalten) zusammenhängt, wohingegen die Oberflächenspannung mit der Oberflächenvergrößerung durch elastische Verformung verbunden ist [40]. Da im Rahmen dieser Arbeit elastische Eigenschaften nicht behandelt werden, wird die spezifische Oberflächenenergie in Betracht gezogen. Der Konvention entsprechend wird der austauschbaren Verwendung der beiden Begriffe gefolgt und ‚Oberflächenspannung‘ für die Beschreibung von Festkörpern verwendet, obwohl die ‚spezifische Oberflächenenergie‘ gemeint ist.

Die gesamte Gibbs-Energie  $\Delta G^{gesamt}$  eines Systems setzt sich nun zusammen

aus Gleichung 1.2.8 bzw. im binären Fall aus Gleichung 1.2.14 und dem Oberflächenterm  $\Delta G^{Oberfl}$ :

$$\Delta G^{gesamt} = \Delta \tilde{G}^\phi + \Delta G^{Oberfl} \quad (1.2.15)$$

Die spezifische Oberflächenenergie lässt sich als Änderung der Gibbs-Energie mit variierender Oberfläche bei festem Druck und konstanter Temperatur beschreiben:

$$\sigma = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T,p} . \quad (1.2.16)$$

Die Dimension der spezifischen Oberflächenenergie ist demnach  $J/m^2$ . Man kann den Oberflächenterm als das Äquivalent der Gibbs-Energie von Volumenmaterialien aus Gleichung 1.2.10 verstehen. Für ein binäres System gilt:

$$\Delta G^{Oberfl} = X_A \Delta G_A^{Oberfl} + X_B \Delta G_B^{Oberfl} . \quad (1.2.17)$$

Da bislang die Gibbs-Energie relativ zu den Energien der festen Phase – d. h. auf die feste Phase normiert – angegeben wurde, wird im Folgenden auch der Oberflächenterm Gibbs-Energie aus Gleichung 1.2.17 relativ auf die festen Phase bezogen. Der Anteil der Oberfläche an der gesamten Änderung der Gibbs-Energie kann im Idealfall wie folgt angenommen werden:

$$\Delta G^{Oberfl} = \frac{4}{d} \left[ X_A \left( \sigma_A^{Schmelze} V_A^{Schmelze} - \sigma_A^{fest} V_A^{fest} \right) + X_B \left( \sigma_B^{Schmelze} V_B^{Schmelze} - \sigma_B^{fest} V_B^{fest} \right) \right] . \quad (1.2.18)$$

Hierbei stellen  $\sigma^{Schmelze}$  und  $V^{Schmelze}$  die spezifische Oberflächenenergie und das Molvolumen der geschmolzenen Elemente dar. Das Gemisch bestehend aus Komponente A und B hat einen Partikeldurchmesser  $d$  bei der Oberflächenspannung der festen Phase  $\sigma^{fest}$  und bei dem Molvolumen der festen Phase  $V^{fest}$ . Bei Gleichung 1.2.18 wird angenommen, dass die spezifischen Oberflächenenergien der Schmelzen und der festen Phasen direkt aus den gemittelten, mit Molenbrüchen gewichteten spezifischen Oberflächenenergien der reinen Komponenten resultieren. Diese Vereinfachung setzt ein idealisiertes Verhalten der untersuchten, kugelförmigen Legierungspartikel mit dem Durchmesser  $d$  voraus. Die Veränderung des Eutektikums resultiert nun aus der Korrektur der Gibbs-Energie der Schmelze durch den Oberflächenterm. Die  $\alpha$ -Phase – so vorhanden – bleibt im Folgenden unbeeinflusst. Die Randbedingungen zur Ermittlung des Phasendiagramms bleiben die gleichen wie im vorherigen Abschnitt dargestellt. Die charakteristischen Konzentrationen der Phasengrenzen bei einer bestimmten Temperatur werden jeweils über die gemeinsamen Tangenten der Gibbs-Energien von Schmelze, metallischer  $\alpha$ -Phase und reiner Halbleiter-Phase ermittelt; diese Tangenten schneiden die Abszissen und Ordinaten bei 100 at.% Germanium und falls keine  $\alpha$ -Phase vorliegt, schneiden beide Tangenten die Abszissen bei hundertprozentiger Metall- bzw. Halbleiter-Konzentration.

Zur Berechnung des Oberflächenterms benötigt man Molvolumina, und die spezifischen Oberflächenenergien als Funktionen der Temperatur, welche aus Tabelle

Molvolumina der flüssigen Elemente [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Molvolumina der festen Elemente [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$V_{Au}^{Schmelze} = 1,13 \cdot 10^{-5} + 0,78 \cdot 10^{-9}(T - 1337K)$	$V_{Au}^{fest} = 1,07 \cdot 10^{-5} + 0,47 \cdot 10^{-9}(T - 1337K)$
$V_{Ag}^{Schmelze} = 1,16 \cdot 10^{-5} + 1,12 \cdot 10^{-9}(T - 1235K)$	$V_{Ag}^{fest} = 1,12 \cdot 10^{-5} + 0,98 \cdot 10^{-9}(T - 1235K)$
$V_{Si}^{Schmelze} = 1,11 \cdot 10^{-5} + 1,55 \cdot 10^{-9}(T - 1687K)$	$V_{Si}^{fest} = 1,23 \cdot 10^{-5} + 1,73 \cdot 10^{-10}(T - 1687K)$
$V_{Ge}^{Schmelze} = 1,30 \cdot 10^{-5} + 1,27 \cdot 10^{-9}(T - 1211K)$	$V_{Ge}^{fest} = 1,37 \cdot 10^{-5} + 7,66 \cdot 10^{-11}(T - 1211K)$
spezifische Oberflächenenergien der flüssigen Elemente [J m <sup>-2</sup> ]	Oberflächenspannungen der festen Elemente [J m <sup>-2</sup> ]
$\sigma_{Au}^{Schmelze} = 1,145 - 2,0 \cdot 10^{-4}(T - 1338K)$	$\sigma_{Au}^{fest} = 1,333 - 1,29 \cdot 10^{-4}(T - 1338K)$
$\sigma_{Ag}^{Schmelze} = 0,925 - 2,1 \cdot 10^{-4}(T - 1233K)$	$\sigma_{Ag}^{fest} = 1,086 - 1,30 \cdot 10^{-4}(T - 1233K)$
$\sigma_{Si}^{Schmelze} = 0,775 - 1,45 \cdot 10^{-4}(T - 1683K)$	$\sigma_{Si}^{fest} = 0,940 - 1,16 \cdot 10^{-4}(T - 1683K)$
$\sigma_{Ge}^{Schmelze} = 0,607 - 1,2 \cdot 10^{-4}(T - 1211K)$	$\sigma_{Ge}^{fest} = 0,748 - 1,07 \cdot 10^{-4}(T - 1211K)$

Tabelle 1.2.6. Molvolumina (links) und spezifische Oberflächenenergien (rechts) der Schmelzen und der festen Phasen zur Berechnung der Phasendiagramme der kleinen Partikelsysteme Au-Si, Au-Ge, Ag-Si und Ag-Ge.

1.2.6 zu entnehmen sind. Die Molvolumina der geschmolzenen Elemente können dem CRC Handbook entnommen [41]. Die Molvolumina der festen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur  $V_X^{fest}$  erhält man, indem man vom Molvolumen der jeweiligen Elemente beim Schmelzpunkt ausgeht und die Volumenkontraktion bzw. Volumenvergrößerung  $\Xi$  zwischen der Raumtemperatur ( $T^{RT} = 293,15$  K) und den jeweiligen Schmelzpunkten  $T_X^{Schmelze}$  einrechnet. Die Veränderung des Molvolumens mit der Temperatur und zwischen  $T^{RT}$  und  $T_X^{Schmelze}$  interpoliert man mit Hilfe der Atommasse  $m_X$  und der Dichte bei Raumtemperatur  $\rho_X^{RT}$  [41, 42], so dass:

$$V_X^{fest} = \frac{V_X^{Schmelze} |_{T_X^{Schmelze}}}{1 + \Xi} + \left[ \frac{\frac{V_X^{Schmelze} |_{T_X^{Schmelze}}}{1 + \Xi} - \frac{m_X}{\rho_X^{RT}}}{T_X^{Schmelze} - 293,15 \text{ K}} \right] \cdot (T - T_X^{Schmelze}). \quad (1.2.19)$$

Die Oberflächenspannungen der festen Komponenten erhält man durch Abschätzung gemäß [43] wobei die spezifischen Oberflächenenergien der Schmelzen in



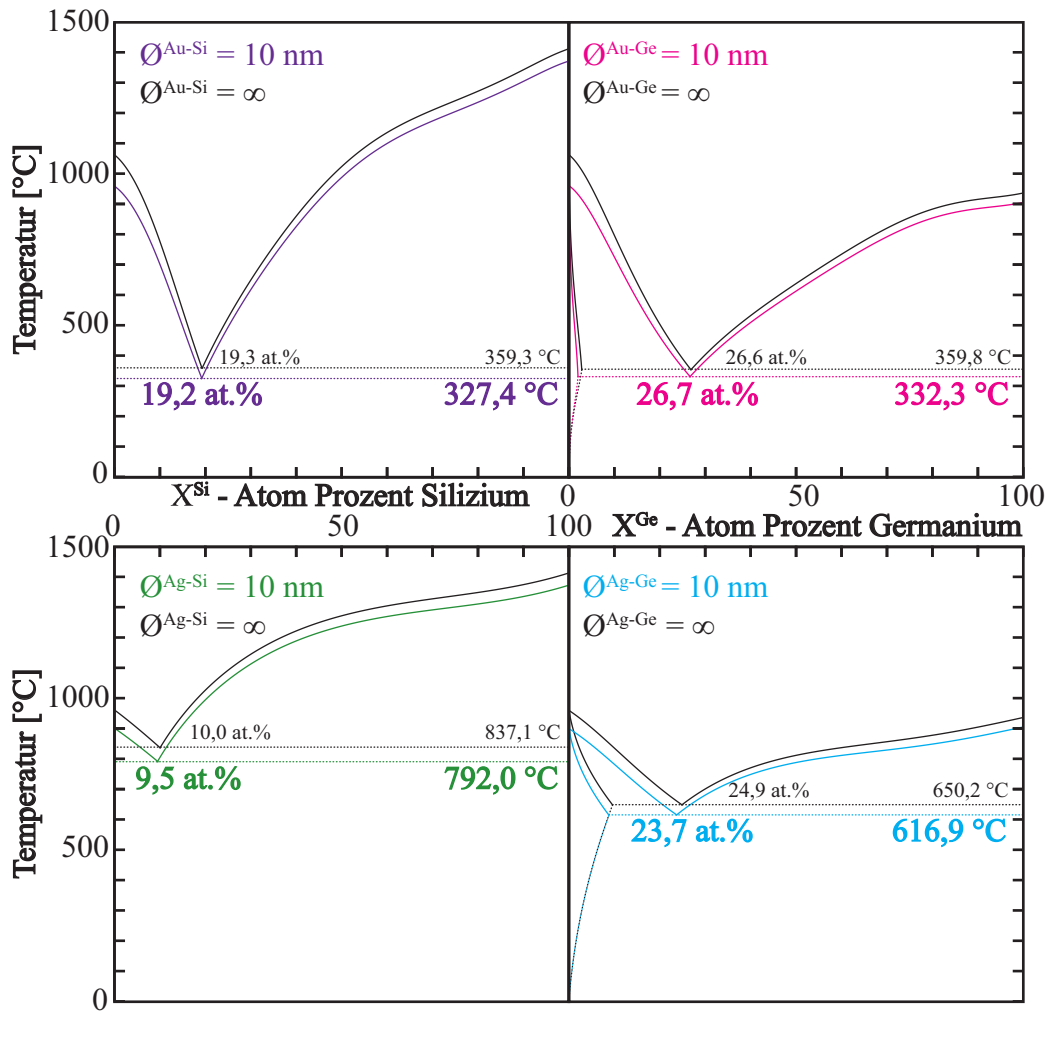


Abbildung 1.2.2. Berechnete Phasendiagramme für Volumenmaterialien (durchgezogene schwarze Linien) und für Partikel mit 10 nm Durchmesser (durchgezogene farbige Linien).

[44] gegeben sind. Mit den Werten aus Tabelle 1.2.6 kann man die Durchmesserabhängigkeit des Eutektikums ermitteln.

Die punktierten Linien in Abbildung 1.2.2 sind Solidus- bzw.  $\alpha$ -Phasengrenzen, die nicht in dieser Arbeit bestimmt wurden. Sie wurden aus experimentellen Evaluierungen entnommen und den Berechnungen der Volumenmaterialien und nanoskaligen Partikel angepasst. In Abbildung 1.2.3 sind die Erniedrigungen der eutektischen Temperaturen der Phasendiagramme Au-Ge, Au-Si, Ag-Ge und Ag-Si dargestellt. Obwohl es sich bei der Betrachtung um verschiedene Elementsysteme handelt, kann man in Abbildung 1.2.3 erkennen, dass die beiden Systeme, die Silber enthalten eine größere Schmelzpunktserniedrigung erfahren als die, die Gold enthalten. Auch im Vergleich zu Germanium-Gemischen erfahren die siliziumhaltigen Phasendiagramme eine drastischere Erniedrigung des Eutektikums. Alle Berechnungen der Phasendiagramme lieferten eine sukzessive Vergrößerung der Schmelzphasenregion bei allmählich sinkender Partikelgröße. Bei allen vier binären Systemen bewegt sich die Eutektikumserniedrigung kleiner Partikel in der Größenordnung der Schmelzpunktssenkung der reinen Komponenten. Dieses Verhalten ist

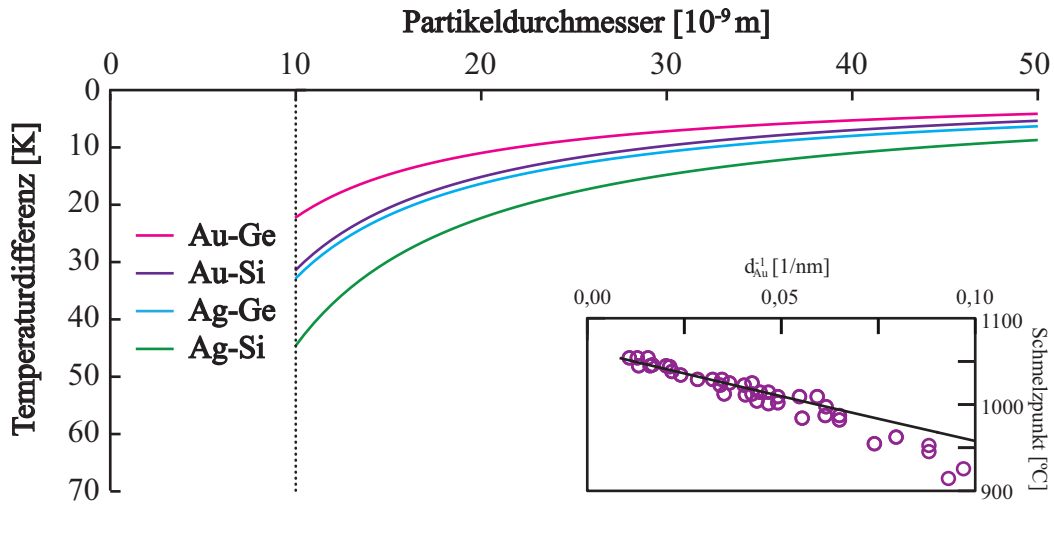


Abbildung 1.2.3. Erniedrigung der eutektischen Temperaturen in den Phasendiagrammen von Ag-Ge, Au-Ge, Au-Si, Ag-Si bedingt durch die spezifische Oberflächenenergie. Ausschnitt: Berechnete Schmelzpunktkurve (schwarze Linie) von reinen Gold-Partikeln in Abhängigkeit vom inversen Durchmesser; offene Kreise: experimentelle Datenpunkte nach [45].

darauf zurück zu führen, dass die spezifischen Oberflächenenergien der jeweiligen Schmelzen sich nur allmählich mit den Zusammensetzungen ändern und somit die Formen der Liquiduslinien im Wesentlichen erhalten bleiben. Der Größeneffekt auf die Phasenbeziehung ist im Vergleich zu z. B. dem Cu-Pb-Phasendiagramm daher eher gering [17]. Es sinkt der Schmelzpunkt für ein reines Au Partikel mit dem Durchmesser von 10 nm am stärksten, nämlich mit  $\Delta T_{Au} = 101,4$  K. Die anderen Schmelzpunktserniedrigungen der reinen Komponenten betragen  $\Delta T_{Ag} = 60,4$  K,  $\Delta T_{Si} = 40,2$  K und  $\Delta T_{Ge} = 30,6$  K. Es ist festzuhalten, dass in den obigen Betrachtungen der Oberflächeneinflüsse auf Nanopartikel weder die in Legierungen mögliche Oberflächensegregation, noch die Oberflächeneigenschaften von Facetten fester Phasen berücksichtigt wurden.

#### 1.2.4. Abschätzung der Genauigkeit und der Belastbarkeit der Ergebnisse

Die Berechnung der Schmelzpunktserniedrigungen der vier binären Systeme basiert auf Vereinfachungen. Besonders der Ausdruck der idealen Mischung zur Berechnung der Gibbs-Energie der Oberfläche in Gleichung 1.2.18 wird bei Tanaka et al. [17] gründlicher behandelt. Darin wird die Oberflächenspannung der Schmelze  $\sigma^{Schmelze}$  um Ausdrücke für Molenbrüche der Oberfläche, für molare Oberflächen und für Überschuss-Gibbs-Energien erweitert. Errechnet man mit diesen Erweiterungen das Au-Si-Phasendiagramm eines 10 nm Partikels erhält man eine Schmelzpunktserniedrigung von 30 K. Im Vergleich dazu kommt man mit dem obigen Formalismus auf eine Eutektikumssenkung von 32 K des gleichen Systems.

Gewichtiger für die Genauigkeit des Oberflächeterms und die damit verbundene Senkung der Liquiduslinien aus Abbildung 1.2.2 ist, je nach dem wie ausgeprägt

die Differenz zwischen den spezifischen Oberflächenenergien der flüssigen und festen Komponenten ausfällt. Besonders die Oberflächenspannungen der Elemente im festen Zustand sind wegen einer limitierten Aussagekraft experimenteller Erhebungen fehlerbehaftet [43]. Abgeschätzt, ergibt sich damit eine Ungenauigkeit für die Schmelzpunktssenkungen von etwa  $\pm 20$  K. Darüber hinaus werden die spezifischen Oberflächenenergien durch den Krümmungsradius der Tropfen beeinflusst und daher sollte dieser Formalismus nicht auf Systeme mit Durchmessern von weniger als 10 nm angewendet werden [46].

Die Ergebnisse in Abbildung 1.2.2 resultieren ferner aus der Vereinfachung, Phasendiagramme kleiner, kugelförmiger Partikel zu betrachten. Die experimentelle Überprüfung von Systemen mit dieser Geometrie erweist sich aber als anspruchsvoll, da das Elementgemisch bereits in der passenden Partikelform und -zusammensetzung vorliegen müsste. Der Einfluss der Oberfläche auf die Senkung des Schmelzpunktes lässt sich am leichtesten anhand von elementaren Nanopartikeln experimentell überprüfen. Neben den berechneten Erniedrigungen der eutektischen Temperaturen ist in Abbildung 1.2.3 die Schmelzpunktskurve für reine Au-Partikel berechnet und mit den Werten nach [45] verglichen worden. In der  $1/d$  Auftragung sieht man deutlich, dass im Bereich kleiner Durchmesser die Abweichung von den Messwerten geringer als zwei Prozent ist. Diese gute Übereinstimmung deutet zwar an, dass man mit der Methode anscheinend eine Senkung in der passenden Größenordnung erhält. Dennoch sollte man damit nicht direkt die Richtigkeit der Ergebnisse für alle untersuchten binären Systeme extrapolieren, da die Gold-Schmelzpunktskurve nur ein Fragment – zwei Messkurven am linken Rand der Au-Si- und Au-Ge-Phasendiagramme – des Komplexes darstellt.

Im Vergleich zu den obigen Eutektikumskalkulationen konnten Westwater et al. 10 nm dicke Silizium-Drähte mit Gold als Katalysator noch bei Temperaturen von 320 °C züchten [24]. Dies steht in guter Übereinstimmung zu dem oben errechneten Au-Si-Ergebnis.

Schwalbach et al. [47] berechneten für einen flüssigen Silizium- bzw. Germanium-Gold-Katalysator die Unterkühlungstemperatur, ab der ein festes Gold-Partikel im Katalysator nukleiert. Für beide binären Systeme kommt man so auf eutektische Temperaturen von etwa 230 °C bei Katalysatoren mit 10 nm Durchmesser.

Eine erheblich stärkere Eutektikumssenkung von 240 K errechneten und beobachteten mit in situ Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Kim et al. für ein Gold-Partikel, das einem gasförmigen Silizium-Präkursor ausgesetzt wurde [19]. Bisher ist bei in situ TEM-Analysen noch ungeklärt, inwieweit der Elektronenstrahl eine Auswirkung auf die zu untersuchende Probe hat. Es ist denkbar, dass der Elektronenstrahl die Katalysatoren direkt aufheizt und damit die angezeigte von der tatsächlichen Temperatur abweicht. Neben der Strahlheizung ist zusätzlich eine Beeinflussung der Präkursoren durch die Elektronen denkbar. Eine erhöhte Zersetzungsrate der Vorstufenmoleküle könnte den Katalysator durch exotherme Reaktionen partiell heizen. Eine weitere Untersuchung von Kim et al. prüfte die Senkung der eutektischen Temperatur kleiner Partikel mittels in situ TEM von Au-Si-Gemischen [18]. Auch hier wurde ein Au-Nanoteilchen bei einer Temperatur über dem Eutektikum einem Silizium-Präkursor ausgesetzt. Gemäß dem oben beschriebenen VLS-Mechanismus bildet sich ein Au-Si-Gemisch, das als Drahtwachstumskatalysator dient. Im Vergleich der beiden Arbeiten von Kim et al. zeigt sich, dass die Geometrie von Grenz- und Oberflächen entscheidenden Anteil daran

hat, wie weit die eutektische Temperatur sinkt. Die zweite Untersuchung von Kim et al. [18] befasst sich mit einzelnen Nuklationsereignissen beim VLS-Mechanismus. Hierbei bildet Si-Grenzflächen zum Substrat, zur Präkursor-Gasphase und dem Au-Si-Gemisch, was den Bedingungen für Nanodrahtwachstum am Nächsten kommt. Mittels Extrapolation der berechneten Übersättigung hat sich gezeigt, dass die Senkung der eutektischen Temperatur des Au-Si-Systems geringer anzunehmen ist als oben berechnet. Wenn man dieses Ergebnis auf die anderen drei Metall-Halbleiter-Gemische anwendet, sollten die Eutektikumssenkungen realer Nanodrahtkatalysatoren, die in diesem Abschnitt berechneten Temperaturerniedrigungen nicht unterschreiten. Demnach sollte VLS-Wachstum ultra-dünner Nanodrähte gemäß Abbildung 1.2.3 bei tieferen Temperaturen zwar immer noch stattfinden können, doch vergrößert sich das Temperaturfenster für das VLS-Regime um maximal 50 K.

### 1.3. Thermodynamische Auswirkungen der expandierten Drahtbasis

Im vorigen Abschnitt wurde eine Abschätzung abgegeben, wie sich die eutektischen Temperaturen der Katalysatormischungen mit sich verringernder Größe verändern. Maßgeblichen Einfluss für die Eutektikumssenkung des Katalysators hatten die spezifischen Oberflächenenergien der Komponenten. Diese werden auch im Folgenden entscheidend für eine Eigenschaft des Katalysators sein. Wie in Abbildung 1.3.1 ersichtlich, weisen auf Silizium-Substrat epitaktisch aufgewachsene Drähte eine charakteristische Verbreiterung der Drahtbasis auf, die mit einer Formveränderung des Katalysatortropfens einhergeht.

#### 1.3.1. Vereinfachte Beschreibung des verbreiterten Drahtsockels

Der Katalysatortropfen bzw. die Abmessungen der Grenzfläche zwischen Tropfen und Draht sind für den Drahtdurchmesser ausschlaggebend. Daher wird üblicherweise für einen Draht immer nur ein Durchmesser angegeben. Dies suggeriert jedoch, dass der Durchmesser über die gesamte Länge gleich sei, was insbesondere für auf Substrat gewachsene Drähte nicht der Fall sein muss [12, 8, 48]. In den oberen beiden Abschnitten in Abbildung 1.3.1 sind drei Silizium-Nanodrähte – mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommen – abgebildet. Diese Drähte wurden mit Gold als Katalysator auf (111) Silizium-Substrat gewachsen. Neben dem halbkugelförmigen Katalysator am oberen Ende der Drähte erkennt man deutlich die verbreiterten Sockel der Nanodrähte. Zunächst könnte man davon ausgehen, dass nach dem eigentlichen Drahtwachstum Silizium aus der Gasphase oder durch Oberflächendiffusion von Silizium-Substratatomten an der Sockeloberfläche abgeschieden wird. Es ist unstrittig, dass chemische Reaktionen die Ursache für eine Änderung der Drahtform sein können. So können u. a. hohe Temperaturen oder Präkursorgasbeimischungen einen Einfluss auf die Facettierung des Drahtes oder zusätzliche Ablagerungen zu einer kontinuierlichen Verjüngung hin zur Spitze des Drahtes führen [11, 49, 50, 51, 52].

Jedoch, ein Grund dafür, dass die Sockelform nicht ausschließlich durch die eben genannten Vorgänge erklärt werden kann, hängt mit der Skalierbarkeit des

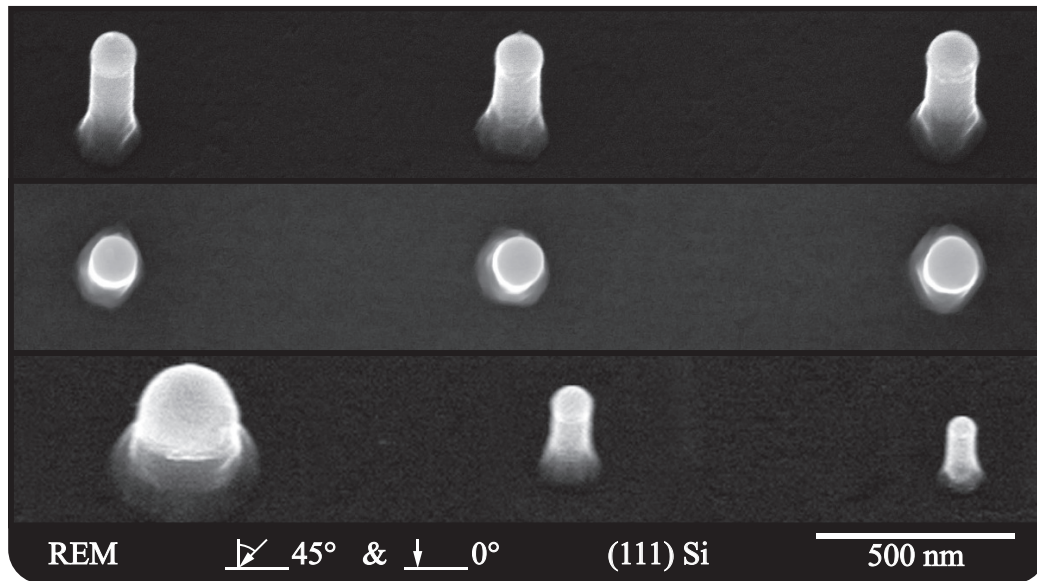


Abbildung 1.3.1. REM-Aufnahmen von epitaktischen Silizium-Nanodrähten, aufgewachsen auf ein Silizium-Substrat mit Gold als Katalysator bei einer Wachstumstemperatur von 490 °C; Basisverbreiterung von drei Nanodrähten: (oben) 45° zur Oberflächennormalen gekippt; und (Mitte) Draufsicht; (unten) drei Nanodrähte mit verschiedenen Durchmessern aber gleichem Basis- zu Tropfendurchmesser Verhältnis. Verbreiterte Drahtbasis bedingt durch anfängliche Tropfenformveränderung.

Effekts zusammen. Im unteren Teil der Abbildung 1.3.1 sind drei Nanodrähte nebeneinander abgebildet, bei denen sich die Basisdurchmesser um etwa den Faktor drei unterscheiden. Das Verhältnis zwischen dem Sockel- und Kontinuumsdurchmesser der jeweiligen Drähte bleibt jedoch gleich und nimmt hier etwa einen Wert von zwei an. Eine nachträgliche Silizium-Deposition an der Basis hätte aber eher eine gegenteilige Erscheinung zur Folge, dass sich nämlich die absoluten Werte der Sockeldurchmesser aller Drähte angleichen und sich die Durchmesser Verhältnisse der jeweiligen Drähte zwischen Tropfen und Basis stark unterscheiden.

Ein weiterer Grund, weshalb zusätzliche Deposition nicht als Erklärung für die Basisform ausreicht, hängt mit dem Phänomen zusammen, dass die Sockelverbreiterung über den gesamten Wachstumstemperaturbereich in Erscheinung tritt [7]. Da zusätzliche Silizium-Abscheidung sowohl aus der Gasphase als auch durch Oberflächendiffusion eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit aufweisen, sollte die Basisverbreiterung bei tieferen Temperaturen erheblich verringert werden können. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Eine Basisverbreiterung muss mit den physikalischen Besonderheiten des Wachstumsmechanismus, und zwar der Veränderung der Kontaktwinkel zwischen dem Tropfen und dem Substrat bzw. Draht zusammenhängen. Der Unterschied zwischen den Tropfenformen in den Abbildungen 1.3.1 und 1.3.2 macht diese Transformation deutlich. Es ist anzumerken, dass die REM-Aufnahme in Abbildung 1.3.2 bei Raumtemperatur, d. h. unterhalb der eutektischen Temperatur gemacht wurde. Der Tempervorgang wurde bei 490 °C ausgeführt, bei dem Silizium vom Substrat im Tropfen aufgenommen wurde, so dass eine Flüssigkeit mit etwa 20 at.% Silizium und 80 at.% Gold entstand. Beim Abkühlen entmischten

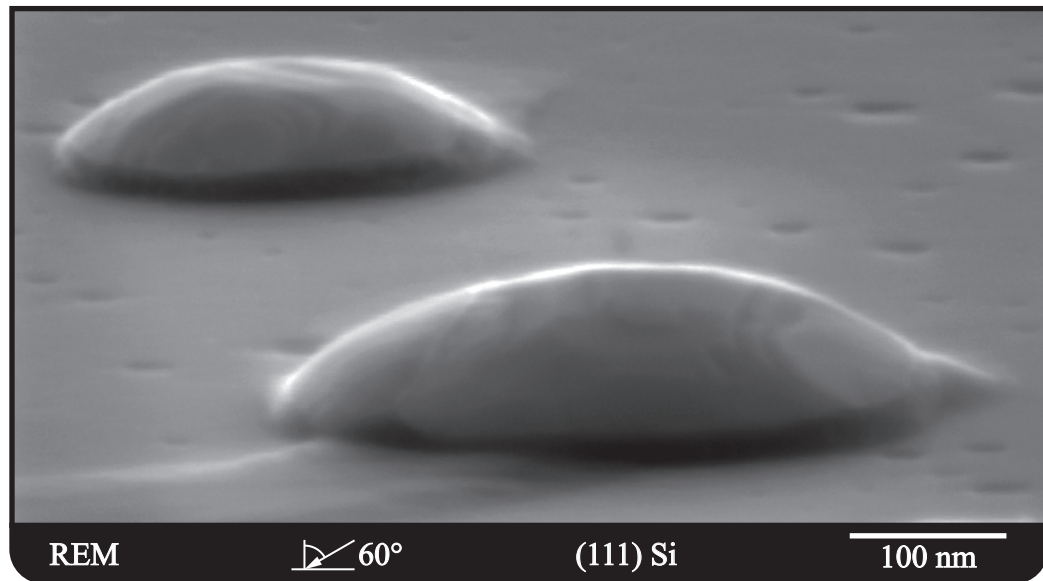


Abbildung 1.3.2. Getemperte Au-Partikel auf einer (111) Silizium-Oberfläche nach Abkühlen und Phasensegregation. Temperdauer 20 min bei 490 °C.

sich die Au- und Si-Phasen nach Unterschreiten der eutektischen Temperatur und das im Tropfen gelöste Si wurde an der Tropfen-Substratgrenzfläche abgeschieden. Messungen zeigten, dass der initiale Kontaktwinkel  $\beta_0$  von Au-Si-Legierungstropfen bei Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C etwa 43° beträgt [53]. Der Au-Si-Tropfen ist nach dem Drahtwachstum kugelförmiger und der Kontaktwinkel  $\beta_\infty$  nimmt Werte zwischen 90° bis 120° an [54].

Die Berechnung der verbreiterten Basis orientiert sich an den Arbeiten von Schmidt et al. [55, 3, 13]. Für die Ermittlung der Drahtform geht man von vertikalen Silizium-Drähten aus, die auf einem ideal flachen Silizium-Substrat aufgewachsen werden. Zunächst geht man von einem Au-Si-Tropfen aus, der flach auf dem Silizium-Substrat liegt. Die physikalischen Eigenschaften des Tropfens bestimmen im Folgenden die Randbedingungen in der initialen Wachstumsphase. Es sind  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{ls}$  und  $\sigma_l$  die spezifischen Oberflächenenergien des festen Silizium-Substrats, der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Tropfen und festem Silizium und der Oberfläche des Au-Si-Tropfens. Die Grenzfläche zwischen Legierungstropfen und Substrat hat zu Beginn einen Radius  $r_0$  und den Kontaktwinkel  $\beta_0$  (Definition s. Abbildung 1.3.3). Man kann den Au-Si-Tropfen vereinfacht als Kugelkalotte mit dem initialem Radius  $R_0$  annehmen, wobei:

$$R_0 = \frac{r_0}{\sin \beta_0}. \quad (1.3.1)$$

Bedingt durch den VLS-Mechanismus bestimmt die Grenzfläche zwischen den Phasen den Bereich, wo Silizium abgeschieden wird und der Legierungstropfen in der Initialphase des Wachstums nur wieder ins thermodynamische Gleichgewicht gelangen kann, wenn die Grenzfläche bzw. der Drahtradius reduziert wird. Im Verlauf des Wachstumsprozess ändern sich die charakteristischen Radii  $r$  und  $R$ . Die Wahl des Katalysatormetalls ist dabei von zentraler Bedeutung, da die metall-



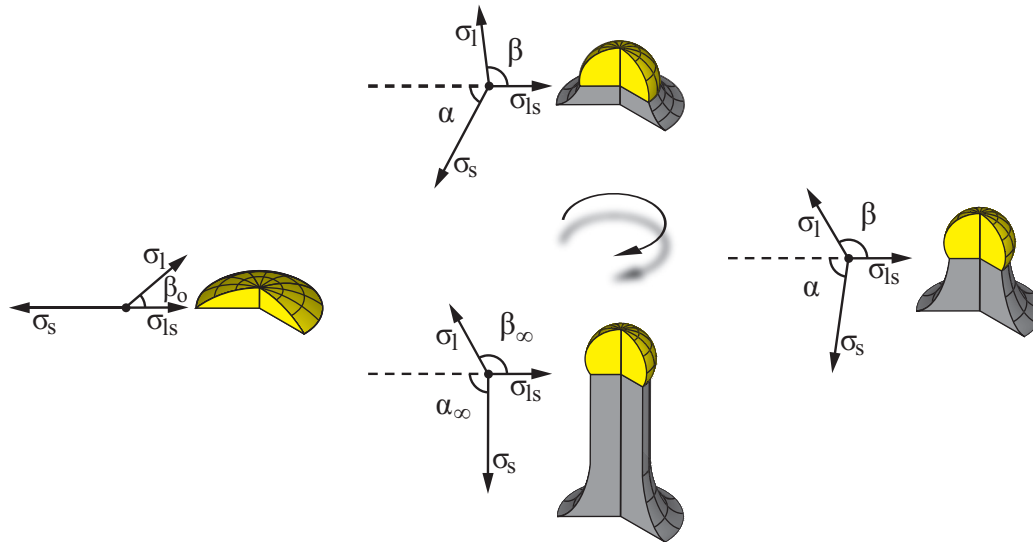


Abbildung 1.3.3. Schematische Darstellung der anfänglichen Drahtwachstumsphase in vier Schritten mit Augenmerk auf die Veränderung der Tropfenform und Verkleinerung Grenzfläche zwischen Tropfen und Draht. Zunächst (links) das übersättigte Metall-Halbleitern-Gemisch vor der Nukleation der ersten Drahtschicht. Im Uhrzeigersinn: Zeigerdiagramme der Oberflächenkräfte am jeweiligen Dreiphasenlinie, wobei ein Kräftegleichgewicht der horizontalen Komponenten herrscht. Das Tropfenvolumen wird beim Prozess als konstant angenommen.

spezifischen Grenz- und Oberflächenenergien zwischen Gasphase, Katalysator und Draht direkt Einfluss auf das Drahtwachstum nehmen.

Um Drahtwachstum beschreiben zu können, muss man die besondere Geometrie des Gesamtsystems berücksichtigen. Für die folgenden Berechnungen geht man vereinfachend von Radialsymmetrie sowohl beim Tropfen mit Tropfenradius  $R$  als auch beim Draht mit Radius  $r$  aus. Die drei Größen, die nötig sind, um die Konfiguration der Randwinkel zu beschreiben sind die spezifische Oberflächenenergie des flüssigen Tropfens  $\sigma_l$ , die Oberflächenspannung des kristallinen Siliziums  $\sigma_s$  und die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen  $\sigma_{ls}$ . Im Folgenden wird von einem quasi-statischen Wachstumsmodell ausgegangen, weil angenommen wird, dass die Wachstumsgeschwindigkeit klein ist, verglichen zu der Geschwindigkeit, mit der der Tropfen auf Änderungen der Randbedingungen reagiert. Im Gleichgewicht beschreibt das Neumann-Dreieck mit dem Kontaktwinkel  $\beta$  das Verhältnis zwischen Tropfen und fester Phase. Der Inklinationswinkel  $\alpha$  tritt mit der Schaffung einer neuen Oberfläche – der Drahtseitenfläche – in Erscheinung. Während des Wachstums nimmt der Inklinationswinkel zu, was wiederum eine sukzessive Vergrößerung von  $\beta$  zur Folge hat, damit weiterhin das Kräftegleichgewicht bestehen bleibt. Die spezifischen Oberflächenenergien  $\sigma_l$ ,  $\sigma_{ls}$  und  $\sigma_s$  sind mit den charakteristischen Winkeln in Abbildung 1.3.3 dargestellt und wie folgt miteinander gekoppelt:

$$\sigma_l \cos \beta = \sigma_s \cos \alpha - \sigma_{ls}. \quad (1.3.2)$$

Im Anfangszustand nimmt  $\beta$  den initialen Wert  $\beta_0$  an und die Gleichung 1.3.2 wird

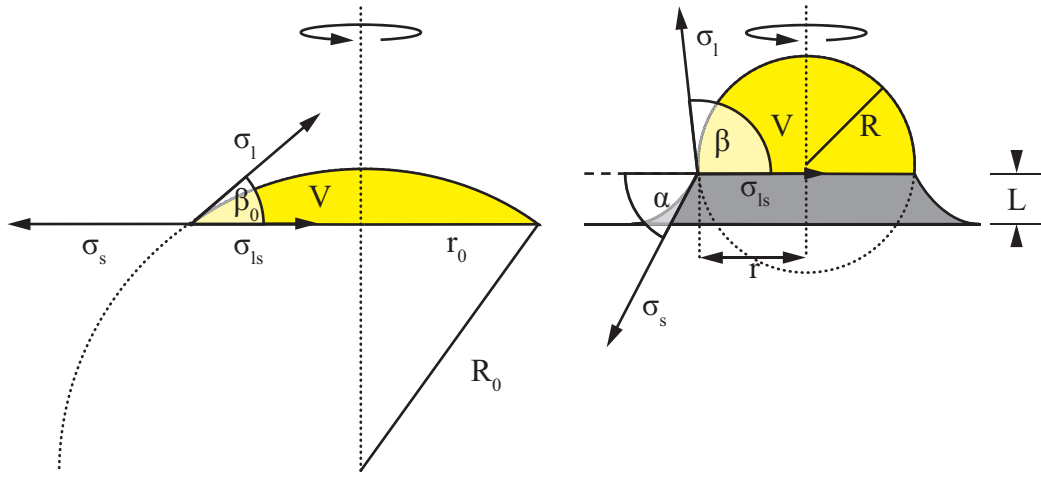


Abbildung 1.3.4. (links) spezifische Oberflächenenergien gemäß der Youngschen Gleichung; (rechts) Schematische Darstellung der initialen Drahtform mit der Drahthöhe  $L$  und dem momentanen Drahtradius  $r$ .

bei  $\alpha = 0^\circ$  somit zur Young-Dupre-Gleichung [56, 57]. Mit Gleichung 1.3.2 bestimmt man über die Winkel die koexistierenden spezifischen Oberflächenenergien, indem man im statischen Gleichgewicht davon ausgeht, dass sich die horizontalen Komponenten der Oberflächenkräfte wegkürzen. Unter der Annahme es herrsche Rotationssymmetrie entlang der Drahtachse vereinfachen sich die Katalysatorform zu einer Kugelkalotte und der Draht zu infinitesimal kleinen, gestapelten Kegelstümpfen. Die absoluten Werte der spezifischen Oberflächenenergien bleiben im Laufe der Berechnung konstant, nur die Richtungen ändern sich gemäß der Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ . Es wird das Katalysatorvolumen  $V_{Tr}$  als konstant angenommen, so dass man das Tropfenvolumen mit dem Anfangsbenetzungswinkel  $\beta_0$  und dem Anfangsgrenzflächenradius  $r_0$  ausdrücken kann:

$$V_{Tr} = \frac{\pi}{3} \left( \frac{r_0}{\sin \beta_0} \right)^3 (1 - \cos \beta_0)^2 (2 + \cos \beta_0). \quad (1.3.3)$$

Ausschlaggebend für den Drahtdurchmesser ist die kreisförmige Grenzfläche zwischen Tropfen und Kristall, deren Radius  $r$  als Funktion des gegenwärtigen Kontaktwinkels  $\beta$  und dem Tropfenvolumen  $V$  ausgedrückt werden kann:

$$r = \left( \frac{3V_{Tr}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1 + \cos \beta)^{\frac{1}{2}}}{(1 - \cos \beta)^{\frac{1}{6}} (2 + \cos \beta)^{\frac{1}{3}}}. \quad (1.3.4)$$

Die Drahtform ändert sich wie in Abbildung 1.3.4 dargestellt mit seiner Drahtlänge  $L$ . Die Steigung an der Stelle  $dL$  wird über den Inklinationswinkel über den momentanen Drahtradius  $dr$  bestimmt mit:

$$\frac{dL(r)}{dr} = -\tan \alpha. \quad (1.3.5)$$

Diese Differentialgleichung kann mittels numerischer Integration gelöst werden. Mit den Werten der spezifischen Oberflächenenergien aus Tabelle 1.2.6 erhält



man für ein Legierungsgemisch mit 20 at.% Si und 80 at.% Au eine spezifische Oberflächenenergie:

$$\sigma_l(T) = (1 - X_{Si}) \sigma_{Metall}(T) + X_{Si} \sigma_{Si}(T) = 1,19 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \quad (1.3.6)$$

Mit dem Anfangskontaktwinkel  $\beta_0 = 43^\circ$  ergibt sich eine Grenzflächenspannung zwischen Tropfen und Kristall von  $\sigma_{ls} = 0,34 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Mit ähnlichen Formalismen wurden die Sockelformen bei [55, 12] berechnet. Die Einflüsse der Linienspannung ( $\tau/r_0$ ), wurden in Gleichung 1.3.2 bei der Berechnung der Drahtbasis im Gegensatz zu [55] nicht berücksichtigt. Die Linienspannung  $\tau$ , die die spezifische Energie der Drei-Phasen-Grenzlinie (zwischen flüssiger, fester und gasförmigen Phase) charakterisiert, ist eine experimentell schwer zugängliche Größe.

Die Formen der Silizium-Drähte in Abbildung 1.3.3 wurden mit den eben genannten Werten für  $\sigma_x$  und  $\beta_0$  berechnet, indem man ausschließlich das statische Gleichgewicht der spezifischen Oberflächenenergien und die zugehörige Tropfenform betrachtet.

In den folgenden beiden Abschnitten wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl ein Stabilitätskriterium für die Initialphase epitaktisch gewachsener Silizium-Drähte als auch die Änderung des chemischen Potentials, die mit der Drahtform einhergeht, erarbeitet.

### 1.3.2. Stabilität des Wachstums epitaktischer Silizium-Drähte

Ausschlaggebend für Drahtwachstum mittels des VLS-Mechanismus ist die Gegenwart eines flüssigen Katalysatorgemisches. Diese Metall-Silizium-Legierungen unterscheiden sich bezüglich ihrer Fähigkeit zum Kristallwachstum gerader Silizium-Drähte jedoch teils erheblich voneinander. Bereits durch die Lage des Eutektikums im binären Phasendiagramm kann man eine erste Einschätzung treffen, wie sie sich die Legierungsgemische potentiell als Wachstumskatalysator verhalten. Die Phasendiagramme von Silizium mit den Elementen Indium, Gallium oder Zink weisen kaum messbare Silizium-Konzentrationen beim Eutektikum auf. Entsprechend ist Drahtwachstum im Vergleich zur Au-Katalyse nur mit technischem Mehraufwand realisierbar [13]. Exemplarisch für diese Phasendiagramme wird auf das Ga-Si-Phasendiagramm im Anhang dieser Arbeit verwiesen. Das Phänomen, dass Wachstum mit diesen Elementen erschwert ist, kann man nicht nur mit der Lage des eutektischen Gemisches begründen, sondern auch damit, dass die spezifischen Oberflächenenergien von Legierungsmischungen dieser Elemente zu gering sind [10]. Betrachtet man die Situation in Abbildung 1.3.5, so heben sich im Gleichgewichtsfall die horizontalen Komponenten der drei verschiedenen spezifischen Oberflächenenergien gemäß der Neumann-Relation, Gleichung 1.3.2, auf.

Wird das Substrat über die eutektische Temperatur geheizt und das Präkursorgas in den Reaktor eingeleitet, wird aus der Grenzfläche zwischen dem Silizium-Substrat und dem Metall die flache Drahtwachstumsfront. Während des epitaktischen Wachstums ändert sowohl der Tropfen als auch der Draht seine Form. Diese Formänderungen sind verbunden mit der Formierung der sehr flachen Wachstumsregion parallel zur (111) Substratebene. Neben der planaren (111) Wachstumsfläche, die den Lagenwachstumsmodus suggeriert, sind weitere Kriterien zu beachten. Während des zylindrischen Drahtwachstums mittels des VLS-Mechanismus ist

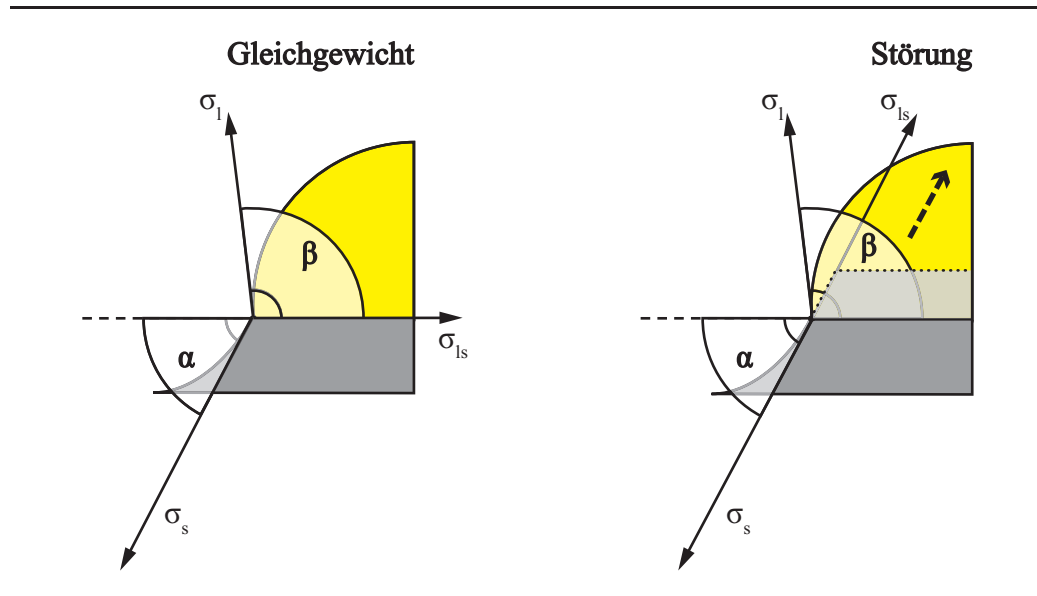


Abbildung 1.3.5. (links) Tropfenform im Gleichgewichtszustand während des Wachstums; die horizontalen Komponenten der Kräfte heben sich auf; (rechts) Situation nach einer Störung des Gleichgewichts. Nettokraft mit dem Winkel  $\alpha$  entlang des gestrichelten Pfeils versucht das Gleichgewicht wiederherzustellen.

die Benetzungsfläche kreisförmig und der Tropfen kann seine Position frei auf der Grenzfläche während des Wachstums anpassen, ohne die Drahtseite zu benetzen. Durch eine Störung oder Fluktuation während der Initialphase des Wachstums kann es zu der Situation kommen, dass das Legierungsgemisch die Drahtoberfläche benetzt wie auf der rechten Seite von Abbildung 1.3.5 dargestellt. Um aus der instabilen wieder in die stabile Gleichgewichtslage – entsprechend der linken Seite der Abbildung 1.3.5 – zu gelangen, muss eine Nettokraft entlang der Seitenlinie bzw. der momentanen Richtung der Grenzflächenspannung  $\sigma_{ls}$  den Tropfen in seine ursprüngliche Position zurückbringen. Um einer Benetzung der Drahtseite entgegen zu wirken, muss folgende Ungleichung erfüllt sein, damit die Oberflächenspannung der festen Phase (Draht) immer geringer ist als die Superposition der beiden anderen Werte. In anderen Worten ausgedrückt heißt das, dass die Nettooberflächenenergie  $\Delta\sigma$  größer Null sein muss:

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= \sigma_l \cos(\alpha - \beta) + \sigma_{ls} - \sigma_s \\ &= \sigma_l (\cos\alpha \cdot \cos\beta + \sin\alpha \cdot \sin\beta) + \sigma_{ls} - \sigma_s > 0.\end{aligned}\quad (1.3.7)$$

Die Ungleichung 1.3.7 stellt eine verallgemeinerte Form sowohl des Neboj'sin-Kriteriums als auch der Young-Dupre-Relation dar [10, 13]. Neboj'sin et al. untersuchten die Stabilität von Wachstum für Drähte mit festem Durchmesser und erhielten eine Relation die im Kontinuumsfall ( $\alpha = 90^\circ$ ) zur Ungleichung  $\sigma_l \sin\beta + \sigma_{ls} > \sigma_s$  wird. Geht man statt einer Ungleichung bei Relation 1.3.7 von einem Kräftegleichgewicht beider Seiten ( $\Delta\sigma = 0$ ) aus und setzt den Inklinationwinkel auf  $\alpha = 0^\circ$ , wird der Tropfenwinkel  $\beta$  zum initialen Tropfenwinkel  $\beta_0$ , so erhält man schließlich die Young-Dupre-Gleichung. Ungleichung 1.3.7 ermöglicht nun eine

Aussage darüber, wie sich die Stabilität der Tropfenlage bzgl. einer Störung mit größer werdendem Inklinationswinkel ändert. Es kann somit eine Stabilitätsaussage getroffen werden, ob der Katalysatortropfen stets zu seiner postulierten Position mit der Tropfen-Draht Grenzfläche parallel zum Substrat zurückfindet oder ob er eher dazu tendiert, die Seitenflächen zu benetzen.

Im Folgenden wird mit dem Kriterium aus Gleichung 1.3.7 die Stabilität des Wachstums vertikaler Drähte mit den drei verschiedenen Katalysatormetallen Au, Ag, und Ga unter Berücksichtigung der initialen Formveränderung untersucht. Für den Kontinuumsfall ( $\alpha = 90^\circ$ ) weisen nach [10] mit Gold gewachsene Drähte eine hohe, mit Silber katalysierte eine mittlere Wachstumsstabilität auf. Galliumkatalysiertes Wachstum hingegen weist nach [13] eine Instabilität bei  $\alpha = 90^\circ$  und daher erwartet man kein Wachstum gerader Drähte.

Der initiale Kontaktwinkel eines Gallium-Katalysatorlegierungstropfens auf einem Silizium-Substrat nimmt etwa einen Wert von  $\beta_{0,Ga} = 55^\circ$ <sup>3</sup> an [59, 60, 61]. Bei einer VLS-Wachstumstemperatur von 450 °C ist die Oberflächenspannung mit Gleichung 1.3.6  $\sigma_{l,Ga} = 0,7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  [44]. Mit der Young-Dupre-Gleichung erhält man für die Grenzflächenspannung  $\sigma_{ls} = 0,69 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Für die Berechnung des Stabilitätskriteriums eines goldkatalysierten Drahtes werden die gleichen Werte wie aus Abschnitt 1.3.1 verwendet. Schließlich wird auch noch das Oberflächenenergiekriterium von einem mit Silber gezüchtetem Draht untersucht. Die nötigen spezifischen Oberflächenenergien entnimmt man aus Tabelle 1.2.6. Die spezifische Oberflächenenergie des Katalysators ergibt sich bei einer VLS-Wachstumstemperatur von 900 °C und einem Silizium-Anteil von 12 at.% mit Gleichung 1.3.6 zu  $\sigma_l = 1,06 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dabei ist der initiale Benetzungswinkel  $\beta_0 = 42^\circ$  [62].

In Abbildung 1.3.6 sind die mit Gleichung 1.3.5 ermittelten Sockelformen von Silizium-Drähten mit Gallium-, Silber- bzw. Gold-Legierungen als flüssige Katalysatoren dargestellt. Die Drahtlänge  $L$  ist in Einheiten des Anfangsradius  $r_0$  gegeben. Die berechneten Sockel für einen mit Silber oder Gold gewachsenen Nanodraht unterscheiden sich kaum voneinander; das Verhältnis von initialem zu kontinuierlichem Radius beträgt etwa 3:5. Nach Gleichung 1.3.5 ist epitaktisches Drahtwachstum mit Gallium möglich, jedoch ist der berechnete Kontinuumsradius mit etwa  $0,35 r_0$  erheblich geringer als bei den beiden vorangegangenen Fällen. Ist man auf der Suche nach einer Methode möglichst dünne und epitaktische Drähte herzustellen, könnte man zunächst davon ausgehen, dass sich Gallium von den drei untersuchten Katalysatoren am besten dafür eignet. Prüft man jedoch die Stabilität des Wachstums, d. h. inwieweit sich der Katalysator nach einer Störung wieder in seine ursprüngliche Position an der Spitze des Drahtes zurückfindet, so ergibt

<sup>3</sup> Literaturwerte für die initialen Benetzungseigenschaften von Gallium auf einem Silizium-Substrat im Temperaturregime von Nanodrahtwachstum sind unvollständig. Es wurde für die Angabe des initialen Benetzungswinkels folgende Abschätzung gemacht: der finale Kontaktwinkel zwischen einem Silizium-Draht und dem Gallium-Katalysator beträgt knapp  $180^\circ$ . Mit diesem Winkel und Gleichung 1.3.2 (bei  $\alpha = 90^\circ$ ) erhält man eine Grenzflächenspannung  $\sigma_{ls,Ga} = 0,69 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dieser Wert ergibt mit Gleichung 1.3.2 (bei  $\alpha = 0^\circ$ ) den initialen Kontaktwinkel  $\beta_{0,Ga} = 55^\circ$ , was wiederum dem maximalen Winkel entspricht, der mit den gegebenen spezifischen Oberflächenenergien  $\sigma_{l,Ga}$  und  $\sigma_{s,Si}$  angenommen werden kann. Dieser Wert des initialen Kontaktwinkels entspricht den Ergebnissen von [58]. Es stellt sich heraus, dass mit kleineren initialen Benetzungswinkeln für Gallium, stabiles Wachstum schon zu einem früheren Zeitpunkt nicht mehr möglich ist. Der Graph für Ga in Abbildung 1.3.6 gibt daher den Wert an, ab dem der Tropfen spätestens die Seitenfläche benetzen sollte – und zwar ab einer Drahtlänge  $L$  von etwas über  $1 \cdot r_0$ .

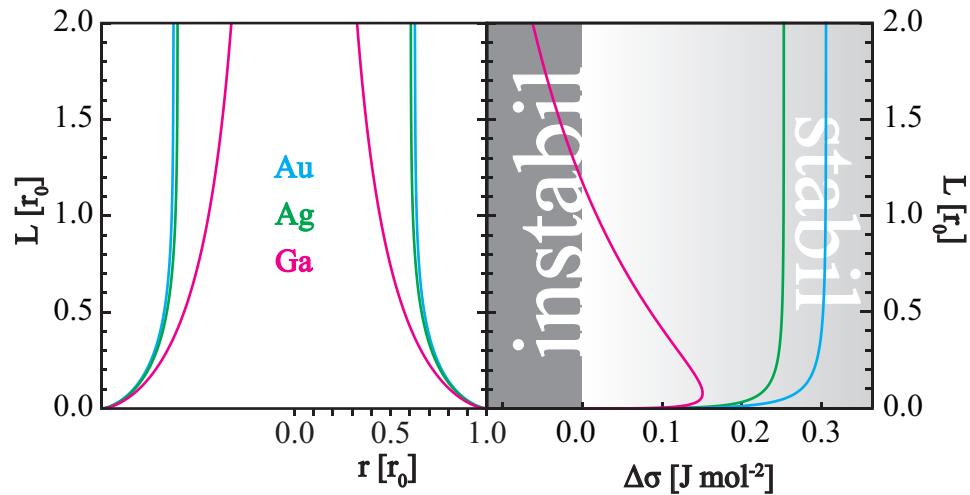


Abbildung 1.3.6. (links) Berechnete Formen epitaktisch aufgewachsener Drähte für die VLS-Katalysatoren Ga, Ag und Au, wobei der Radius und Drahtlänge in Einheiten des Anfangsradius  $r_0$  angegeben sind. (rechts) Wachstumsstabilitätskriterium für epitaktische, vertikale Silizium-Drähte, die mit den drei verschiedenen Katalysatoren gewachsen wurden.

das erweiterte Nebol'sin-Kriterium vor allem für mittels Gallium gewachsene Drähte eine Instabilität bereits in der Initialphase. Für Drähte, die mit Gold oder Silber gewachsen wurden, stellt sich bei etwa einer Drahtlänge von  $0,5 r_0$  die finale Differenz zwischen den spezifischen Oberflächenenergien  $\Delta\sigma$  ein. Ab diesem Punkt sollte sich das Drahtwachstum stabilisiert haben, so dass der Katalysortropfen von einer möglichen partiellen Benetzung der Seitenfläche wieder auf die ursprüngliche Position, die Grenzfläche am Drahtende parallel zum Substrat, zurückfindet.

In Abbildung 1.3.7 sind Silizium-Nanodrähte abgebildet, die epitaktisch mit Gold als Katalysator auf ein (111) Silizium-Substrat aufgewachsen wurden. Im linken Bild wurden die Gold-Katalysatoren in eine Silizium-Oxidmaske aufgedampft und nach der Entfernung des überschüssigen Metalls fand Kristallwachstum nur an den Stellen statt, an denen Gold Kontakt zum Silizium-Substrat hatte. Der größere Teil der Drähte wuchs nicht in [111] Richtung, sondern sie knickten bereits in der Initialphase ab und die Gold-Legierung katalysierte den Silizium-Draht nach einer Teilbenetzung der Seitenfläche weiter. Diese Seitenbenetzung ist durch den magentafarbenen Kreis hervorgehoben. Die rechte Aufnahme ist [63] entnommen. Hier wurden die Gold-Tropfen mit Elektronenstrahlolithographie angeordnet und die Wachstumsbedingungen so angepasst, dass der Anteil von vertikalen Nanodrähten 70 Prozent erreichte. Die übrigen Silizium-Drähte knicken auch hier v. a. in der Initialphase ab, was man mit dem erweiterten Nebol'sin-Kriterium erklären kann. In diesen Fällen hatten die Tropfen zumindest teilweise die Seitenfläche benetzt, da die effektive spezifische Oberflächenenergie – anders ausgedrückt die Stabilität – des Tropfens in der Initialphase noch zu gering war, um wieder zurück zur Grenzfläche parallel zum Substrat zu finden. In Folge der Teilbenetzung der Drahtsockelseite durch den Katalysator wuchsen die Drähte von der momentanen Position los. Es ist festzuhalten, dass über 90 Prozent der Drähte in Abbildung 1.3.7, nachdem sie

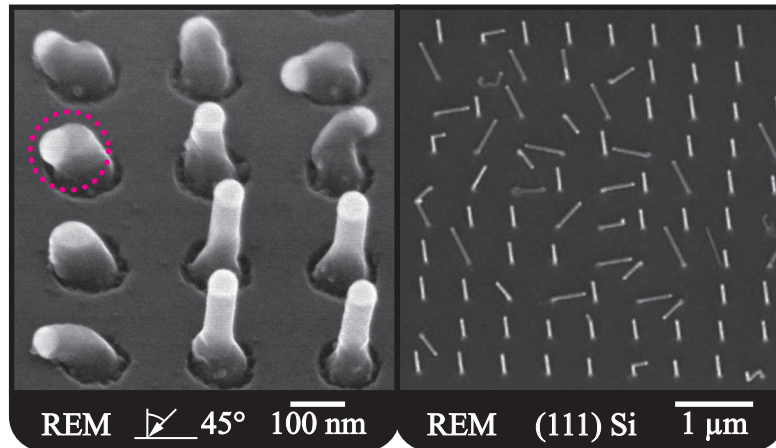


Abbildung 1.3.7. REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten mit Gold epitaktisch aufgewachsen auf vorstrukturiertem (111) Silizium-Substraten. (links) Aufnahme  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen gekippt – Wachstum bei  $450^\circ\text{C}$  und Silanpartialdruck  $0,08\text{ mbar}$  für  $25\text{ min.}$  (rechts) entnommen aus [63]: Silanpartialdruck  $0,10\text{ mbar}$ ; Wachstumstemperatur  $470^\circ\text{C}$ .

eine Länge der Größenordnung eines Drahtdurchmessers erreicht haben, gerade weiterwachsen und nicht erneut die Wachstumsrichtung ändern.

Gemäß Abbildung 1.3.6 besitzen die Gold-Katalysatoren die größte Wachstumsstabilität, da die maximale Differenz  $\Delta\sigma$  zwischen der Oberflächenspannung des festen Siliziums und den spezifischen Oberflächenenergien von Tropfen und Grenzfläche erreicht wurde. Der Tropfen sollte nach einer Störung wieder an die Grenzfläche senkrecht zur momentanen Wachstumsrichtung zurückfinden und nicht die Seitenfläche benetzen. Tropfen mit zu geringen spezifischen Oberflächenenergien bleiben im Gegensatz dazu nicht am Ende eines zylindrischen Drahtes sitzen. So scheint das VLS-Wachstum eines epitaktischen, vertikalen und geraden Silizium-Drahtes mit einem Gallium-Silizium-Gemisch als Katalysator schwer realisierbar. Ein Element das sich in seiner theoretisch schlechten Katalysefähigkeit kaum von der von Gallium unterscheiden sollte ist Indium. Das In-Si-Phasendiagramm weist das Eutektikum bei  $157^\circ\text{C}$  bei sehr kleinen Silizium-Gehalt ( $100 - 99,996\text{ at.}\%$  Si) auf. Jedoch berichten Givargizov et al. [64] von Wachstum von sich konisch verjüngenden Nanodrähten, die mit Gallium oder Indium bei Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  gezüchtet wurden. Drahtwachstum ist hinsichtlich des erweiterten Nebol'sin-Kriteriums für Gallium bei mehr als  $950\text{ K}$  über dem Eutektikum erstaunlich, da die spezifische Oberflächenenergie bei diesen Temperaturen geringer als  $0,65\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  [44] wird. Mit steigender Temperatur wird es tendenziell noch schwieriger ungeknickte und epitaktische Drähte mit Indium zu wachsen, da die spezifische Oberflächenenergie unter  $0,48\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  fallen sollte [44]. Üblicherweise können Silizium-Nanodrähte mit In oder Ga nur unter extremen Bedingungen hergestellt werden [65, 66, 67, 68], um den Silizium-Gehalt im Katalysator und potentiell auch die spezifische Oberflächenenergie zu erhöhen. Beispielsweise wird dieses Regime durch Vorspalten des Präkursor mittels Mikrowellenplasma erreicht [68, 69]. Eine Gegenüberstellung von Drahtwachstum durch Indium mit und ohne Vorbehandlungsmethoden veröffentlichten Iacopi et al. [66]. Nur unter Zuhilfenahme eines Mikrowellen Plasmas konnten Drähte gewachsen werden, die

zwar streckenweise gerade waren, womöglich aber in Folge momentaner Seitenbenetzung abknickten. Im Allgemeinen gilt, dass die auf diese Weise gewonnenen Drähte nicht mit den Ergebnissen von Katalysatoren mit hohen spezifischen Oberflächenenergien vergleichbar sind. Diese eben genannten Wachstumsergebnisse entsprechen damit der Vorhersage des erweiterten Nebol'sin-Kriteriums, da jene Drähte eine andere Morphologie aufweisen als z. B. epitaktische Silizium-Drähte mit Gold als Katalysator.

Gemäß dem Kriterium sollten sich für das Wachstum von vertikalen und gleichförmigen Nanodrähten am besten die Metalle mit den höchsten spezifischen Oberflächenenergien eignen. Dabei sollten sich besonders Cu, Pt oder Ni mit  $\sigma_l > 1,3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  hervor tun [10]. Experimentell bestätigt wird diese Vorhersage u. a. durch eine fast hundertprozentige Ausbeute von epitaktischen, senkrechten und geraden Drähten, die mit flüssigem Kupfer als Katalysator hergestellt wurden [70].

Zusammenfassend kann man festhalten, dass sich gemäß des erweiterten Nebol'sin-Kriteriums die spezifische Oberflächenenergie des flüssigen Katalysators auf die Stabilität des Wachstums mittels der VLS-Methode auswirkt. Im Besonderen erhält man durch die Erweiterung um den Einfluss der Basisverbreiterung eine Erklärung dafür, dass besonders im Anfangsstadium Nanodrähte abknicken können, obwohl Drahtwachstum gemäß des klassischen Nebol'sin-Kriteriums eigentlich stabil sein sollte. Auslöser für dieses Phänomen ist, dass zu Beginn die Differenz zwischen den spezifischen Oberflächenenergien  $\Delta\sigma$  noch zu gering ist und eine Seitenflächenbenetzung durch die Katalysatorlegierung auftreten kann. Es ist allerdings schwer eine abschließende Aussage zu treffen, ob dieses Kriterium für Katalysatoren mit geringen spezifischen Oberflächenenergien wie In oder Ga immer noch aussagefähig ist, da selbst bei diesen Elementen stellenweise Drahtwachstum festgestellt wurde, wenn auch nur unter extremen Übersättigungsbedingungen. Nichtsdestotrotz scheint die Aussage des erweiterten Nebol'sin-Kriterium im Kern richtig zu sein, wonach die Stabilität vertikale, gerade und epitaktische Drähte wachsen zu können mit zunehmender spezifischer Oberflächenenergie des Tropfens steigt.

### 1.3.3. Änderung der Übersättigung

Ob eine Reaktion spontan oder nur unter Zufuhr von Energie ablaufen kann hängt von den Gibbs-Energien ab. Eine exogene Reaktionen zeichnet sich durch ein Abnehmen der Gibbs-Energie zwischen zwei Zuständen aus, d. h. die Reaktion läuft in die angegebene Richtung ohne weitere Energiezufuhr ab. Der für das Drahtwachstum wesentliche Teilchentransport des Siliziums von der Gasphase, über das Legierungsgemisch, hin zum erstarrten Draht, ist über Gleichung 1.1.1 definiert, sie drückt die Änderungen der Gibbs-Energien in chemischen Potentialen aus. Wie in Abbildung 1.1.3 illustriert, bestimmen die chemischen Potentiale der am VLS-Mechanismus beteiligten Phasen den für das Silizium-Drahtwachstum nötigen Materialtransport. Wachstum findet nur dann spontan statt, solange das momentane chemische Potential des Siliziums in einer Phase geringer ist als das in der vorangegangenen Phase. Es wird im Folgenden die Aufgabe sein, die Gibbs-Energie in Abhängigkeit der Volumen- bzw. Mantelflächenzunahme zu definieren, um damit die Änderung des chemischen Potentials mit dem Anwachsen des Inklinationswinkels  $\alpha$  ausdrücken zu können.



Die Gibbs-Energie wird nach Gleichung 1.2.16 und 1.3.9 durch die Volumenänderung ausgedrückt:

$$dG_{Dr} = \sigma_s \cdot dA_{Dr} = \frac{2\sigma_s\pi}{r} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \alpha}\right)^2} \cdot dV. \quad (1.3.12)$$

Die Änderung der Teilchenzahl  $dn$  mit der Volumenzunahme  $dV$  ist mit dem Volumen pro Silizium-Atom,  $\Omega$ , verbunden über  $dV/dn = \Omega$ .  $\Omega$  wird im Folgenden als konstant angenommen und beträgt bei der Stoffmenge von 1 mol  $12,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  [71]. Das chemische Potential erhält mit den Gleichungen 1.1.1 und 1.3.12:

$$\mu_{Dr} = \frac{dG_{Dr}}{dn} = \frac{\partial G_{Dr}}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dn} = \frac{\partial G_{Dr}}{\partial V} \cdot \Omega = \frac{2\sigma_s\pi\Omega}{r} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \alpha}\right)^2}. \quad (1.3.13)$$

In der obigen Rechnung wurde der Beitrag des Volumenmaterials  $\mu_\infty$  in die Betrachtung nicht eingeschlossen und nur der Anteil der Oberfläche behandelt. Wenn sich die Draht- bzw. Tropfenform nicht mehr ändern, ist der Kontinuumsfall mit  $\alpha \rightarrow 90^\circ$  erreicht. Die Gleichung 1.3.13 ergibt den Ausdruck für den Gibbs-Thomson-Effekt [7] eines Silizium-Drahtes:

$$\mu_{Dr} \underset{\alpha \rightarrow 90^\circ}{=} \frac{2\Omega\sigma_s}{r}. \quad (1.3.14)$$

Beim epitaktischen Wachstum verjüngt sich der Nanodraht und der Drahtradius verringert sich, gleichzeitig wird der Inklinationwinkel größer. Da im Wachstumsverlauf der Inklinationwinkel  $\alpha$  bzw. dessen Tangens größer und  $r$  kleiner wird, haben die Parameter aus Gleichung 1.3.13 eine entgegengesetzte Wirkung auf das chemische Potential des Drahtes. In Abbildung sind 1.3.9 Querschnitte von drei mit TEM aufgenommenen Nanodrähten dargestellt. Die Nanodrähte sind zeitgleich auf demselben (111) Silizium-Substrat bei den Wachstumsbedingungen von  $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$  und dem Silanpartialdruck von 0,13 mbar für 25 Minuten gezüchtet worden. Die initialen Radii der Nanodrähte  $r_0$  sind 48,0 nm, 66,3 nm und 127,1 nm (von links nach rechts). Das Verhältnis zwischen initialem und finalem Radius beträgt bei allen drei Drähten etwa 3:5 und entspricht damit den Beobachtungen von Shchetinin et al. [12] bzw. den Berechnungen siehe Abbildung 1.3.9. Beim Versuch die Drahtform mathematisch wiederzugeben, setzt letzterer den Drahtsockel aus zwei Komponenten zusammen. Der dem Substrat nähere Drahtabschnitt wird zunächst mit einem Kegelstumpf mit konstantem Steigungswinkel angenommen. Im Anschluss wird der zweite Abschnitt durch eine winkel- und radiusabhängige Funktion beschrieben. Um das chemische Potential der Drähte in Abbildung 1.3.9 zu beschreiben, werden im Folgenden Drahtquerschnitte über den gesamten Bereich durch radiusabhängige Winkelfunktionen wiedergegeben. Die Näherung des veränderlichen Inklinationswinkel  $\alpha(r)$  erfolgt an den tatsächlichen Drahtformen, wobei der Fit mit einer Funktion zweiter Ordnung vorgenommen wird:

$$\alpha(r) = \alpha_A + C_B(r - X \cdot r_0) + C_C(r - X \cdot r_0)^2 \quad (1.3.15)$$

Der Winkel wird von einem für die drei Drähte verschiedenen Ausgangswinkel  $\alpha_A$  um einen angepassten Drahtabschnitt bei  $X \cdot r_0$  entwickelt. Die Funktion wird



$r_0$ [nm]	$\alpha_A$ [rad]	$X$	$C_B (\cdot 10^7)$ [rad/nm]	$C_C (\cdot 10^{14})$ [rad/nm <sup>2</sup> ]
48,0	1,158	0,80	-2,416	14,106
66,3	1,044	0,88	-3,081	-2,178
127,1	1,028	0,86	-2,396	-2,454

Tabelle 1.3.1. Charakteristische Fitparameter der radiusabhängigen Winkelfunktion aus Gleichung 1.3.15 für die Nanodrähte aus Abbildung 1.3.9.

um die Fitparameter  $C_B$  und  $C_C$  erweitert. Die Drahtform erhält man anschließend nach Integration von  $\alpha(r)$  vom Anfangs- zum Endradius. In Tabelle 1.3.1 sind die optimierten Fitparameter gegeben, mit denen die Drahtformen (Magenta) mit den charakteristischen initialen Inklinationswinkeln in Abbildung 1.3.9 berechnet wurden. Die Achsen in Abbildung 1.3.9 wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit auf den jeweiligen Anfangsradius normiert.

Mit den Werten aus Tabelle 1.3.1 und Gleichung 1.3.15 kann man die chemischen Potentiale gemäß Gleichung 1.3.13 für die drei verschiedenen Drähte berechnen. Man beachte, dass in Abbildung 1.3.9 das chemische Potential in Abhängigkeit der Längenänderung des Drahtes angegeben ist. Bei dem Draht mit  $r_0 = 48$  nm nimmt das chemische Potential der Sockelbasis mit  $606 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis zum Drahtende stetig zu und nähert sich etwa bei der Höhe von  $2\cdot r_0$  bis auf  $10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  dem Grenzwert von  $909 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung an. Bei dem Draht mit  $r_0 = 66,3$  nm und dem initialem Inklinationswinkel von  $45^\circ$  beträgt  $\mu_{Dr}(r_0) = 540 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; das chemische Potential nimmt bis zum Inklinationswinkel von  $60,6^\circ$  bei der Drahtlänge  $0,17\cdot r_0$  ab. Von da an steigt das chemische Potential des Drahtes wieder an und nähert sich dem Wert der Gibbs-Thomson-Gleichung von  $658 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  an. Beim dritten Draht ist dieser Trend noch verstärkt. Das chemische Potential zu Beginn des Wachstums ist sogar größer als im kontinuierlichen Bereich. Beim Start beträgt  $\mu_{Dr}(r_0) = 398 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  und nimmt bis  $\alpha = 65,8^\circ$  bei  $L = 0,23\cdot r_0$  ab. Schließlich wächst das chemische Potential wieder mit der Drahtlänge und nähert sich allmählich  $344 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Aus diesen drei Beispielen wird ersichtlich, dass v. a. der initiale Inklinationswinkel Einfluss auf die relative Lage zwischen den chemischen Potentialen am Anfang und im Kontinuumsbereich hat. Sind die anfänglichen Steigungswinkel kleiner als ca.  $60^\circ$  fällt das chemische Potential ab, bis es ab einer gewissen Drahthöhe einen Umkehrpunkt erreicht. Die Lage dieses Umkehrpunktes, ab dem  $\mu_{Dr}$  wieder ansteigt ist mit der Drahtform bzw. der Beziehung zwischen den momentanen Steigungswinkeln und den zugehörigen Radii verknüpft. Die absoluten Werte der chemischen Potentiale der Drähte werden jedoch vom Radius dominiert. Für den dünnsten Draht erwartet man die höchste Übersättigung (Gibbs-Thomson-Effekt). Die Genauigkeit der chemischen Potentiale ist begrenzt, da u. a. die Literaturwerte für die Oberflächenspannung der festen Phase um bis zu 100 % variieren [13, 43].

Für alle drei Drähte gilt, dass das Verhältnis zwischen initialem und finalem Radius etwa 3:5 beträgt und man könnte daher in erster Näherung für das chemische Potential zu Beginn des epitaktischen Drahtwachstums  $\mu_{Dr}(r_0) = 3/5 \cdot \mu_{Dr}(r_{final})$  annehmen. Diese Abschätzung kann aber wie eben festgestellt, nur als unteres Limit angesehen werden, da mit geringer werdendem initialem Inklinationswinkel

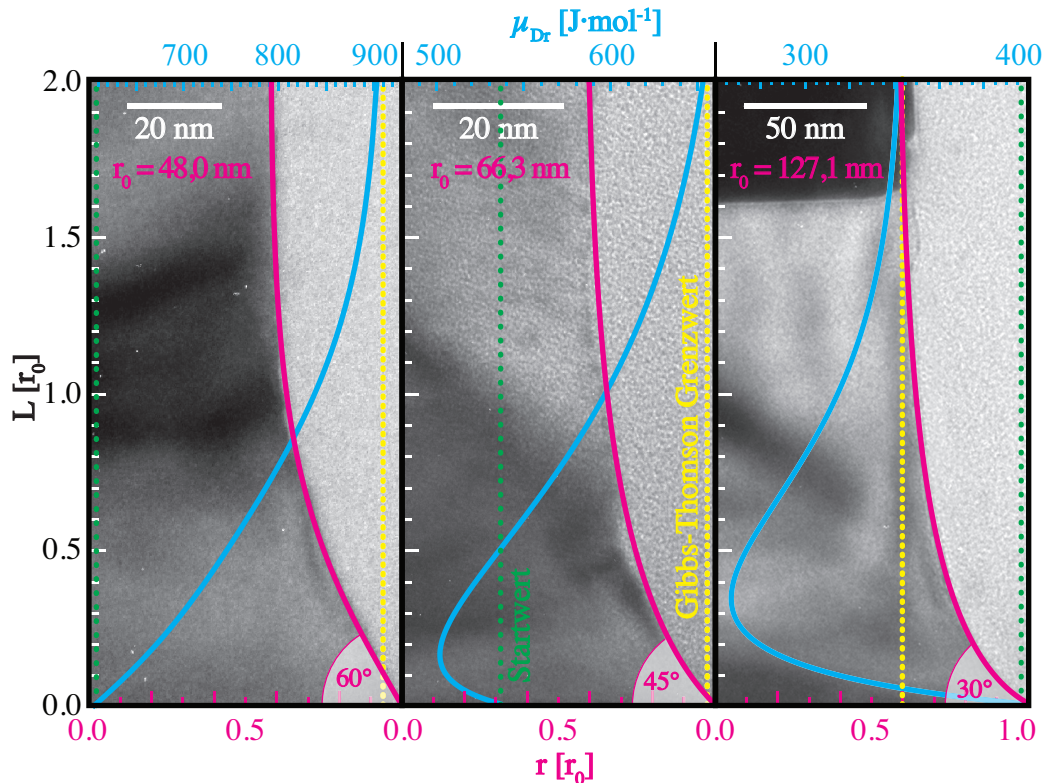


Abbildung 1.3.9. TEM-Querschnittsaufnahmen dreier Silizium-Drahthälften (dunklerer Kontrast, jeweils auf der Bildlinken) von Drähten mit Gold als Katalysator. In blau die Veränderung der chemischen Potentiale der Drähte mit der Drahtlänge. Gefittete Drahtformen mit initialen Inklinationswinkeln von  $60,1^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $30,1^\circ$  in Magenta. Die Drahtlänge und der Radius sind in Einheiten des initialen Radius  $r_0$  gegeben. Die chemischen Potentiale der drei Drähte wurden mit den tatsächlichen Radii berechnet. Gelbe punktierte Linie markiert den Wert der Gibbs-Thomson-Gleichung beim Kontinuumsradius. Grüne punktierte Linie zeigt den Startwert des chemischen Potentials bei der Drahthöhe Null an.

sich das Verhältnis zwischen anfänglichem und finalem chemischen Potential sogar umkehren kann. Das heißt, dass man mindestens um den Faktor  $r_{final}/r_0$  die Gasphase bzw. den Katalysatortropfen übersättigen muss, um epitaktisches Drahtwachstum zu initiieren. Ohne eine genügende Übersättigung an Silizium-Atomen in der Gasphase bzw. im Legierungstropfen wäre Drahtwachstum nicht möglich. Die Potentialunterschiede in den verschiedenen Abschnitten des Drahtes könnten erst gar nicht in Erscheinung treten. Um eine Abschätzung zu liefern, wie sich diese Potentialdifferenz auf den Unterschied der Si-Konzentration auswirkt, betrachtet man zunächst das Au-Si-Phasendiagramm bei der Wachstumstemperatur von  $470^\circ\text{C}$ . Im Gleichgewicht ist hier die Silizium-Konzentration bei 23,3 at.%. Die korrespondierende Gibbs-Energie der flüssigen Phase bei  $470^\circ\text{C}$  hat entsprechend Gleichung 1.2.14 bei einer Konzentration von 23,3 at.% eine Steigung von  $37\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro at.% Si. Setzt man nun den kleineren Wert des chemischen Potentials  $\mu_{Dr}(r_0)$  oder  $\mu_{Dr}(r_{final})$  des jeweiligen Drahtes mit der Gleichgewichtskonzentration im Phasendiagramm gleich, so kann man für das größere chemische Potential

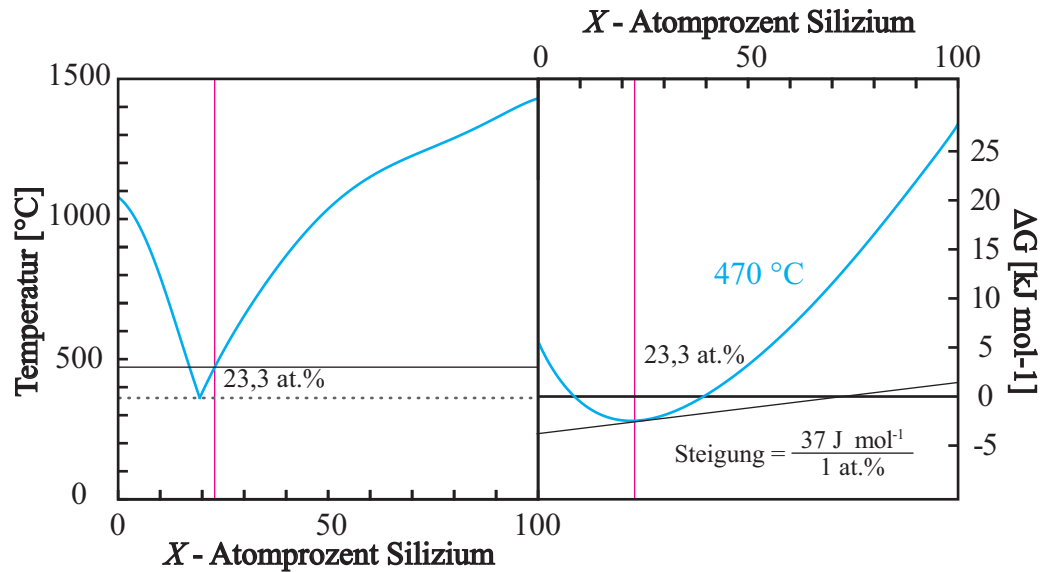


Abbildung 1.3.10. (links) Schematische Darstellung des Gold-Silizium-Phasendiagramms; (rechts) Gibbs-Energie bei der Wachstumstemperatur von 470 °C; Silizium-Konzentration im Gleichgewicht bei 470 °C ist bei 23,3 at.%.

Draht mit $r_0$ [nm]	48,0	66,3	127,1
$\Delta X^{Si}$ [at.%]	8,1	3,2	1,5

Tabelle 1.3.2. Abschätzung der Silizium-Konzentrationen im Nährmedium (gasförmige oder flüssige Phase) für die drei untersuchten Drähte.

abschätzen, um wie viel höher die Si-Konzentration im Tropfen mindestens sein müsste:

$$\Delta X^{Si} = \frac{|\mu_{Dr}(r_0) - \mu_{Dr}(r_{final})|}{37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \text{ at.}\% \quad (1.3.16)$$

So erhält man für die drei Drähte die Si-Konzentrationsdifferenzen  $\Delta X^{Si}$  zwischen den Anfangs- und Endzuständen gemäß Tabelle 1.3.2.

Man muss sich aber im Klaren sein, dass es sich bei Gleichung 1.3.16 nur um eine grobe Abschätzung der Konzentrationsveränderung handelt, die mit dem Anwachsen der Differenz in  $\Delta X^{Si}$ , das heißt mit zunehmender Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht, fehlerbehafteter wird. Für die Abschätzung der unteren Schwelle der Konzentrationsdifferenz könnte sich das Vorgehen als Fehlerquelle erweisen, da die winkelabhängigen Drahtformen nicht in situ während des Wachstums beobachtet wurden. Die winkelabhängigen Radiusfunktionen, welche die Drahtformen bestimmen, wurden nach dem Wachstumsprozess, d. h. nach dem Abkühlen von Prozesstemperatur auf Raumtemperatur vorgenommen. Durch sekundäre Prozesse während des Wachstums können sich jedoch die Drahtoberflächen durch Facettierung verändern [52], so dass die Situation in der TEM-Aufnahme in Abbildung 1.3.9 nicht notwendig dem Zustand während des Wachstums entspricht. Aufgrund des systematischen Fehlers ergibt sich naturgemäß eine abweichende

Abschätzung der chemischen Potentiale und der Konzentrationsunterschiede zum Zeitpunkt des Wachstums. Eine geringere Wirkung sollte die Vernachlässigung einer Variation der Drahtoberfläche z. B. durch eine Sägezahnform [72, 73] auf das chemische Potential haben. Man kann erwarten, dass sowohl die Modulation des Drahtradius bzw. Inklinationswinkels als auch die damit verbundene momentane Veränderung der chemischen Potentials die gleiche Größenordnung haben.

Es war Aufgabe dieses Abschnitts eine grobe Abschätzung zu liefern, wie sich das chemische Potential des Drahtes mit der Form verändert. Weiter wurden Verläufe des Potentials durch Kopplung experimenteller Daten mit der theoretischen Abhängigkeit aus Gleichung 1.3.13 ermittelt. Unter der Annahme der Drahtsockel könne durch Kegelstumpfabschnitte angenähert werden, erhielt man einen winkel- und radiusabhängigen Ausdruck für das chemische Potential. Durch Parametrisierung des Inklinationswinkels anhand experimenteller Drahtformen konnte man die Änderung der Übersättigung mit der Längenänderung berechnen und grob eine Mindesthöhung der Silizium-Konzentration im Nährmedium angeben. Das theoretische Model lässt sich aber beliebig verfeinern und auf andere Drahtmorphologien adaptieren. So ließe sich durch Abwandlung des theoretischen Ansatzes die Facettierung des Drahtes mit einbeziehen indem man statt eines regulären Kegelstumpfes in den Gleichungen 1.3.9 und 1.3.11 einen Konus mit drei, sechs oder mehr Seitenflächen gemäß einer Geometrie der Minimalflächen annimmt. Auch kann man durch weitere Terme für die winkelabhängige Radiusfunktion in Gleichung 1.3.15 unter anderem eine Oberflächenmodulation berücksichtigen.

## Kapitel 2

# Silizium-Nanodrahtwachstum

Im folgenden Kapitel werden zunächst allgemein die verschiedenen Verfahren vorgestellt, um Silizium-Nanodrähte herzustellen mit besonderem Augenmerk auf der chemische Gasphasenabscheidung. Im Anschluss folgt die Beschreibung des experimentellen Aufbaus und erster Wachstumsexperimente mit dem Katalysator Gold. Im nächsten Abschnitt wird Silizium-Nanodrahtsynthese mittels Katalyse durch Silber aufgezeigt. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch Wachstumsexperimente mit Palladium- bzw. Dipalladiumsilizid-Nanopartikeln.

### 2.1. Wachstumsmethoden

Grundsätzlich kann man zwischen zwei Arten der Silizium-Nanodrahtherstellung unterscheiden: Bottom-up- und Top-down- Synthese. Bei der Bottom-up-Methode wird durch Abscheidung von Silizium-Atomen an bevorzugten Positionen Drahtwachstum hervorgerufen, während bei der Top-down-Technik überschüssige Substratome abgetragen werden, so dass schließlich ein Draht stehen bleibt.

Um Silizium-Drähte zu wachsen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen, die wiederum die physikalischen Eigenschaften der Drähte erheblich beeinflussen. Alle Techniken haben ihr Für und Wider und abhängig von der beabsichtigten Verwendung der Drähte erschließt sich eine geeignete Wachstumsmethode. Die Verfahren unterscheiden sich vor allem dadurch, ob das Silizium elementar oder in einer Molekülverbindung bereitgestellt wird. Des weiteren ergeben sich daraus die Druck- und Temperaturbereiche, in denen Wachstum stattfindet und in welchem Medium die Drähte synthetisiert werden, wie in Abbildung 2.1.1 dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Wachstumsmethoden eingeführt und abschließend zusammenfassend bewertet.

#### Chemische Gasphasenabscheidung

Am meisten Anwendung für das Drahtwachstum findet die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition, kurz: CVD), die anfangs zur Abscheidung von Dünnschichten auf verschiedenen Substraten eingesetzt wurde [74]. Der Prozess wird unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt um epitaktische Kristalle von hoher Reinheit zu erhalten, da Silizium sehr leicht oxidiert. Man hat festgestellt, dass Metallkontaminationen zu Wachstum anisotroper Kristalle statt homogener Schichten führen [6]. Bei der CVD liegt Silizium als gasförmiger Präkursor in Molekülverbindungen vor, die vorzugsweise an der Katalysatoroberfläche aufgebrochen werden. Nur die Si-Atome werden im Katalysator aufgenommen und die übrigen Bestandteile des Präkursors werden in weitere Reaktionsprodukte umgewandelt. Da die Präkursormoleküle unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht

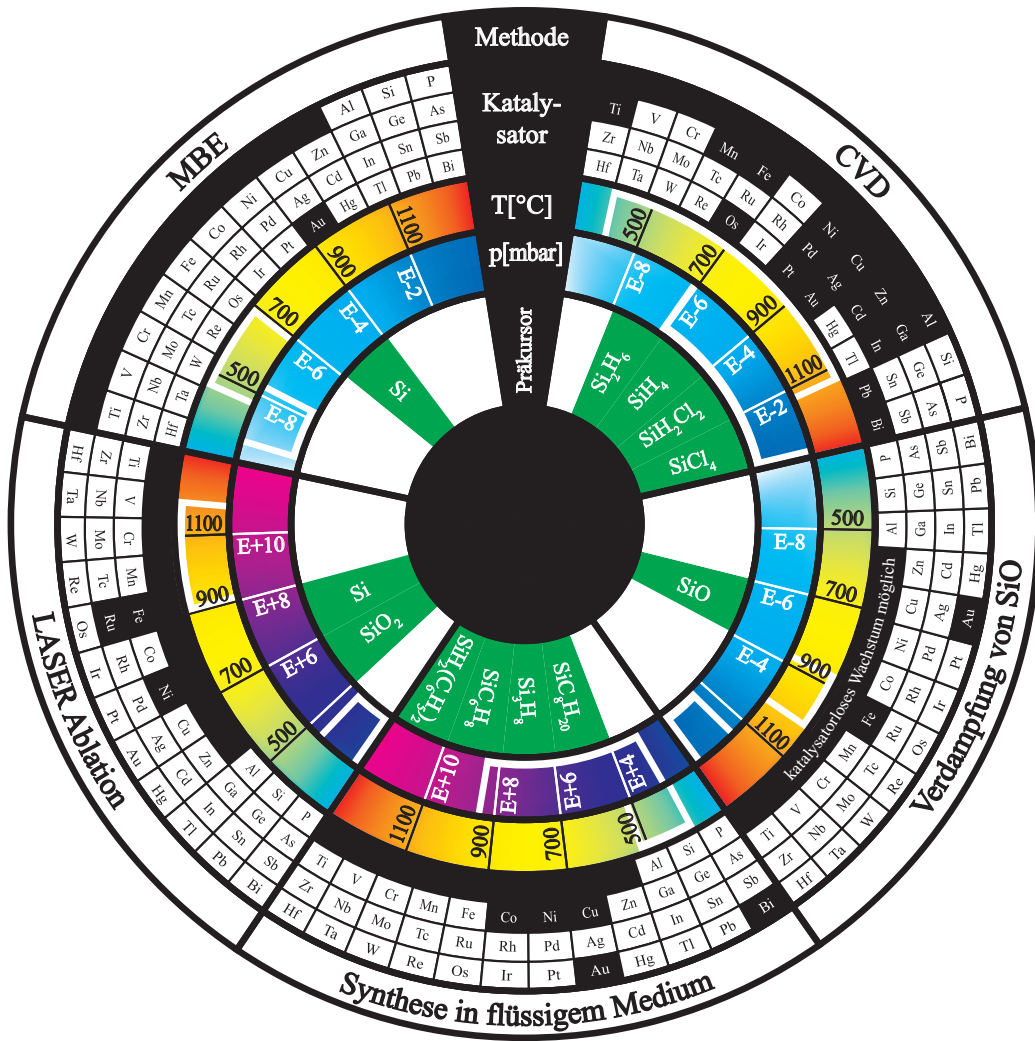
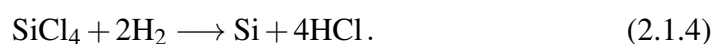


Abbildung 2.1.1. Übersicht verschiedener Wachstumsmethoden für Si-Nanodrähte. Temperatur- und Druckbereiche der Methoden unterscheiden sich teils erheblich. Diese Regime beeinflussen die Wahl des Präkursors und des Katalysators [13].

miteinander reagieren, muss man sie nicht als Molekularstrahl zur Drahtsynthese bereitstellen. Daher kann man mit CVD in höheren Druckbereichen Nanodrähte wachsen als mit z. B. der Molekularstrahlepitaxie. Üblicherweise werden als Präkursoren gesättigte acyclische Silane mit  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (Silan -  $\text{SiH}_4$ , Disilan -  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) und die Halogenderivate dieser Silizium-Wasserstoff-Verbindungen (Dichlorsilan -  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , Siliziumtetrachlorid -  $\text{SiCl}_4$ ) eingesetzt. Die Präkursoren müssen eine gewisse Instabilität aufweisen, um an der Katalysatoroberfläche mittels Thermolyse zersetzt werden zu können [75, 76, 77, 78]:



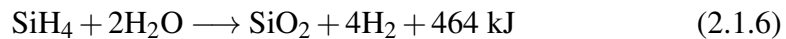
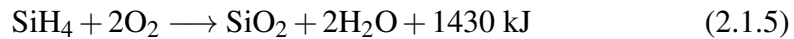


Die Präkursoren unterscheiden sich insofern, als bei den Silan-Chlorverbindungen während der Thermolyse als Nebenprodukt Salzsäure entsteht. HCl wiederum kann Ätzprozesse auf dem Substrat [79] und an den gewachsenen Nanodrähten verursachen bzw. eine Terminierung der Oberfläche mit Chloratomen auslösen. Mit diesen Prozessen ist eine Veränderung der Wachstumsbedingung verbunden, so dass zum Beispiel das konische Wachstum an den Nanodrahtseitenwänden (engl.: Tapering) oder Katalysatormigration auf der Substratoberfläche kontrolliert werden kann [80]. Des Weiteren weisen Silizium-Halogenide eine höhere Stabilität auf, was sich in den vergleichsweise hohen Wachstumstemperaturen von 800 °C bis über 1000 °C zur Silizium-Drahtsynthese widerspiegelt [79, 81, 82, 83]. So wird  $\text{SiCl}_4$  mit Hilfe von zusätzlich bereitgestelltem molekularem Wasserstoff thermisch gespalten, wohingegen die Thermolyse von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ohne weitere Edukte nach Aufbringen der Aktivierungsenergie von 289 kJ/mol möglich ist [84]. Mehrere Effekte stellen sich bei einer Hochtemperatur-Wachstumsumgebung ein. Zum einen nimmt die Wachstumsrate von Drähten mit der Temperatur exponentiell zu, so dass Wachstumsraten von mehreren  $\mu\text{m}/\text{min}$  erreicht werden können [70, 79, 85]. Für eine potentielle Anwendung in der Mikroelektronik ist jedoch eine präzise Kontrolle der Drahtlänge im Nanometerbereich essentiell, was in diesem Temperaturregime während des sehr schnellen Wachstums kaum realisierbar zu sein scheint. Ein weiterer Heizeffekt hängt mit der allgemeinen Erkenntnis zusammen, dass bei Volumenzunahme eines Katalysatortropfens dessen freie Energie sinkt. Dieser Prozess begünstigt das Anwachsen zu großen Tropfen, man nennt ihn auch Ostwald-Reifung [86]. Die Geschwindigkeit des Reifungsprozesses hängt dabei von der Rate ab, mit der die Katalysatortropfen Material austauschen können. Die gestiegene Mobilität der Katalysatoratome bei höheren Temperaturen führt zu größeren, weiter voneinander entfernten Tropfen. Oberflächendiffusion kann daher nicht nur die Agglomeration von Katalysatortropfen vor dem Wachstum sondern auch die Drahtsynthese an sich beeinflussen. Genauer gesagt, kann das Katalysatormetall die Oberfläche der Drähte dekorieren oder von Katalysatortropfen benachbarter Drähte aufgenommen werden [87, 88]. Es wird ersichtlich, dass das Wachstum von Drähten mit gleichmäßigen und geringem Durchmesser bei hohen Temperaturen wegen dem Phänomen der Ostwaldreifung erschwert wird, obwohl bereits Silizium-Nanodrähte mit Durchmessern von etwa 40 nm bei einer Temperatur um 850 °C hergestellt werden konnten [89]. Die Vorteile der Hochtemperatursynthese liegen vor allem in dem breiteren Angebot an Katalysatoren für Wachstum im VLS-Regime, da Silizium mit Metallen wie Kupfer, Nickel, oder Platin eutektische Temperaturen von über 850 °C aufweist [8].

Drahtwachstum bei niedrigen Temperaturen wird vor allem mit Silan oder Disilan durchgeführt, da diese Präkursoren sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zersetzen. Minimale Wachstumstemperaturen hängen von der Energie ab, die aufgebracht werden muss, um den Präkursor zu aktivieren und im Falle des VLS-Mechanismus hängt die Wachstumstemperatur zusätzlich noch von der eutektischen Temperatur ab. Die Literaturangaben für die Aktivierungsenergie für die Spaltung von Silan variieren von 216 kJ/mol [75], bis zu 230 kJ/mol [71]; die thermische Beständigkeit höherwertiger Silane nimmt ab. So weist bereits Disilan eine Aktivierungsenergie von lediglich 201 kJ/mol auf und die Thermolyse setzt im Gegensatz zu Silan bereits unter 300 °C ein [71, 76]. Sowohl Silan als auch Disilan werden bereits bei Temperaturen unterhalb des Gold-Silizium-Eutekti-

kums zersetzt, jedoch scheint Disilan wegen der erhöhten Reaktivität besser für Niedrigtemperaturprozesse geeignet zu sein.

Da diese Silizium-Wasserstoff-Verbindungen an Luft selbstentzündlich sind und mit Sauerstoff und Wasser explosionsartig zu Siliziumdioxid reagieren, ist es wichtig den Sauerstoff- und Wasserpartialdruck in der Apparatur aus Sicherheitsgründen so gering wie möglich zu halten:



Neben dem Sicherheitsaspekt beeinflusst man auch die Eigenschaften der gewachsenen Silizium-Drähte mit dem Sauerstoffgehalt in der Wachstumskammer, da unter anderem spontane Silizium-Oxidation epitaktisches Aufwachsen der Drähte auf ein Silizium-Substrat unmöglich machen kann. Wegen seiner chemischen Stabilität ist Gold der meist eingesetzte Katalysator für das Silizium-Nanodrahtwachstum. Der Sauerstoffpartialdruck kann die Wachstumseigenschaften von Drähten mit anderen Metallkatalysatoren wie z. B. Aluminium oder Kupfer potentiell erheblich beeinflussen [51, 90]. Vom Standpunkt der Variabilität her gesehen, ist es nützlich, eine reinstmögliche Wachstumsumgebung zu schaffen und Kristalle in einem System mit Basisdrücken im Hoch- oder Ultrahochvakuumbereich (HV bzw. UHV) zu züchten. Abhängig von der Wahl des Präkursors, der durch eine Zersetzungswahrscheinlichkeit an der Katalysatoroberfläche charakterisiert wird, steigt der Druck in der Prozesskammer an. So ergibt sich als günstiger Partialdruck für Silan ein Wert von etwa einem mbar. Wegen der erhöhten Reaktivität von Disilan erhält man Wachstumsraten von einigen nm pro Sekunde bereits bei Partialdrücken, die sechs Größenordnungen unter denen von Silan liegen [91]. Diese niedrigen Drücke erlauben Untersuchungen mittels Beugung hoch- oder niederenergetischer Elektronen an Substratoberflächen oder in situ TEM.

Des weiteren zeichnet sich CVD als Wachstumsmethode wegen seiner Variabilität bezüglich der Drahtabmessungen aus, mit mittleren Durchmessern von unter 10 nm bis zu mehreren hundert Mikrometern und Längen bis in den Millimeterbereich [6, 92]. Da das Drahtwachstum vor allem von der direkten Absorption des Siliziums aus der Gasphase in den Katalysator und nicht durch die Oberflächendiffusion der Silizium-Atome bestimmt wird, kann man die Drahtlänge – neben einer Temperatur- und Druckregulierung – prinzipiell durch Verändern der Wachstumszeit einstellen.

Generell ist es auch möglich durch kontrolliertes Hinzufügen weiterer Präkursoren während des Wachstumsprozesses aus der Gasphase wie z. B. Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ), Monophosphan ( $\text{PH}_3$ ), oder Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) n- bzw. p- dotierte Drähte oder Heterostrukturen herzustellen [23, 63, 93, 94, 95]. Prinzipbedingt ist ein abrupter Wechsel bei gewachsenen Drähten zwischen Germanium- und Silizium-Schichten bzw. zwischen Akzeptor- und Donorbereichen kaum realisierbar, da sich zunächst immer ein gewisses Reservoir des einen Elements im Katalysator befindet, das sukzessive ausgeschieden werden muss, während sich gleichzeitig eine genügend große Dosis des anderen Elements im Katalysator angereichert hat.

Ein weiteres Problem von epitaktisch gewachsenen Silizium-Drähten mittels CVD für eine potentielle Anwendung in der Mikroelektronik ist eine durchmesserabhängige Variation der Wachstumsrichtung [16]. Dieses Hindernis kann aber



überwunden werden, indem man ein Templat (z.B. poröses Anodisches Aluminium Oxid, kurz: AAO) auf ein Substrat aufbringt oder es ohne Substrat einsetzt [96, 97, 98]. In die Pore, die dem Draht die Wachstumsrichtung vorgibt wird das Katalysatormaterial abgeschieden. So kann man auch beispielsweise [100] als Wachstumsrichtung erreichen, eine Orientierung, die für die freistehende Silizium-Nanodrähte nicht beobachtet wurde. Nachdem der Wachstumsprozess beendet ist, entfernt man das AAO-Templat mittels Phosphorsäure und die Silizium-Drähte bleiben freistehend auf dem Substrat zurück [99].

### **Verdampfen von Siliziummonoxid (SiO)**

Da man auch bei dieser Methode eine Silizium-Verbindung als Präkursor verwendet, könnte man im engeren Sinne auch beim Verdampfen von SiO von einem CVD-Verfahren sprechen. Da sich aber die Ergebnisse erheblich von denen mit sauerstofffreien Wachstumsumgebungen unterscheiden, ist es angebracht, diese Methode gesondert zu betrachten. Als Silizium-Quelle dient SiO-Granulat, das in der heißeren Zone (etwa 1350 °C) eines Rohrofens verdampft wird und mittels eines inerten Trägergases zur kühleren Wachstumszone (etwa 900 °C) befördert wird. Das Silizium-Monoxid disproportioniert nach dem Transport an der kühleren Stelle des Rohrofens zu Siliziumdioxid und elementarem Silizium; letzteres dient schließlich als Quelle für das Drahtwachstum. Weil der SiO-Dampfdruck bei der Verdampfungstemperatur bei (0,1 - 1) mbar liegt, kann man auf den Partialdruck des Präkursors schließen. Das Besondere an dieser Methode ist, dass sowohl mit als auch ohne einen Metallkatalysator Drähte gewachsen werden können. Metallkatalysiertes Wachstum verläuft im Allgemeinen sehr schnell und gemäß des VLS-Mechanismus bestimmt die ursprünglich Katalysatorgröße den späteren Drahtdurchmesser, wobei komplexe Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Draht auftreten [100]. Als Konsequenz aus der Disproportionierungsreaktion bleibt das Durchmesser Verhältnis zwischen amorpher Oxidhülle und kristallinem Kern in etwa konstant [101]. Katalysatorloses Wachstum – oder genauer: Metallkatalysatorloses Wachstum – mittels SiO Verdampfung wurde zunächst für Drähte, die mit Laser Ablation hergestellt wurden, beobachtet [102, 103]. In diesem Fall scheinen die Drähte durch einen SiO<sub>x</sub>-Kopf katalysiert zu werden. Der größte Nachteil dieser Methode ist die mangelnde Längen- und Durchmesserkontrollierbarkeit. Darüber hinaus ist es nicht möglich Drähte epitaktisch auf ein Substrat aufzuwachsen, weil während der Synthese stets das Siliziumoxid zugegen ist. Dennoch tut sich diese Methode durch die unaufwendige Herstellung von Mikrometerlangen kristallinen Nanodrähten mit Durchmessern von 5 nm bis 100 nm, bei amorphen Hüllendurchmessern von bis zu mehreren 10 nm hervor [104, 105].

### **Synthese in flüssigem Medium**

Silizium-Nanodrähte werden nicht nur in gasförmigen Umgebungen sondern auch in flüssigen Medien gezüchtet. Man unterscheidet zwischen zwei Varianten, die sich durch Drahtwachstum in verschiedenen Druckregimen auszeichnen. Bei der Solution-Liquid-Solid-Methode (SLS) wächst man ähnlich dem VLS-Mechanismus mit flüssigen, katalytischen Legierungsgemischen in organischen Lösungsmitteln bei atmosphärischem Druck Mikrometer lange Drähte von hoher kristalliner Qualität mit Durchmessern um 25 nm [106]. Als Präkursor dient hier z.B. Trisilan (Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), das unter Standardbedingungen flüssig ist. Die Synthesetemperaturen über-

schreiten selten 500 °C, da sich sonst das organische, flüssige Wachstumsmedium zu zersetzen beginnt. Diese Technik stellt wohl das kostengünstigste Verfahren zur Herstellung von Si-Nanodrähten dar, zumal keine hochpreisige Apparatur benötigt wird.

Mit der zweiten Methode (Supercritical-Fluid-Liquid-Solid-Verfahren) wächst man Drähte bei zwei bis drei Größenordnungen höheren Drücken in überkritischen Medien. Man geht auch hierbei von einem Wachstumsmechanismus aus, der wie im VLS-Verfahren mit einem flüssigem übersättigtem Katalysator funktioniert [107, 108, 109]. Als Präkursoren setzt man unter anderem Mono- oder Diphenylsilan ( $\text{SiC}_6\text{H}_8$ ,  $\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) und mit weniger Ausbeute auch Octylsilan ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}$ ,) ein [110]. Es können Drähte von 5 bis 40 nm Durchmesser mit einer Länge von mehreren Mikrometern erreicht werden. Neben Gold als dem üblichen flüssigem Katalysator kann man auch unter anderem mit festem Kupfer, Kobalt oder Nickel analog zum VSS-Mechanismus Mikrometer lange Nanodrähte mit Temperaturen unter 500 °C synthetisieren [111, 112]. Dieses Verfahren ist aufwendiger als die SLS-Methode. Es stellt aber auch eine attraktive Alternative dar, da mit hoher Ausbeute und Durchsatz Drähte von hoher Qualität hergestellt werden können. Der Einsatz in der Mikroelektronik ist dennoch fraglich, da epitaktisches Aufwachsen auf Substraten bisher nicht realisiert wurde.

### Laser Ablation

Im Unterschied zu CVD-gewachsenen Nanodrähten trägt man bei der Laser Ablation den Katalysator und Silizium gleichzeitig von ein und derselben Quelle (z.B. Silizium 90%; Eisen 10%) mittels Beschuss durch einen gepulsten Laser ab. Im Rohofen, der bei Temperaturen von bis zu 1200 °C gehalten wird, strömt inertes Spülgas, das das abgetragene Katalysator-Silizium-Gemisch von der Oberfläche des Targets wegführt [113, 114]. Durch Stöße mit den inerten Gasmolekülen kühlen die Atome des Gemisches ab und kondensieren zu flüssigen Nanotropfen, die das gleiche Mischungsverhältnis besitzen wie die ursprüngliche Quelle [115]. In diesen Nanotropfen befindet sich demnach Silizium und das Katalysatormaterial; gemäß dem VLS-Formalismus beginnt ein Silizium-Nanodraht zu wachsen, sobald das Tröpfchen mit Silizium übersättigt wird und solange die Katalysatorlegierung flüssig bleibt. Mit der Laser Ablation lassen sich so große Mengen ultra-dünner Nanodrähte mit hoher Ausbeute und hohem Aspekt-Verhältnis bei Wachstumsraten im Bereich von Mikrometern pro Minute [116] erzeugen. Das Gasgemisch bestehend aus Eisen, Silizium und Argon erreicht während des Wachstums Drücke zwischen 0.1 bar und 1 bar; bei steigendem Druck nimmt auch der durchschnittliche Durchmesser zu [115, 117]. Neben Drücken des Gasgemisches wirkt sich sowohl die Wahl des Katalysators (Fe, Ni, Ru) [113, 118] als auch die Wahl des inerten Trägergases (Ar,  $\text{H}_2$ , He,  $\text{N}_2$ ) [119] auf den Nanodrahtdurchmesser aus. Sogar die Beimischung von  $\text{SiO}_2$  in die Ablationsquelle hat Auswirkungen auf das Drahtwachstum, dergestalt, dass die Drahtausbeute im Vergleich zu reinen Silizium-Metall-Quellen erheblich gesteigert wird [113].

Die Vorteile der Laser Ablation liegen in der eben beschriebenen Variabilität, der großen Ausbeute und der Qualität von den Nanodrähten. Bedingt durch den Wachstumsmechanismus kann man mit dieser Methode Drähte nicht epitaktisch auf ein Substrat züchten.

## Molekularstrahlepitaxie

Bei der Molekularstrahlepitaxie (engl.: Molecular Beam Epitaxy, kurz: MBE) wird eine hochreine Silizium-Quelle erhitzt, bis Silizium-Atome von ihr abdampfen. Ein Atomstrahl wird auf ein Substrat gerichtet, auf welchem sie adsorbieren und kristallisieren. Vorwiegend wird MBE für epitaktisches Aufwachsen kristalliner Schichten auf verschiedene Substrate eingesetzt. Indes fand man – wie auch beim CVD-Verfahren – dass Gold-Kontaminationen anisotropes Kristallwachstum bewirken. Üblicherweise sind die Basisdrücke in einem MBE-System im UHV-Bereich von  $10^{-10}$  mbar, während die Kristallzucht bei bis zu zwei Größenordnungen größeren Drücken durchgeführt wird. Dies erlaubt eine in situ Untersuchung mit hoch- oder niederenergetischen Elektronen und weiteren Methoden, die einen geringen Hintergrunddruck benötigen [120]. Da bei MBE-Kristallwachstum elementares Silizium aus der Gasphase und nicht ein molekülförmiger Präkursor als Silizium-Quelle dient, kann die Silizium-Metall-Legierung an der Drahtspitze nicht als klassischer Katalysator behandelt werden. Beim Drahtwachstum mittels MBE sind zwei Silizium-Flüsse bestimmend. Der erste ist der gerichtete direkte Fluss von der Silizium-Quelle und der zweite Fluss speist sich aus diffundierenden Silizium-Adatomen auf der Substratoberfläche [121]. Üblicherweise werden auf (111) Si-Substraten Nanodrähte gezüchtet bei Temperaturen zwischen 500 °C bis 700 °C, die epitaktisch orientiert sind und  $\langle 111 \rangle$  als Wachstumsrichtung aufweisen [122, 123]. Wegen des geringen eintreffenden atomaren Flusses können Wachstumsraten genau eingestellt werden und darüber hinaus kann man durch hinzu- oder abschalten von Quellen Dotierprofile [124] oder Si-Ge-Heterostrukturen [125] erstellen. Als nachteilig erweist sich jedoch, dass nur Drähte mit Durchmessern über 40 nm gewachsen werden können, vermutlich als Konsequenz des Gibbs-Thomson-Effekts weil nur geringe Silizium-Übersättigungen in der Metalllegierung erreicht werden können [120, 122]. Dies scheint auch der Grund zu sein, weshalb kein weiteres „Katalysatormetall“ neben Gold für MBE-gewachsene Drähte identifiziert werden konnte. Außerdem können nicht beliebig lange Nanodrähte gezüchtet werden, da das Drahtwachstum erheblich von der Oberflächendiffusion von Silizium abhängt. Eine begrenzte Diffusionslänge hat Silizium-Schichtwachstum parallel zum Drahtwachstum zur Folge und es stellt sich somit ein bestimmtes Aspekt-Verhältnis der Drähte ein.

## Zusammenfassung

Die verschiedenen Wachstumsmethoden unterscheiden sich erheblich, beginnend bei den Wachstumsparametern bis hin zu den Eigenschaften der gezüchteten Nanodrähten. Insbesondere sollte man die Methoden danach unterscheiden, inwieweit Drähte an einer vorgesehener Stelle direkt auf ein Substrat gewachsen werden können oder ob die Nanodrähte ohne Orientierungsbeziehung zu einem Substrat hergestellt werden. Für nicht-epitaktisch gewachsene Drähte hat das zunächst einen Positionierungsschritt der Drähte vor einer weiteren potentiellen Prozessierung zur Folge.

Benötigt man dünne nicht-substratgebundene Nanodrähte mit Durchmessern von maximal 100 nm so eignen sich dafür Laser Ablation oder die Flüssigsynthese als kostengünstige Herstellungsmethoden. Beide liefern Drähte hoher kristalliner Qualität mit den höchsten Aspekt-Verhältnissen, Ausbeuten und Durchsätzen.

Jedoch scheinen sich für eine mögliche Anwendung in der Mikroelektronik auf Substrat gewachsene Nanodrähte besser zu eignen, da sich mit der Epitaxie meist auch eine bevorzugte Wachstumsrichtung einstellt [16], die durchmesser- und substratabhängig in vertikalen Nanodrähten resultieren kann. Damit eröffnen sich neue drei-dimensionale elektronische Bauelementarchitekturen, die möglicherweise die aktuelle planare Technologien ergänzen könnten. Wie oben beschrieben kann man am Besten mit CVD auf Substrate epitaktisch Drähte wachsen. Die große Vielseitigkeit Nanodrähte mittels verschiedener Katalysatoren mit fast beliebigen Drahtabmessungen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen herzustellen, verschafft der chemischen Gasphasenabscheidung einen Vorteil.

## 2.2. Technische Details

Nachdem generell verschiedene Methoden der Nanodrahtsynthese vorgestellt wurden, werden in diesem Abschnitt die peripheren Aspekte beleuchtet, um epitaktische Nanodrähte mittels UHV-CVD zu züchten. Zunächst wird die für epitaktisches Aufwachsen benötigte Silizium-Substratreinigung und anschließende Oberflächenbehandlung betrachtet. Anschließend wird die UHV-Anlage vorgestellt, in der sich verschiedene Analyseapparate und die Kammern für die Gasphasenabscheidung und die Aufdampfung der Katalysatormetalle befinden. Zuletzt wird die Zusammensetzung der beiden verwendeten Silizium-Präkursorgasgemische mittels Quadrupol-Massenspektrometrie untersucht.

### 2.2.1. Substratbehandlung

Um Silizium-Nanodrähte homoepitaktisch auf ein Silizium-Substrat aufwachsen zu können, mussten die Oberfläche des Wafer vorher präpariert werden. Üblicherweise wurden niedrig dotierte 100 mm Silizium-Wafer mit einer  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  oder  $\langle 100 \rangle$  Orientierung für die Nanodrahtzüchtung verwendet. Kontaminationen müssen vor dem Aufwachsen der Drähte von den Substratoberflächen durch einen nasschemischen Zweistufenprozess entfernt werden. Um eine größtmögliche Reinheit zu gewährleisten wird zunächst das für den Reinigungsprozess benötigte Zubehör derselben Prozedur unterzogen. Es wird ein drei Liter großes Becherglas (Schott, DURAN), in sich dem der Waferhalter und der Waferpinzette befinden, mit ultra-reinem demineralisiertes Wasser ( $15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} < \rho < 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) sorgfältig gespült; Halter und Pinzette bestehen aus Polytetrafluorethylen (PTFE, hitzebeständig bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , säure- und laugenbeständig).

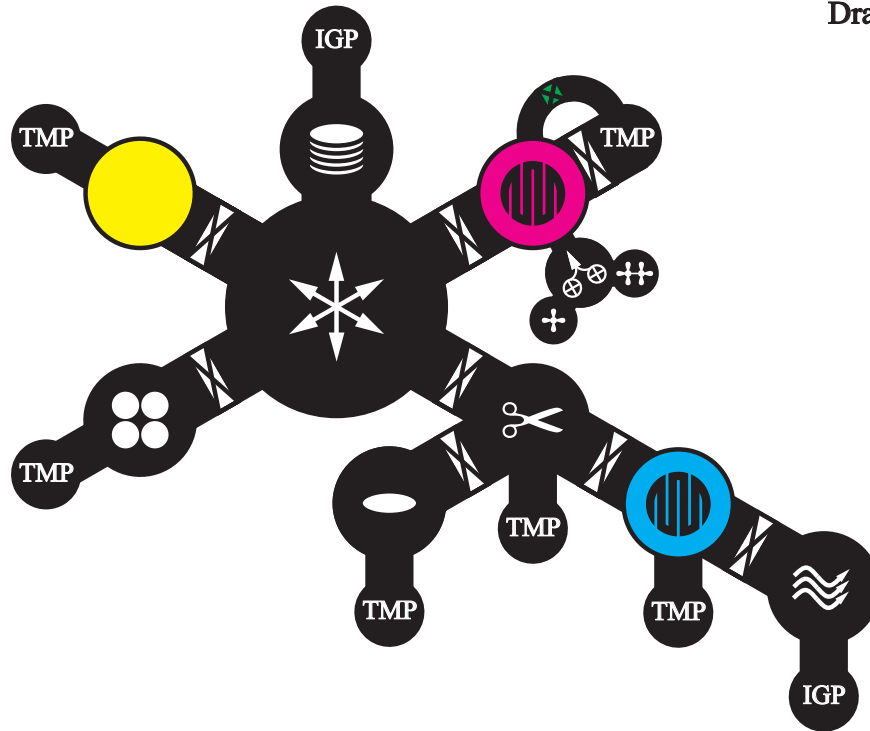
Alle im folgenden verwendeten Chemikalien erfüllen den Very-Large-Scale-Integration Qualitätsstandard (VLSI). Das Becherglas wird mit der Radio-Corporation-of-America-1 Lösung (RCA1) gefüllt [126, 127], welche aus 2 l ultra-reinem demineralisiertes Wasser, 0,2 l Ammoniaklösung (Honeywell, 28 %-30 %) und 0,4 l Wasserstoffperoxid (Honeywell, 30 %) besteht. Die Reinigungsflüssigkeit wird unter einem Abzug auf der Heizplatte (Schott SLK6) auf mittlerer Stufe für zehn Minuten erhitzt, um organische Verschmutzungen von den Oberflächen zu entfernen. Die Temperatur sollte nicht  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  hierbei überschreiten, da sich andernfalls die Lösungsflüssigkeit zersetzt und die Reinigungswirkung drastisch verringert wird. Zur Temperaturkontrolle wird ein PTFE-beschichtetes Thermometer beigelegt. Im Folgenden wird die RCA1-Lösung ausgeleert und das Becherglas mit dem sich

darin befindlichen Zubehör erneut mit hochreinem Wasser gespült. Danach wird die RCA2-Lösung in das Becherglas gegeben, um die Oberflächen von metallischen Verunreinigungen zu befreien. Diese Flüssigkeit setzt sich aus 1,8 l ultra-reinem Wasser, 0,3 l konzentrierter Salzsäure (Honeywell, mind. 37 %) und 0,3 l Wasserstoffperoxid (Honeywell, 30 %) zusammen. Wiederum wird die Lösung für zehn Minuten bei 70 °C unter dem Abzug erhitzt. Zum Abschluss der Vorreinigung wird die RCA2-Lösung entleert und das Becherglas mit samt dem Inhalt mit Reinstwasser gespült. Das Reinigen der Wafer erfolgt analog. Meist werden acht Wafer (jeweils Zweierpaare mit gleicher Substratorientierung und Dotierkonzentrationen) in den gereinigten Waferhalter gegeben, das saubere Becherglas erneut mit einer neu angesetzten RCA1-Lösung befüllt. Nach zehn Minuten Sieden wird die Flüssigkeit entleert und der Inhalt durch Spülung mit demineralisiertem Wasser von reaktiven Rückständen befreit. Der Waferreinigungsvorgang ist beendet, nachdem der Becherglasinhalt mit der RCA2-Lösung für zehn Minuten unter dem Abzug erhitzt und hinterher mit hochreinem Wasser erneut gespült wurde. Zum Schutz vor Schmutz- und Staubpartikeln aus der Umgebungsluft bleibt das Becherglas mit den gereinigten Wafern mit demineralisiertem Wasser befüllt. Üblicherweise sind Silizium-Wafer mit einem etwa 1 - 3 nm dicken nativen amorphen Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) bedeckt. Für epitaktisches Aufwachsen muss das  $\text{SiO}_2$  aber entfernt werden, was am einfachsten mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (HF) zu bewerkstelligen ist. Dazu werden in ein PTFE Gefäß 1,8 l ultra-reines demineralisiertes Wasser und 0,1 l HF (50 %) gefüllt, was einer Säurekonzentration von 3 % entspricht. Bei dieser Konzentration können etwa 17 nm/min Siliziumdioxid abgetragen werden. In dieses Bad werden nun zwei gleiche Wafer für 30 s getaucht, um das Substrat vom Oxid zu befreien. Die Oberfläche ist nun mit Wasserstoffatomen aus der Säurelösung terminiert, so dass das Substrat hydrophob wird. Dieses Waferpaar wird mit den gegenüberliegenden polierten Seiten in eine Drehapparatur gelegt, und für 30 s bei 1900 RPM rotiert; dabei wird überschüssiges HF von den Oberflächen geschleudert. Beide polierte Seiten werden nun leicht gegeneinander gepresst. Sie bleiben durch eine hydrophobe Verbindung („Bonding“) aneinander haften. Diese Art der Waferverbindung ist bei Standardbedingungen etwa zehn Minuten wirksam. Man kann damit die Oberflächen gegen Verschmutzung aus der Umgebungsluft sowie gegen Kohlenwasserstoffkontamination schützen. Transferiert man die so gebondeten Waferpaare umgehend in das UHV-System bleiben die polierten Seiten wirkungsvoll vor Umwelteinflüssen geschützt.

### 2.2.2. Experimenteller Aufbau

Wie eben beschrieben ist die Reinigung und Terminierung der Silizium-Oberflächen der erste Schritt zum epitaktischen Aufwachsen von Nanodrähten. Die gebondeten Wafer werden in das UHV-System über die Ladeschleuse eingeführt und im Waferlager bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Das gesamte UHV-System ist eine nichtkommerziell erhältliche Cluster-Anlage, die auf 100 mm große Wafer ausgelegt ist. In Abbildung 2.2.1 sind die Komponenten der Anlage schematisch dargestellt. An die Haupttransferkammer sind weitere Seitenkammern angeflanscht und über Führstangen können die Wafer in situ an jede Position der Anlage gebracht werden. Die Seitenkammern verfügen jeweils über eigene Pumpstände, so dass die Basisdrücke in allen Kammern besser als  $10^{-9}$  mbar sind. Es werden je

Draufsicht



Kammern	Komponenten
CVD	<b>IGP</b> Ionengetterpumpe
Waferlager	<b>TMP</b> Turbomolekularpumpe
Au-Elektronenstrahlverdampfer	Heizer
Quadrupol-Massenspektrometer	UHV-Schieberventil
Haupttransfer	CVD-Dosierventil
Wafertrennung	MFC
Ladeschleuse	Silanquelle
Ag-Elektronenstrahlverdampfer	Disilanquelle
XPS	

Abbildung 2.2.1. Schematische Darstellung der UHV-Anlage mit Legende

nach Anforderungen durch die Gaslast entweder Ionengetterpumpen (IGP; geringe Gaslast) oder Turbomolekularpumpen (TMP; hohe, teils sogar reaktive Gaslast) eingesetzt.

Üblicherweise sind zwei Wafer zunächst mittels Waferbonding miteinander verbunden. Um auf die sauberen, oxidlosen und polierten Oberflächen Drähte wachsen zu können, müssen die Wafer voneinander in der Wafertrennkammer durch vorsichtiges Einführen von vier Trennmessern gelöst werden. Auf die polierte Oberfläche werden die Katalysatormetalle Gold bzw. Silber mittels Elektronenstrahlverdampfer (Tectra) aufgebracht. Die nominellen Metallschichtdicken werden mittels eines Schwingquarz (Inficon) bestimmt. Der Druck steigt während der Deposition um etwa ein bis zwei Größenordnungen über den Basisdruck an. In der Silber-Verdampfungskammer ist zusätzlich ein bornitridgekapseltes Graphitteillement (Tectra) waferrückseitig angebracht, um die Substrattemperatur während

der Verdampfung und damit die Oberflächenmobilität der Metallatome zu erhöhen. Es bilden sich so während der Deposition Metallinseln statt eines gleichmäßigen Metallfilms. Die Substrattemperatur wird mit einem Thermoelement (Thermocoax) während der Verdampfung kontrolliert.

Nach dem Aufdampfen des Metalls wird der Wafer in situ in die CVD-Kammer transferiert, in der Nanodrähte gezüchtet werden. Der Silizium-Wafer wird mit der Rückseite an eine festgelegte Position 2,5 cm unter den Strahlungsheizer (Roth&Rau) positioniert. Dieser Heizer ist für 100 mm Substrate ausgelegt und besteht aus einem mehrschichtigen Molybdänhitzeschild und einer Wendel aus pyrolytischem Graphit, durch die ein hoher Strom geschickt wird. Durch die feste Position direkt unter dem Hitzeschild wird eine gleichbleibende Temperaturhomogenität und Reproduzierbarkeit erreicht. Die Temperatur des Heizelementes und die Rampenhochlaufzeit wird durch einen PID-Kontrollelement (Eurotherm 216e) eingestellt. Die Leistungsaufnahme und die damit verbundene Temperatur des Graphitheizelementes wurde mit einem niedrig-p-dotierten Silizium-Wafer einer Standarddicke von 0,5 mm geeicht. Auf dieses Substrat einer Standarddicke von 0,5 mm wurden entlang des Radius fünf Thermoelemente mit Keramikkleber (Cotronics, 904 HP Zirconia) fest aufgebracht. Mit eingeschaltetem Präkursorfluss wurden die Heizleistungen und die dazugehörigen Temperaturen in einem Bereich von 300 °C bis 680 °C gemessen. Zusätzlich wurde die Temperatur mit einem Pyrometer (LumaSense Technologies; spektrale Farbempfindlichkeit: 900 nm) geprüft. Der Fehler der Temperatureichung ist geringer als  $\pm 20$  K. Die Flüsse der mit Argon verdünnten Präkursoren Silan (Messer; Reinheit: 99,999 %) und Disilan (Linde; Reinheit: 99,99 %) wurden mit einem achtkanaligem Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller, kurz: MFC; MKS Instruments 647B) eingestellt. Um beim Nanodrahtwachstum einen konstanten Präkursorfluss einzustellen, werden die UHV-Schieberventile zur Haupttransferkammer und zur magnetgelagerten TMP (Pfeiffer Vacuum, TMU 400M PH) geschlossen und der Präkursorfluss eingestellt. Nachdem typische Werte von Präkursorfluss und -druck bei der Wachstumstemperatur erreicht wurden, wird das manuell justierbare Dosierventil so weit geöffnet, dass gleichviel Gas aus der Kammer strömt, wie in sie hinein gelangt. Um die Drahtzüchtung zu beenden, wird der Gasfluss abgestellt und die Temperatur unter die Zersetzungstemperatur des Präkursors gesenkt.

Zusätzlich zu den Wachstumsapparaturen befinden sich in diesem UHV-System Analysegeräte, um in situ Untersuchungen vornehmen zu können. Man vermeidet so eine potentielle Verfälschung der Ergebnisse bzw. eine Beeinträchtigung der Probe durch Ausschleusen aus dem UHV. So können die Elementzusammensetzungen auf den Substratoberflächen mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert werden; der sphärische Analysator ist bestückt mit Fünf-Kanalelektronenvervielfachern (Omicron EA 125). Die am Prozess beteiligten Gasarten können mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden Analytical, HAL 301) auf die relative Zusammensetzung untersucht werden.

### 2.2.3. Analyse von Silan und Disilan

In Abschnitt 2.1 wurden bereits die Thermolyseeigenschaften der Präkursoren Silan und Disilan und deren Bedeutung für das Nanodrahtwachstum bei niedrigen Temperaturen betrachtet. Im Folgenden werden zusätzlich die Zusammensetzungen

der im Experiment verwendeten Präkursorgemische mittels Elektronstoßionisation untersucht. Die eingesetzten Gemische bestehen nur zu einem geringen Anteil aus den Silizium-Wasserstoff-Verbindungen; der größte Teil der Mischung ist reaktionsinertes Argon. Das Mischungsverhältnis von Argon zur jeweiligen Silanverbindung orientiert sich an der Explosionsgrenze in Luft und liegt bei Silan und Disilan bei etwa 1 %. Unterhalb dieser Konzentration sollte bei einem Leck des Transportbehälters das Gasgemisch sich gefahrlos verflüchtigen (mageres Gemisch). Laut Herstellerzertifikat von Messer handelt es sich bei dem Silanpräkursor um ein Gemisch aus 95 % Argon (Reinheit: 99,999 %) und 5 % Monosilan (Reinheit: > 99,99 %); Linde gibt für den Disilanpräkursor ein Gemisch von 99,9 % Argon (Reinheit: 99,998 %) und 0,01 % Disilan (Reinheit: 99,99 %) an. Als Nebenbestandteile werden H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffe und Chlorsilanverbindungen im niedrigen ppm-Bereich angegeben; bei Reinheitsangaben wird üblicherweise der Wasserstoffhintergrunddruck nicht berücksichtigt. Es soll mit den folgenden Messungen die Zusammensetzung des Gasgemisches abgeschätzt werden, um während des Nanodrahtwachstums von den angezeigten Prozessdrücken auf die tatsächlichen Silan- bzw. Disilanpartialdrücke schließen zu können. Die Analyse der Präkursormischung kann allerdings nicht bei Prozessbedingungen durchgeführt werden, da das Quadrupol-Massenspektrometer (HAL 301 von Hiden Analytical) nur bei Drücken kleiner als 10<sup>-4</sup> Torr ohne zusätzliches differentielles Pumpen funktioniert.

Das Spektrometer ionisiert ein Gasgemisch durch einen Elektronenstrahl. Diese Elektronen treffen magnetisch gebündelt und gepulst mit einer charakteristischen Spannung (hier: 80 V) senkrecht auf das Gas. Die Elektronenenergie ist mit 80 eV größer als das Ionisierungspotential der zu untersuchenden Moleküle. Durch die Stossionisation entstehen ein- oder mehrfach positiv geladene Ionen. Die so erzeugten Ionen werden aus der Wechselwirkungsregion durch elektrostatische Linsen extrahiert und zum Massenfilter hin beschleunigt. Der Massenfilter ist in dieser Anlage ein elektrischer Quadrupol, der periodisch durch hochfrequentes ein Wechselfeld moduliert wird. Es findet so eine Masse-zu-Ladungs-Selektion statt, da bei einer bestimmten Spannung nur Teilchen einer bestimmten Masse das Feld zwischen den Quadrupolstäben durchlaufen können. Es ist hervorzuheben, dass verschiedene Moleküle der gleichen Masse bei dieser Messung nicht direkt unterschieden werden können.

Es wurden Referenzspektren vor den eigentlichen Präkursormessungen aufgenommen, um die Hintergrundkontamination des Systems zu ermitteln. Die Rohdaten aller Messungen wurden mit dem Transmissionsfaktor normiert. Diese systemspezifische Eichgröße gibt den Anteil der Ionen einer bestimmten Masse an, die den Massenfilter (Quadrupol) passieren in Relation zu Ionen mit der Masse von 28 atomaren Masseneinheiten (amu). In Abbildung 2.2.2 sind die normierten Partialdrücke der Molekülreste einer repräsentativen Referenzmessung und beider Präkursormessungen wiedergegeben. Der Basisdruck bei der Referenzaufnahme war 7,1·10<sup>-10</sup> Torr; die Gesamtdrücke waren während der Silanbestimmung 2,0·10<sup>-6</sup> Torr und bei der Disilanmessung 1,8·10<sup>-6</sup> Torr. Es wurden als Hauptbestandteile des Hintergrunddruckes bei der Referenzmessung N<sub>2</sub> (60 %), O<sub>2</sub> (12 %) und H<sub>2</sub>O (21 %) bestimmt. In geringerem Maße treten auch Argon (2 %) und CO<sub>2</sub> (2 %) auf. Diese Werte spiegeln grob die Zusammensetzung von Luft wider und deuten auf eine geringe Undichtigkeit des Systems hin. Die Abweichung vom



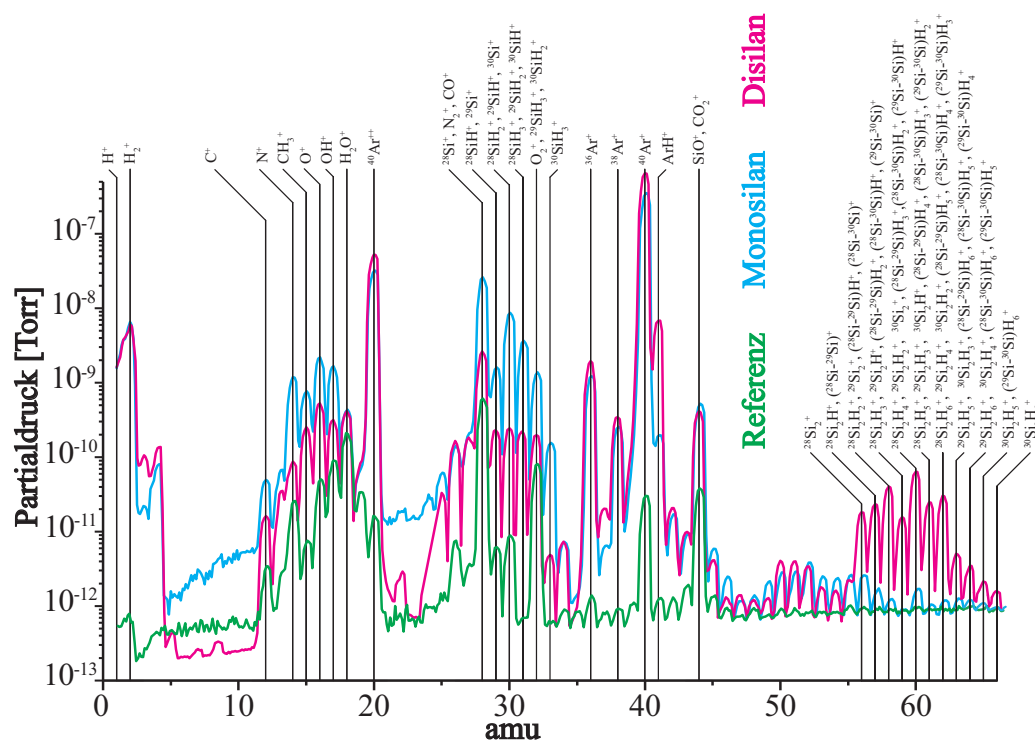


Abbildung 2.2.2. Massenspektren des Hintergrunddrucks, des Monosilangemisches und des Disilangemisches;

amu	20	36	38	40
$I_{Lit}^{rel}$ [%]	5,94	0,32	0,06	93,68
$I_{SiH_4}^{rel}$ [%]	6,49	0,35	0,07	93,09
$I_{Si_2H_6}^{rel}$ [%]	7,61	0,30	0,05	92,04

Tabelle 2.2.1. Identifikation von Argon in den Monosilan- und Disilanspektren; die Vergleichswerte stammen aus [128].

Gasgemisch der Erdatmosphäre entsteht durch unterschiedliches Pumpvermögen verschiedener Gase; u. a. ist  $H_2O$  dafür bekannt, an inneren Oberflächen in einer UHV-Anlage adsorbiert zu werden. Bei der Darstellung der Präkursormessungen in Abbildung 2.2.2 wurde auf die Normierung auf den Hintergrunddruck verzichtet, da der Anstieg der ungewollten Kontamination durch Umgebungsgase deutlich gemacht werden sollte.

Bei den beiden Silanspektren kann man die Partialdrücke bei den Massen 20 amu, 36 amu, 38 amu und 40 amu den Ionisationsprodukten von Argon und den Argonisotopen zuweisen [129]. Es wurden in Tabelle 2.2.1 die Partialdrücke als Relativwerte angegeben und mit den relativen Intensitäten von [128] verglichen. Bei der Messung wurden die Werte bei der Elektronenenergie von 80 eV entnommen und mit den natürlichen Auftreten der Argonisotope gewichtet ( $^{40}Ar$ : 99,6 %;  $^{38}Ar$ : 0,06 %;  $^{36}Ar$ : 0,34 %). Bei der Masse 20 amu taucht im Spektrum das zweifach ionisierte  $^{40}Ar^{2+}$  auf. Es lässt sich wegen der Übereinstimmungen

amu	28	29	30	31	32	33
$I_{SiH_4}^{rel} [\%]$	53,3	4,9	25,9	11,1	4,2	0,5
$I_{Lit}^{rel} [\%]$	9,5	10,9	42,5	33,1	3,0	1,0
$I_{SiH_4}^{rel} [\%]$		10,6	55,6	23,7	9,0	1,0
$I_{Lit}^{rel} [\%]$		12,1	46,7	36,5	3,3	1,1

Tabelle 2.2.2. (oben) relative Intensitäten von 28 amu bis 33 amu der Monosilananalyse im Vergleich zu Ref. [132] bei einer Elektronenenergie von 80 eV, bei [132] wurde nur Monosilan untersucht; (unten) Ausschnitt der relativen Intensitäten zwischen 29 amu und 33 amu bringen bessere Übereinstimmung.

der Verhältnisse in Tabelle 2.2.1 beider Spektren mit hoher Sicherheit Argon diesen Massen zuweisen.

Auffällig sind die Werte bei der Masse 41; eigentlich sollte sich an dieser Stelle kein Ion befinden, doch wegen der besonderen Elementzusammensetzung des Präkursorgemisches tritt an dieser Stelle  $ArH^+$  auf. Obwohl keine massenspektroskopischen Literaturwerte von diesem Molekül gefunden wurden, ist dessen Existenz in der plasmagenerierten physikalischen Gasphasenabscheidung von Silizium-Filmen dokumentiert [130, 131].

Bei der Analyse des Monosilangemisches sind besonders die Ionen der Masse 28 amu bis 33 amu auffällig, es handelt sich dabei um Ionisationsprodukte von Monosilan. In Tabelle 2.2.2 sind die Partialdrücke in relative Intensitäten im Vergleich zu [132] bei einer Elektronenenergie von 80 eV wiedergegeben. Im Unterschied zu der obigen Messung wurde bei [132] ausschließlich Monosilan untersucht. In Tabelle 2.2.2 unterscheiden sich besonders die Werte bei 28 amu in beiden Untersuchungen. Diese Masse besitzen u. a.  $Si^+$  und  $N_2^+$ . Ein Überschuss an  $N_2^+$  lässt sich aus der Tatsache erklären, dass die Turbopumpe zum Schutz der Rotoren und Statoren während Präkursorlast mit Stickstoff gespült wird. Unter Belastung kann ein  $N_2$ -Rückfluss in die Prozesskammer und somit auch zur Messapparatur stattfinden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass  $N_2$ -Spülgasreste in der Zuleitung zwischen MFC und Silanflasche zurück in die Silanflasche geflossen sind. Eine geringe, potentielle  $N_2$ -Kontamination, sei aus in der Gasflasche oder aus dem Rückstrom aus dem Pumpstand, sollte sich auf das Wachstum der Drähte kaum auswirken, da molekularer Stickstoff bei den Wachstumstemperaturen sich inert verhalten sollte. Klammert man den Spitzenwert bei 28 amu aus, so erhält man in Tabelle 2.2.2 eine erheblich bessere Übereinstimmung der relativen Intensitäten bei  $SiH^+$ ,  $SiH_2^+$  und  $SiH_3^+$  (29 amu bis 33 amu) zwischen Messung und den Literaturwerten (unterer Teil der Tabelle). Es werden in [132] keine Isotopenverbindungen angegeben, statt dessen werden die diversen Atommassen der Silanionen bzgl. der Silizium-Isotope auf deren Häufigkeit normiert. Die Silizium-Isotope  $^{28}Si$ ,  $^{29}Si$  und  $^{30}Si$  haben in der Natur eine Häufigkeit von 92 %, 5 % und 3%. Wegen der annäherungsweisen Übereinstimmung – unter Nichtberücksichtigung von der Masse 28 amu – scheint es sich bei den Partialdrücken in diesem Massebereich v. a. um Monosilan zu handeln wobei sich der Spitzenwert bei 28 amu aus  $^{28}Si^+$  und  $N_2^+$  zusammensetzt. Es sind u. a. auch Messwerte bei Massen ab 56 amu abzulesen, welche auf die übliche Disilankontamination während des Herstellungsprozesses des Monosilangasgemisches zurück zu führen ist [71]. Das Verhältnis zwischen

Mono- und Disilanionen beträgt etwa  $10^5:1$ , was dem angegebenen Reinheitsgrad entspricht.

Nach dem gleichen Verfahren lässt sich auch das Disilangemisch mit den Werten gemäß der Abbildung 2.2.2 analysieren. Verglichen werden die Daten mit den Ergebnissen aus [132], dabei werden die Werte zwischen 28 amu bis 33 amu und zwischen 56 amu bis 66 amu betrachtet (die Auflistung der Daten befindet sich im Anhang). Die relativen Intensitäten zwischen den Massen 58 amu bis 66 amu stimmen in guter Näherung mit den Literaturdaten überein. Bei der Stossionisation von Disilan entstehen zusätzlich noch die gleichen Ionen wie bei der Ionisation von Monosilan. Die Partialdrücke zwischen den Massen 28 amu bis 33 amu sind um eine halbe bis eine Größenordnung zu hoch im Vergleich zu [132]. Es besteht die Möglichkeit, dass in unserem Spektrometer Disilan effektiver durch den Elektronenstrahl in einfache Silizium-Verbindungen gespalten wurde. Wahrscheinlicher ist aber, dass Disilan im Verlauf der Lagerung im Druckbehälter sich in Monosilan umwandelte [71]. Der tatsächliche Disilanpartialdruck wird in Drahtwachstumsexperimenten demnach etwas zu niedrig angesetzt. Dennoch sollten die Wachstumsparameter (niedrigere Drahtwachstumstemperatur) wegen dessen höherer Reaktivität vom Disilan bestimmt werden.

Bei beiden Präkursoranalysen fallen außerdem niedrige Erhebungen zwischen Kohlendioxid- und Disilanmaxima auf. Da der Herstellungsprozess der Präkursoren nicht näher spezifiziert wurde, wäre es spekulativ diese Partialdrücke Rückständen aus der Produktion zu zuweisen. Allerdings spricht dafür, dass bekanntermaßen beide Silizium-Verbindungen mit gleichen Reaktionen hergestellt werden können [71] und die Größenordnung in beiden Präkursormessungen einander entsprechen.

Vergleicht man die Partialdrücke aller Argonionen mit den Monosilanionen erhält man ein Mischungsverhältnis von 96:4. Das Disilangemisch besteht gemäß den Werten aus Abbildung 2.2.2 aus 99,9 Prozent aus Argon und zu 0,01 Prozent aus den reaktiven Gasen Mono- und Disilan. Bei diesen Abschätzungen wurden die molekülspezifischen Ionisationswahrscheinlichkeiten bei Elektronenbeschuss als konstant angenommen. In der folgenden Darstellung der Wachstumsergebnisse werden die Partialdrücke der reaktiven Komponenten mit diesen Verhältnissen von Absolutdrücken abgeleitet. Wie eben beschrieben sind diese Angaben wegen nicht geklärter Kontamination bzw. Zersetzungsprozesse des komplexen Gasgemisches fehlerbehaftet; die Angabe des Partialdruckes der Silanmoleküle wird zusätzlich von Alterungsprozessen des gasartunabhängigen Drucksensors (Oerlikon, Ceravac CTR 90) wie der Beschichtung der kapazitiven Membran überlagert. Insgesamt kann man die Genauigkeit des Partialdruckes mit besser als 50 Prozent relativen Fehler abschätzen.

### 2.3. Bedeutung von Gold

Gold ist das Metall, das üblicherweise als Katalysator zum Silizium-Drahtwachstum eingesetzt wird. Ausdruck der Bedeutung von Gold ist dessen Anwendung bereits in den ersten Veröffentlichungen über gewachsene Silizium-Drähte von Wagner und Ellis [6, 14, 8]. Seither taucht es als Katalysatormetall in mindestens neun von zehn Fällen in Beiträgen über gewachsene Drähte auf. In diesem

Abschnitt wird ein Überblick gegeben, weshalb Gold sich als außerordentlich vorteilhafter Katalysator erweist.

Die Vorzüge, die Gold schon vom Standpunkt der Praktikabilität her eröffnet sind vielschichtig. Die Verfügbarkeit von Gold ist vielleicht der unscheinbarste Vorteil. Dieses Metall ist eines der Standardmaterialien in der Festkörperforschung. Vermutlich ist in jedem Labor eine Verdampferquelle mit Gold bestückt, so dass das Abscheiden eines dünnen Gold-Films auf ein Substrat als ersten Schritt vor dem Wachstum von Drähten kein Problem darstellen sollte. Neben diesen praktischen Vorteil hat Gold natürlich zusätzlich materialspezifische Stärken. Das Edelmetall zeichnet sich durch eine hohe chemische Stabilität aus. Zunächst erscheint das trivial, doch die Tatsache, dass Gold an Luft nicht oxidiert vereinfacht den Umgang mit der Probe nach der Gold-Abscheidung – sowohl in Form einer Schicht als auch als Partikel – aber noch vor dem Drahtwachstumsschritt erheblich. Kurz und gut: es ist keine in situ Abscheidung von Nöten. Darüber hinaus senkt die chemische Stabilität die technischen Qualitätsanforderungen an das Wachstumssystem, da ein gewisser Sauerstoffpartialdruck durchaus toleriert werden kann. Zusätzlich ist der geringe Dampfdruck von Gold selbst bei hohen Temperaturen von Vorteil. Bei üblichen Wachstumstemperaturen unterhalb von 800 °C beträgt der Dampfdruck weniger als  $10^{-8}$  mbar, so dass ein Abdampfen des Metalls in die Gasphase unter üblichen Wachstumsbedingungen zu vernachlässigen sein sollte. Für die Arbeitssicherheit nicht zu vernachlässigen ist die Tatsache, dass Gold nicht toxisch auf den Körper wirkt.

Der wichtigste Grund für die Beliebtheit von Gold als Wachstumskatalysator rührt aber wohl von den Mischungseigenschaften mit Silizium her. Wie im einfachen eutektischen-Phasendiagramm 1.1.1 ersichtlich besitzen jeweils Gold und Silizium hohe Schmelzpunkte bei über 1000 °C; aber gleichzeitig weisen beide Elemente zusammen ein Eutektikum bei 363 °C auf. Das hat zur Folge, dass das Fenster, in dem VLS-Silizium-Drahtwachstum stattfindet, etwa 700 K umfasst. Man kann Drähte über ein breites Parameterspektrum (Druck, Temperatur, Präkursor, Umgebungsmedium, Methode, etc.) mit Gold wachsen, was nicht zuletzt mit der Tatsache zusammenhängt, dass das Eutektikum bei vergleichsweise hohen 19 at.% Silizium-Gehalt liegt. Offensichtlich mischt sich Silizium leicht mit Gold, so dass bei einer hypothetischen Bilanzrechnung die energetischen Kosten ein weiteres Silizium-Atom einem Gleichgewichtsgemisch auf der Liquiduslinie hinzuzufügen gering sein sollten. In Beziehung damit steht das in Abschnitt 1.3.2 beschriebene Stabilitätskriterium, dem zu Folge mit Gold – im Vergleich zu Silber und Gallium – mit höherer Zuverlässigkeit vertikale, epitaktische und gerade Drähte gewachsen werden können. Obwohl nach [70, 83] Metalle wie Nickel, Palladium oder Kupfer sich bzgl. der Wachstumsstabilität besser als Gold für das VLS-Wachstum eignen, weisen jene Metalle Hochtemperatureutektika mit Silizium auf. Jedoch sind hohe Temperaturen ein Ausschlusskriterium für eine potentielle Nanodrahtintegration in gegenwärtige CMOS-Prozessierungsschritte [133]. Demnach stellt VLS-Gold-Katalyse einen Kompromiss aus einerseits der Wachstumsstabilität und andererseits der Niedrigtemperatursynthese dar. Wie schon angedeutet wird üblicherweise auf das Substrat eine dünne Benetzungsschicht des Katalysatormetalls abgeschieden, die vor dem eigentlichen Drahtwachstum durch einen Temper-Schritt – die Ostwald-Reifung – in die bekannten Gold-Silizium-Katalysatortropfen zergliedert werden muss. Der thermodynamische Prozess dahinter ist die Reduzierung der

Ober- und Grenzflächenenergie der flüssigen Legierung, indem sie statt eines Films entsetzte Tropfen bildet. Zusätzlich dazu ist eine bestimmte Menge von Au-Adatomen während des Temperns auf der Substratoberfläche vorhanden. Da große Tropfen wegen deren kleinerem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis gegenüber kleineren bevorzugt werden, führt die Adatomdiffusion zu einem Nettotransport zu großen Tropfen: Kleine Tropfen schrumpfen auf Kosten von großen. Es ist ersichtlich, dass die ursprüngliche Au-Schicht und die finalen Durchmesser der Au-Katalysatoren gekoppelt sind. Die maßgeblichen Parameter, die diese Relation bestimmen sind die Dicke der Ausgangsschicht, die Temperatur und die Ausheizdauer. Das Zusammenspiel dieser Kenngrößen wurde bereits ausführlich diskutiert [86, 134, 135, 136, 137, 138] und es werden hier der Einfachheit halber nur folgende Trends gegeben: Bei hohen Temperaturen erhält man größere durchschnittliche Tropfenradien als bei niedrigen Temperaturen; mit zunehmender Ausheizdauer verschiebt sich die Durchmesser-Verteilung zu größeren Werten; bei gegebener Temperatur stellt sich ein minimaler charakteristischer Tropfendurchmesser ein unterhalb dem der Tropfen nicht stabil ist und sich auflöst; die Standardabweichung der Durchmesser-Verteilung liegt in der Größenordnung des Mittelwerts. Potentiell lässt sich so der mittlere Durchmesser kontrollieren, doch bleibt eine Reststreuung der Tropfengrößen unvermeidlich. Mit unterschiedlichen initialen Tropfendurchmessern geht automatisch eine Variation der Drahtlängen [22, 50, 82, 83, 139, 140] und womöglich zusätzlich eine Änderung der bevorzugten Drahtwachstumsrichtung einher [16, 64, 82, 92]. Jedoch erschweren diese Modulationen eine Verwendung gewachsener Silizium-Nanodrähte in der Mikroelektronik. Um dennoch eingesetzt werden zu können, ist eine zunächst eine präzisere Kontrolle über die Durchmesser-Verteilung der Drähte bzw. der Katalysatoren unumgänglich.

## 2.4. Wachstumsergebnisse mit Gold

Nachdem allgemein auf Aspekte des VLS-Wachstums mit Gold als Katalysator eingegangen wurde, soll in diesem Abschnitt im Rahmen dieser Arbeit auf Möglichkeiten der Durchmesserkontrolle von Nanodrähten eingegangen werden. Zwei Methoden werden präsentiert, die homoepitaktische, gerade Drähte liefern sollen. Zunächst wird die Drahtsynthese mit Gold-Kolloiden und im Anschluss das Wachstum auf mit Laser-Interferenz-Lithografie (LIL) vorstrukturierten Silizium-Substraten vorgestellt.

### 2.4.1. Nanodrahtwachstum mit Gold-Kolloiden

Die unaufwendigste Alternative für eine Drahtdurchmesserkontrolle ist das Wachstum mittels Au-Kolloiden, die mit den verschiedensten Durchmessern (2 nm bis > 200 nm) bei gleichzeitig relativ scharfen Durchmesser-Verteilungen kommerziell erhältlich sind [141]. In Abbildung 2.4.1 ist ein Resultat des Wachstumsversuchs mit Gold-Nanopartikeln (BBInternational) mit einem mittleren Durchmesser von  $(20 \pm 1)$  nm abgebildet. Gemäß [92] wurden die mit HF-behandelten, oxidfreien (111) Si-Substrate mit 0,01 % Poly-L-Lysine (Sigma-Aldrich) in wässriger Lösung benetzt, so dass das Polymer aus den Aminosäuren elektrostatisch das Kolloid an das Substrat bindet. Überschüssiger Haftvermittler wurde im Anschluss mit ultra-reinem Wasser abgespült. Es ist in der Abbildung 2.4.1 zu sehen, dass die

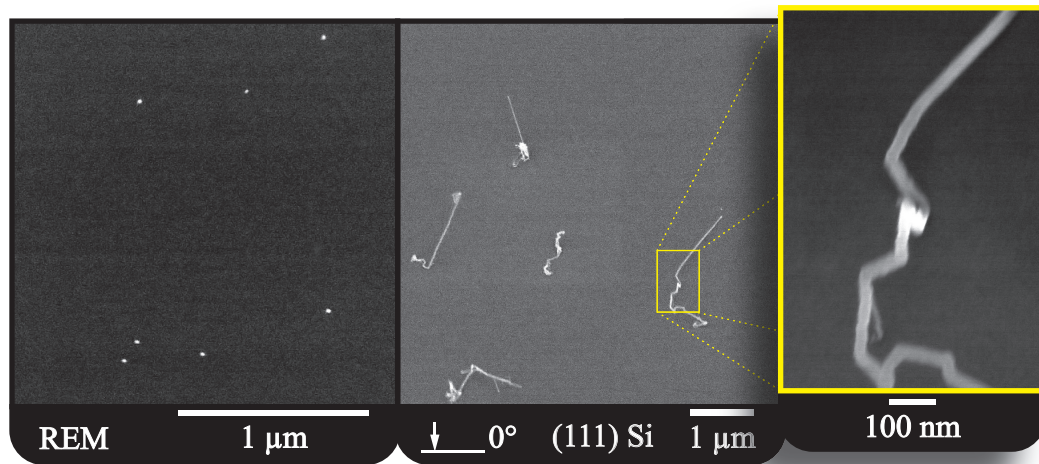


Abbildung 2.4.1. REM-Aufnahmen (Draufsicht) der Prozessschritte zum Si-Nanodrahtwachstum mit Au-Kolloiden gemacht mit JEOL JSM 66701F. (links) Kolloiddeposition auf (111) Si-Substrat; (Mitte) Keine epitaktische Beziehung zwischen Drähten und Substrat; (rechts) vergrößerter Ausschnitt des Nanodrahtes [gelbes Rechteck] weist auf hohe Defektdichte im Draht zu Beginn des Wachstums hin.

Nanopartikel voneinander getrennt auf dem Substrat abgeschieden wurden. Danach wurde der Wafer über die Ladeschleuse in das UHV-System gebracht. Vor dem Drahtwachstum wurde das Substrat zunächst bei 350 °C für 30 Minuten getempert, um die organische Verbindung zu depolymerisieren und die Lysine-Bestandteile zu sublimieren. Der Druck in der CVD-Kammer stieg dabei um drei Größenordnungen auf bis zu  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar an. Nachdem der Druck wieder den UHV-Bereich erreicht hatte, wurde das Drahtwachstum bei einer Temperatur von 460 °C und einem Silanpartialdruck von 0,5 mbar bei einem Fluss von 12 Standardkubikzentimeter pro Minute (engl.: Standard Cubic Centimeter per Minute, kurz: sccm) des Präkursorgemisches für 60 Minuten durchgeführt. Die resultierenden Drahtdurchmesser liegen im Bereich von  $(20,6 \pm 2,1)$  nm und repräsentieren damit grundsätzlich die angegebene Dispersion der Kolloide. Jedoch wurde epitaktisches Aufwachsen der Drähte auf das gewünschte Substrat nicht erreicht. Es ist klar in Abbildung 2.4.1 zu sehen, dass mutmaßlich wegen einer ungewollten Oxidschicht auf dem Substrat die Drähte anfänglich auf dem Substrat entlang wachsen und dabei häufig ihre Wachstumsrichtung ändern, bevor sie linear aus der Substratebene heraus weiter wachsen. Der Gold-Katalysator hat demnach während des Wachstums keine epitaktische Verbindung mit den kristallinen Wafer und der Draht wählt eine beliebige Orientierung bezüglich des Substrats. Abschließend kann man festhalten, dass keine Epitaxie entstand wegen oberflächenchemischer Unzulänglichkeiten, die bei bewusster Kontamination mit Kohlenwasserstoffen beginnt und mit nicht ausreichender Oxidentfernung endet. Es wird jedoch nicht ausgeschlossen, dass ausgehend von einer wässrigen Suspension von Nanopartikeln homoepitaktisches Wachstum möglich ist. Welche kolloidchemischen Anforderungen erfüllt sein müssen, um mit Nanopartikeln Silizium-Drähte homoepitaktisch aufwachsen zu können, wird in einem späteren Abschnitt aufgezeigt.



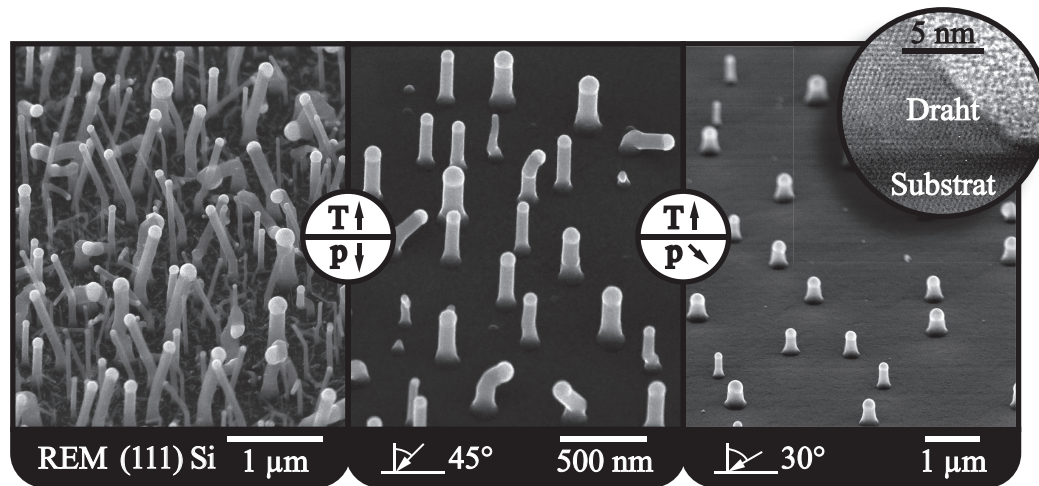


Abbildung 2.4.2. REM-Aufnahmen dreier Wachstumsexperimente mit 2 nm Au-Ausgangsschichtdicke auf (111) Si-Substrat bei 30 Minuten Wachstumsdauer gemacht mit JEOL JSM 66701F. (links)  $T = 430\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 6,5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ; (Mitte)  $T = 460\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ; (rechts)  $T = 490\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$  mit (Ausschnitt) HRTEM-Aufnahme von epitaktischen Nanodraht.

#### 2.4.2. Durchmesserkontrolle durch Substratvorstrukturierung

Silizium-Nanodrähte epitaktisch auf ein Substrat bei einer gleichzeitig scharfen Drahtdurchmesserverteilung aufzuwachsen, verlangt offensichtlich eine anspruchsvollere Vorarbeit. In den kommenden beiden Unterabschnitten wird eine Methode dargestellt, mit dem Ziel konstante Durchmesser bei vertikalen und epitaktischen Nanodrähten zu erreichen, welche sich obendrein geordnet auf dem Substrat befinden.

##### Wachstumsparameter für ungeknickte Nanodrähte

Zunächst werden die Umgebungsbedingungen bestimmt, mit denen eine möglichst hohe Ausbeute an vertikalen und epitaktischen Nanodrähten erreicht werden können. Dazu wurde auf RCA1 und RCA2 gereinigten und oxidfreien, wasserstoffterminierten, niedrig-dotierten Si-Wafern eine nominell 2 nm dicke Au-Schicht im UHV-System aufgetragen. Diese Schichtdicke resultiert erfahrungsgemäß in Nanodrähten mit mittleren Durchmessern über 90 nm. Für Durchmesserregime über diesem Wert sind die höchsten Ausbeuten und vertikaler Nanodrähten zu erwarten [63, 142]. Nach der Metallabscheidung werden die Substrate aus der Au-Elektronenstrahlverdampferkammer in situ in die CVD-Kammer geschleust. In Abbildung 2.4.2 sind Elektronenmikroskopaufnahmen dreier Wachstumsexperimente dargestellt, bei denen (von links nach rechts) sukzessive die Temperatur angehoben und der Präkursorpartialdruck gesenkt wurde. Bei allen drei Versuchen wurde die Probe 30 Minuten bei der späteren Wachstumstemperatur getempert, um den Au-Film in die benötigten Tropfen zu zergliedern. Da die erste Probe bei der niedrigsten Temperatur angeheizt wurde ist die durchschnittliche Tropfengröße am geringsten und gleichzeitig die Anzahl der Tropfen bzw. Drähte pro Fläche am höchsten. Der Tempersschritt und das Wachstum wurden bei der ersten Probe bei 430 °C, bei der zweiten bei 460 °C und im dritten Fall bei

490 °C ausgeführt. Die Wachstumsdauer betrug jeweils 30 Minuten mit einem Disilanpartialdruck, der bei den Proben von  $6,5 \cdot 10^{-3}$  mbar, über  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar auf  $1,2 \cdot 10^{-3}$  mbar sank. Durch ein Senken des Drucks nimmt die Wachstumsrate und die endgültige Drahtlänge ab. Nur zum Teil konnte dies durch das Anheben der Wachstumstemperatur kompensiert werden, da die Drähte im dritten Experiment am kürzesten sind. Übereinstimmend mit den Untersuchungen von [63, 142] steigt die Ausbeute vertikaler, epitaktischer Drähte mit abnehmendem Präkursordruck. Das Maximum ungenickter Drähte wird etwa bei einer Wachstumstemperatur von 500 °C erreicht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.4.2 zu sehen. Bei der niedrigsten Wachstumstemperatur treten weniger als 5 % senkrechter, gerader Drähte auf und bei der Züchtungstemperatur 490 °C steigt die Ausbeute vertikaler Drähte auf über 98 %. Es ist anzumerken, dass mit zunehmender Drahtlänge die Abknickwahrscheinlichkeit steigt, daher wurden nur die ersten 350 nm eines Drahtes nach Wachstumsbeginn in den Vergleich aufgenommen. Demnach sollte die absolute Ausbeute vertikaler Drähte im dritten Experiment geringfügig sinken, stimmten die Drahtlängen mit denen aus dem ersten Versuch überein. Im Ausschnitt von Abbildung 2.4.2 ist eine hochauflösende TEM (engl.: High Resolution Transmission Electron Microscopy, kurz: HRTEM) Aufnahme mit der Zonenachse  $[110]$  eines Drahtteilstücks des Niedrigdruckversuchs zu sehen. Exemplarisch für alle untersuchten Drähte dieses Experiments gilt, dass sie homoepitaktisch auf das (111) Substrat aufgezüchtet wurden und keine Defekte aufwiesen. Der Drahtsockel im Ausschnitt in Abbildung 2.4.2 entspricht den Berechnungen aus dem ersten Kapitel von Si-Drähten mit flüssigem Gold als Katalysator. Das Abknickverhalten bei den verschiedenen Experimenten lässt sich mit den erweiterten Neboł'sin-Kriterium (s. Abschnitt 1.3.2) analysieren. Dieses Kriterium gab die Drahtwachstumsstabilität bzgl. der zu Beginn festgelegten Wachstumsorientierung an. Bei den Wachstumsversuchen mit geringeren Temperaturen und den erhöhten Präkursordrücken knicken die Drähte vermehrt ab. Hervorgerufen durch die vergleichsweise großen Wachstumsraten konnte ein Katalysatortropfen nach einer Störung seiner Gleichgewichtslage nicht mehr rechtzeitig an die ursprüngliche Position am Drahtende finden, bevor ein weiteres Drahtsegment gewachsen wurde. Die geringere Wachstumsrate bei dem Experiment mit dem kleinsten Disilanpartialdruck wirkte sich dementsprechend günstig auf die Abknickrate aus. Die Vertikalität der Drähte wurde zusätzlich womöglich durch höhere Temperaturen begünstigt, da der Katalysator nach einer Positionsstörung wegen der gestiegenen Mobilität schneller zur Ausgangslage zurückgelangen konnte.

Durch diese Versuchsreihe konnten die Wachstumsparameter bestimmt werden, mit denen man eine hohe Ausbeute vertikaler, epitaktischer Nanodrähte im Durchmesserbereich um die 90 nm erhält. Im Folgenden werden diese Kenngrößen für die Wachstumsversuche geordneter und uniformer Nanodrähte verwendet.

### Epitaktisches Wachstum in SiO<sub>2</sub>-Masken

Um geordnete, VLS-gezüchtete Nanodrahtgruppierungen zu erhalten, muss man zunächst eine kontrollierte Anordnung der Katalysatoren herstellen. Dies wird üblicherweise durch Metallabscheidung in eine strukturierte Membran bewerkstelligt. Abhängig von der Zusammensetzung jener Membranen werden sie nach der Katalysatordeposition und vor dem eigentlichen Wachstum entfernt, oder während des Wachstums weiterhin als Begrenzung genutzt. Entfernt werden Masken beste-



hend aus organischen Verbindungen wegen ihrer thermischen Instabilität und damit verbundenen Kontaminationseffekten während des Wachstums. Dennoch muss beim Wachstum dafür gesorgt werden, dass die Tropfen nicht verschmelzen [70]. In der Literatur wurden verschiedene Methoden vorgestellt, um schließlich geordnete, epitaktisch aufgewachsene Nanodrähte zu erhalten; dies wird mit Standardelektronenstrahlithographie (EBL), Nanosphären-Lithografie (NSL) oder Wachstum in anodisierten Aluminiumoxidmembranen (AAO) bewerkstelligt [143, 144, 145]. Die Vorteile der AAO- und NSL-Methode liegen in der einfachen Anwendung und Hochskalierbarkeit, dem gegenüber hat die EBL-Methode ihre Vorzüge in der Vielseitigkeit der Katalysatorgrößen und -anordnungen. Reicht eine Nahordnung des Katalysatorengefüges nicht aus und es wird eine Fernordnungspositionierung angestrebt, eignet sich keine dieser genannten Techniken; entweder liegt es an der kaum in die Praxis umsetzbaren Hochskalierbarkeit (bei EBL) oder an der nicht perfekten Fernordnung beim Herstellungsprozess der Masken (bei AAO und NSL).

Eine einfache, genaue und hochskalierbare Methode um ein nanometergroßes Lochmuster auf einem Wafer zu erhalten, bedient sich der Laser Interferenz Lithographie (LIL). Hierbei wird ein Interferenzmuster aus zwei oder mehr kohärenten Lichtstrahlen erzeugt, das einen Fotolack belichtet. Dieses Interferenzmuster erzeugt eine periodische Anordnung von Intensitätsminima- und maxima, dessen Periodizität (Abstand von Maximum zu Maximum) über  $\lambda / (2 \cdot \sin \theta)$  bestimmt ist. Wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Lichtquelle und  $\theta$  der Winkel zwischen der Oberflächennormale des Substrats und dem eintreffenden Lichtstrahl ist. Die halbe Wellenlänge der Lichtquelle ist demnach die kleinste erreichbare Periodizität.

Wie bei [70] wurden als erster Schritt (111) Si-Wafer mittels nasser thermischer Oxidation bei 900 °C für 20 Minuten oxidiert. Damit erhielt man eine etwa 20 nm dicke Siliziumdioxid-Deckschicht, die im Anschluss mit einer Fotolackmaske beschichtet wurde. Die Maske wurde im Anschluss belichtet und geätzt um ein lochstrukturierte Oxidschicht zu erhalten. Diese sollte als Diffusionsbarriere für die Gold-Atome dienen und damit die Ostwald-Reifung wegen der verminderten Au-Oberflächenmobilität verhindern. Die Vorstrukturierung des Fotolacks wurde von J. de Boor gemäß [146, 147] durchgeführt. Zunächst wurde auf das mit RCA1- und RCA2-gereinigte niedrig-dotierte Silizium-Substrat eine dünne Schicht Fotolack (Allresist AR-N4240, gemischt 1:4 mit Verdünner: Allresist AR 300-12) aufgebracht. Durch Schleuderbeschichtung erhielt man mittlere Lackstärken von etwa 100 nm bis 200 nm. Mit einem Zweistrahl-Lloyds-Interferometer [148] wurde der Lack anfangs mit einem Linienmuster belichtet, nach Drehung der Probe um 90° und folgender Zweitbelichtung mit demselben Linienmuster erzielte man das Netzmuster mit belichteten Stellen in quadratischer Anordnung. Als Lichtquelle diente ein frequenzverdoppelter Argon-Ionen-Laser ( $\lambda = 244$  nm, Ausgangsleistung 3 mW). Durch eine Linsengruppe wurde der Strahl um einen Faktor 400 aufgeweitet, so dass eine homogene Belichtung des Substrats von einigen Quadratzentimetern erreicht wurde. Das belichtete Substrat wurde nach einem zusätzlichen Heizschritt zur Verbesserung der Fotolackqualität, schließlich entwickelt (Allresist, AR 300-47) und der Ausgangszustand einer gegliederten Fotolacklochmaske gemäß der schematischen Darstellung in Abbildung 2.4.3 war erreicht.

Um Silizium-Nanodrähte epitaktisch auf ein Si-Substrat wachsen zu können, muss die Oxidschicht entfernt werden. Daher wird im nächsten Schritt das 20 nm

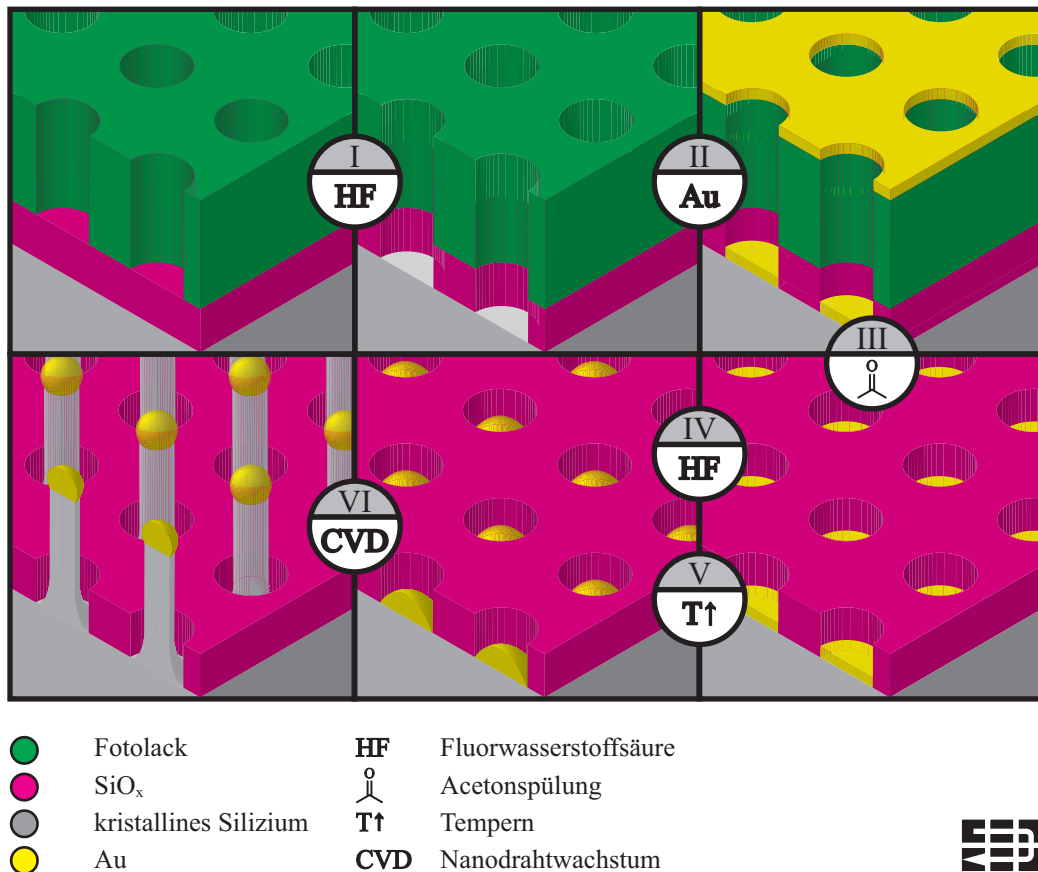


Abbildung 2.4.3. Schematische, isometrische Darstellung der Prozessierungsschritte im Uhrzeigersinn.

dicke Oxid mit 7 % HF Lösung für 40 s geätzt, so dass an den Stellen, an denen der Fotolack entwickelt war die Oxidschicht bis herunter zum Substrat entfernt wurde und diese Stellen schließlich wasserstoffterminiert zurückblieben. Je nach Prozessablauf wurde das strukturierte und geätzte Substrat umgehend entweder in das UHV-System geschleust oder in einen autonomen thermischen Verdampfer (Edwards, Auto 306 Turbo) zur Au-Elektronenstrahlverdampfung eingebaut. Im Unterschied zur Gold-Verdampferkammer des UHV-Systems erreicht die autonome Version nur Hochvakuum (nach etwa 3 h etwa  $10^{-7}$  mbar).

Es war das Ziel, einen Nanodraht in jeweils einem Loch zu züchten. Die Au-Schichtdicke richtete sich nach den Lochgrößen. Nimmt man an, dass das Gold-Volumen in den Löchern einem Zylinder entspricht, so korrespondiert dieses Volumen ungefähr mit dem späteren Volumen des Katalysators. Die Benetzung der Seitenwände während des Temperns soll vermieden werden. Die Legierung soll die Form einer Kugelkalotte aufweisen, die ausschließlich an das Substrat grenzt. Damit ergibt sich die maximale Füllhöhe (= Au-Schichtdicke) von 10 Prozent des Lochdurchmessers unter Annahme eines Kontaktwinkels der eutektischen Au-Si-Legierung mit dem Substrat von  $43^\circ$ . Nach Aufdampfen der Gold-Schicht wird die Probe erneut ausgeschleust, damit der Fotolack mit der darauf liegenden, überschüssigen Gold-Schicht abgelöst werden kann. Das Substrat mit den Gold-Zylindern

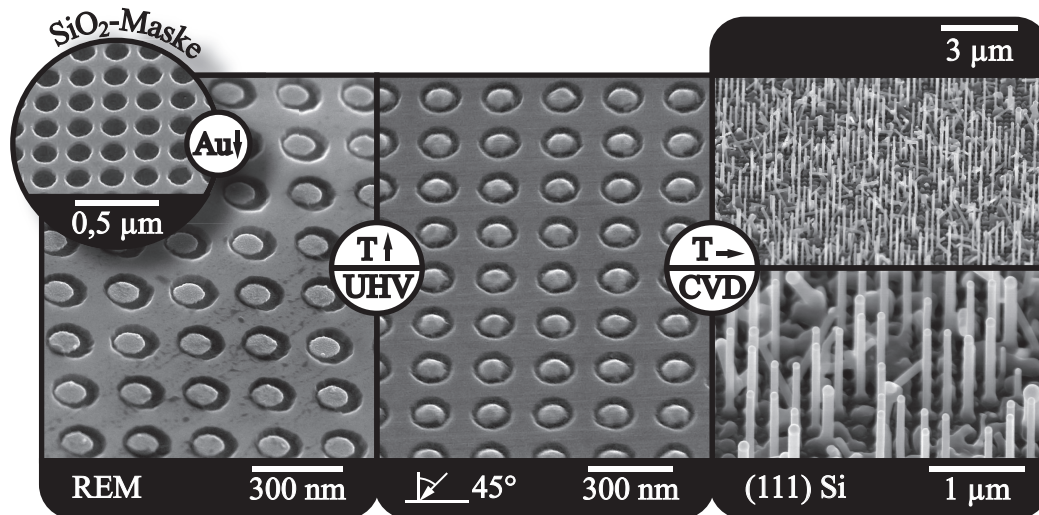


Abbildung 2.4.4. REM-Aufnahmen (alle  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen gekippt) der verschiedenen Prozessschritte gemacht mit JEOL JSM 66701F, (links) nach Au-Deposition und Fotolackentfernung, (Ausschnitt)  $\text{SiO}_2$ -Maske ohne Fotolack; (Mitte) Au-Katalysatoren nach Tempern bei  $490^\circ\text{C}$ , (rechts) CVD-Wachstum bei  $490^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute vertikaler Drähte bezogen auf die Anzahl der mit Au gefüllten Maskenlöcher war  $(25 \pm 13)\%$ .

in der Siliziumoxid-Maske wird ein weiteres mal kurz in eine 7 prozentige HF Lösung getaucht, damit eine Oxidschicht auf dem Gold, die eventuell während des Lackablöseprozesses an Luft entstand, entfernt wird. Die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure wird entsprechend kurz gehalten, damit die Siliziumoxidschicht nicht übermäßig abgetragen wird. Im Anschluss wird der Wafer in das UHV-System – diesmal zum eigentlichen Drahtwachstum – eingeschleust. Es wird zunächst der Wafer getempert, damit sich die Au-Zylinder in die Legierungskatalysatorentropfen umwandeln. Nach Beendigung des Anheizprozesses ist der letzte Schritt gemäß Abbildung 2.4.3 erreicht und das Drahtwachstum durch Hinzuschalten des Silizium-Präkursors initiiert.

In Abbildung 2.4.4 sind einige der eben beschriebenen Schritte in REM-Aufnahmen festgehalten. Um die Periodizität und Lochgröße einer Probe in einer REM-Aufnahme (Ausschnitt in Abbildung 2.4.4) festzuhalten, wurde von einem strukturierten und mit 7 % HF Lösung geätztem Substrat der Fotolack mit Aceton entfernt. Es ergab sich eine Periodizität von 250 nm und ein Lochdurchmesser von  $(135 \pm 5)$  nm.<sup>1</sup> Es ist hier festzuhalten dass der Fotolack nur für die REM-Aufnahme zur Bestimmung der charakteristischen Werte vor dem Abscheiden der Gold-Schicht entfernt wurde. Ein identisch bearbeitetes Substrat wurde für die linke Aufnahme in Abbildung 2.4.4 verwendet, nachdem im autonomen Au-

<sup>1</sup> Beide Werte bewegen sich wegen der LIL-spezifischen Lichtintensitätsverteilung in der gleichen Größenordnung. So lassen sich mit LIL gleichzeitig große Periodizitäten und kleine Lochdurchmesser – oder umgekehrt – nicht herstellen: so ist es schwer z. B. Löcher mit Durchmessern kleiner als  $1/3$  des Lochabstandes (Mitte zu Mitte) erzeugen. Da die Löcher in der Siliziumoxid-Maske isotrop (Lochdurchmesser am Übergang zum kristallinen Substrat  $<$  Lochdurchmesser zwischen Fotolack und Oxid) von Fluorwasserstoffsäure geätzt werden, werden sukzessive auch die Seitenwände der Löcher geätzt, bevor das kristalline Silizium-Substrat erreicht wird. Es ist daher darauf zu achten, dass die Probe nicht zu lange geätzt wird, da sonst die Locher verschmelzen und nur Oxidinseln zurück bleiben.

Elektronenstrahlverdampfer bei einem Prozessdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar 10 nm Gold abgeschieden wurden. Dieser Aufnahme ging eine Entfernung des Fotolacks und des überschüssigen Golds mittels einer Acetonreinigung und anschließender Spülung mit ultra-reinem Wasser voraus. Nach dem Einschleusen in das UHV-System wurde die Probe mit den gefüllten Poren bei  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  für 25 Minuten bei einem Basisdruck von  $8 \cdot 10^{-9}$  mbar getempert, damit sich die Au-Si-Katalysatorlegierungen bilden, die in der mittleren REM-Aufnahme in Abbildung 2.4.4 zu sehen sind. Bei gleichbleibender Temperatur wurde nach der Anheizphase Disilan bei einem Partialdruck von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar und einem Präkursorgemischfluss von 20 sccm für 60 Minuten zugeführt. Das Ziel aus jedem Katalysatormisch einen vertikalen Nanodraht zu wachsen, ist wie in Abbildung 2.4.4 (rechts) deutlich zu sehen, gescheitert, obgleich die Wachstumsparameter verwendet wurden, die wie in Abbildung 2.4.2 (rechts) noch zu einer fast 100 prozentigen Ausbeute geführt hatten. Man kann in der Aufnahme zwei verschiedenen Kategorien von Wachstum festmachen. Zum einen sind Silizium-Nanodrähte mit einem Durchmesser von  $(85 \pm 9)$  nm zu sehen und zum anderen kann man Stümpfe ausmachen, von denen kein merkliches Drahtwachstum ausging. Zur ersten Kategorie werden auch die Drähte gezählt, die beliebige Wachstumsorientierungen – geknickte Drähte u. a. entlang des Oxidfilms – generierten. Die Ausbeute vertikaler und ungeknickter Drähte der ersten Spezies ist  $(68 \pm 4) \%$ .  $(25 \pm 13) \%$  der ersten Kategorie machen Drähte aus, die nicht in den Halbraum hinein sondern auf dem Oxid entlang wachsen. Die Angabe der Abweichung bezieht sich auf die Variation der verschiedenen Drahtspezies auf der gesamten Probe. Es ist festzuhalten, dass teils bereits gewachsene Drähte von planaren Drähten an der Drahtbasis umwachsen wurden – der Übergang zu parasitärem Wachstum ist schwer festzumachen. Der restliche Anteil der ersten Gattung wird von geknickten Drähten gestellt. Die zweite Kategorie – die Si-Stümpfe – stellt hingegen den größten Anteil ( $\sim 74 \%$ ) gewachsener Si-Kristalle.

In Abbildung 2.4.5 sind die drei häufigsten Gruppen epitaktisch gewachsener Silizium-Kristalle in HRTEM-Aufnahmen mit der  $[0\bar{1}1]$  Zonenachse dargestellt. Zwei Ausschnitte (Basis und Katalysator-Draht Grenzfläche) eines ungeknickten, vertikalen Si-Nanodrahtes sind links in Abbildung 2.4.5 abgelichtet. Der Nanodraht ist homoepitaktisch auf das (111) Silizium-Substrat aufgewachsen; die schnelle Fourier-Transformation (engl.: Fast Fourier Transform, kurz: FFT) des Drahtbildes im Ausschnitt zeigt, dass der Draht darüber hinaus einkristallin ist. Vereinzelt sind in den vertikalen Drähten typische planare Gitterdefekte wie Zwillingsgrenzen eingebaut [14, 149] mit einer Defektdichte von weniger als 2 Defekten pro Mikrometer bezogen auf die Drahtlänge. Der Kontrast scheint an der Drahtbasis abgeschwächt zu sein; dies rührt von der umgebenden, etwa 20 nm dicken Siliziumoxid-Maske her. Im oberen Teil der Abbildung ist die Grenzfläche zwischen Nanodraht und Katalysator – zugleich die Drahtwachstumsfront – parallel zum (111) Substrat zu sehen.

Der Draht in der Mitte der Abbildung 2.4.5 wuchs zunächst wie der eben beschriebene Draht senkrecht zum Substrat in  $[111]$  Richtung. Nach etwa  $1,5 \mu\text{m}$  begann wie bei Madras et al. [142] beschrieben der Katalysator neben der ursprünglichen (111) Grenzflächenfacette die  $(\bar{1}11)$  Facette als neue Wachstumsfront auszubilden. Die Stelle (blau gepunkteter Kreis) an der der Tropfen die neue Grenzfacette ausbildete, hängt mutmaßlich mit der Zwillingsgrenze zusammen, da diese gleichzeitig die neue Wachstumsfront vorzugeben scheint. Schematisch

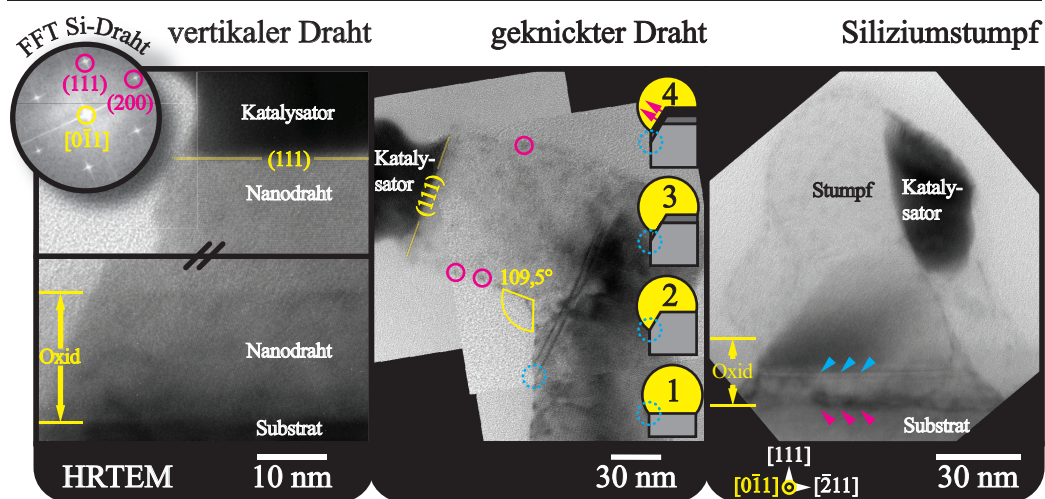


Abbildung 2.4.5. HRTEM-Aufnahmen (Zonenachse  $[0\bar{1}1]$ ) von Si-Nanodrähten gewachsen in  $\text{SiO}_2$ -Maske auf (111) Si-Substrat gemacht mit JEOL JEM 4010; (links) vertikaler, epitaktischer Nanodraht mit (111) Ebene als Wachstumsfront zwischen Draht und Katalysator; (Mitte) epitaktischer Nanodraht der im Wachstumsverlauf abknickt und eine andere (111) Ebene als neue Wachstumsfront wählt, schematische Verlaufsdarstellung des Abknickvorgangs in vier Schritten mit neuer Wachstumsrichtung (Pfeile), magentafarbene Kreise markieren amorphe Au-Si-Nanopartikel; (rechts) Si-Stumpf mit Katalysator an einer Seitenwand, magentafarbene Pfeile markieren Beugungskontrastvariation und potentielle Verunreinigung.

in Abbildung 2.4.5 ist der vorgeschlagene Abknickvorgang dargestellt, wobei die magentafarbenen Pfeile die neue Wachstumsrichtung vorgeben. Der Winkel zwischen alter und neuer Orientierung beträgt  $109^\circ$  (bzw.  $71^\circ$ ), entsprechend dem theoretischen Wert der zwischen  $\langle 111 \rangle$  Richtungen. Man kann also folgern, dass mindestens eine  $\{111\}$  Ebene immer die Grenzfläche zwischen Tropfen und Nanodraht bildete. Es ist festzuhalten, dass die Generierung einer Zwillingsgrenze weder eine notwendige noch eine hinreichende Bedingung für eine Änderung der Wachstumsrichtung ist [142]. Da aber ein neu auftretender Defekt Ausdruck sich verändernder Bedingungen ist, scheint es plausibel zu sein, dass das Erscheinen des Zwillings mit einem Orientierungswechsel einhergehen kann. Nicht geklärt ist, ob beide Ereignisse die gleiche Ursache haben oder, ob das eine Phänomen das andere nur begünstigt. In magentafarbenen Kreisen in Abbildung 2.4.5 sind typische amorphe Au-Si-Nanopartikel festgehalten, die die Drahtoberfläche dekorieren und somit für einen Beugungskontrast im HRTEM-Bild sorgen [121, 150].

Die dritte HRTEM-Aufnahme in Abbildung 2.4.5 stellt einen typischen Silizium-Stumpf in der Siliziumoxid-Maske dar. Typisch für diese Sorte der Silizium-Kristalle sind die fleckigen Kontrastunterschiede in der Grenzregion zwischen Substrat und dem beginnenden Sockelbereich (magentafarbene Pfeilspitzen). Üblich bei HRTEM-Aufnahmen von homoepitaktischen Übergängen sind gleichmäßige Kontrastabstufungen wie im Ausschnitt von Abbildung 2.4.2 zu sehen ist. Bekannt ist, dass es zu einer homogenen Abdunklung im Bereich des Substrats durch einen Dickenkontrast kommen kann; dies ist der Fall beim epitaktisch aufgewachsenen Draht (links unten in der Abbildung 2.4.5). Auch kann nicht die den Draht um-

gebende Oxidmaske der Grund für die Beugungskontrastvariation sein, da diese Schicht eher eine homogene Abdunkelung zur Folge hätte; die ist ebenfalls bei der HRTEM-Aufnahme des vertikalen Drahtes in Abbildung 2.4.5 zutage getreten. In dieser Region (magentafarbene Pfeile) mit den Beugungskontrastunterschieden ist außerdem keine Netzebenenabbildung im HRTEM-Modus möglich. Die Gesamtheit der Indizien lässt den Schluss zu, dass dieser Sockelbereich nicht ausschließlich aus kristallinem Silizium in der Diamantstruktur besteht. So erlaubt der Prozessablauf mehrere Ursachen für nicht homoepitaktisches Wachstum von reinem Silizium; für den Kontrastunterschied in der HRTEM-Aufnahme können Siliziumoxid- oder Siliziumcarbid-Verbindungen tonangebend sein. Die Oxidverbindungen können zweierlei Ursache haben. Denkbar ist eine ungenügende Entfernung der Siliziumoxid-Schicht an den designierten Lochstellen. Demnach kann vereinzelt eine dünne Oxidschicht zurückgeblieben sein, bevor Gold in die Maske abgeschieden wurde. Es muss jedoch nicht zwangsläufig ungenügendes Ätzen der Grund für das Erscheinen von Oxidarealen an den vorgeblich oxidfreien Silizium-Flächen am Boden der Maske sein. Es ist es für homoepitaktisches Silizium-Drahtwachstum essentiell, dass der Katalysator auf das Substrat aufgebracht wird, bevor sich erneut das native Oxid zu bilden beginnt. Da die ätzbedingte Wasserstoffterminierung von Silizium an Luft oder niedrigem Vakuum nur begrenzt stabil ist und die verwendete Elektronenstrahlverdampferkammer weder über eine Ladeschleuse noch über einen Basisdruck im UHV-Bereich verfügt, ist eine partielle Re-Oxidierung von nicht wasserstoffterminierten Stellen während des Pumpvorgangs denkbar. Eine wie auch immer geartete partielle Oxidschicht – basiere sie nun in ungenügendem Ätzen oder erneuter Oxidation – lässt kein epitaktisches Wachsen von Silizium-Kristallen ohne das Auftreten von Defekten zu [151]. Ist die Grenzfläche zwischen Katalysator und Substrat während eines der Prozessschritte kontaminiert worden, steuert dies zu einer Varianz in der Nukleationszeit beim Drahtwachstum bei.

Eine weitere potentielle Kontaminationsursache und Grund für nicht homoepitaktisches Wachstum liegt in der Verwendung von Fotolack. Dessen Präsenz stellt eine unabdingbare Kohlenstoffverunreinigung der Probe dar, die nur durch gründliches Reinigen nach der Gold-Deposition gesenkt werden kann. Ist die Säuberung unvollständig, können kohlenstoffhaltige Rückstände im flüssigen Au-Si-Gemisch aufgenommen und als Siliziumcarbid an der Katalysatorgrenze auf das Substrat abgeschieden werden. Eine Lackentfernung mittels  $O_2$ -Plasmaveraschung ist nicht möglich, da sonst die Probe erneut oxidiert würde. Daher bleibt nur nasschemisches Auflösen mit organischen Lösungsmitteln und anschließender Reinstwasserspülung. Das Erscheinen von Stapelfehlern und Versetzungen (blaue Pfeile) oberhalb der Region mit den Beugungskontrastunterschieden (magentafarbene Pfeile) ist ein weiteres Indiz für nicht homoepitaktisches Wachstum. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das unwillkürliche Streben des Katalysators, eine planare Lage Silizium auf dem mutmaßlichen, ungleichmäßigen Kompositmaterial abzuschneiden. Dies kann erst nach dem Einbau mehrerer Defekte bewerkstelligt werden. Wie in Abbildung 2.4.5 ersichtlich, nimmt die Defektdichte ab einer Kristallhöhe von etwa 25 nm merklich ab und von da an beginnt der Stumpf scheinbar einkristallin weiter zu wachsen.

Man kann festhalten, dass die Unregelmäßigkeit der Kristallzüchtung bzgl. der Form auf erhebliche Störungen während des Wachstums schließen lässt; Ausdruck dieser Irregularität ist u. a. die geringe Drahtlänge des Stumpfes von etwa 150 nm.



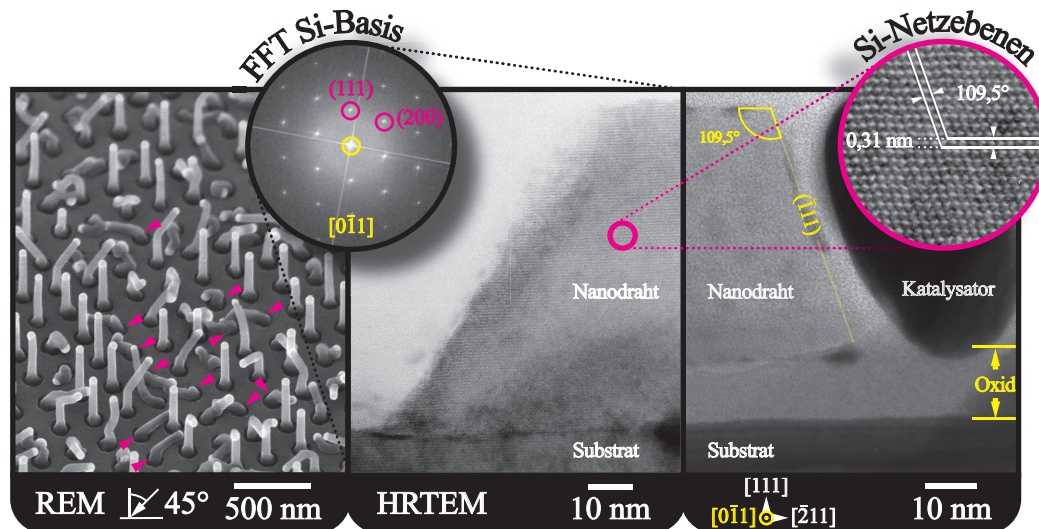


Abbildung 2.4.6. REM- und HRTEM-Aufnahmen von Nanodrähten mit Monosilan als Präkursor und Au aus der UHV-Anlage gemacht mit JEOL JSM 66701F und JEOL JEM 4010; (links) REM-Aufnahme mit einer Ausbeute vertikaler Drähte von  $(38 \pm 8) \%$ , kurze Si-Stümpfe tauchen nur vereinzelt auf, magentafarbene Pfeile markieren planare Drähte; (Mitte) HRTEM-Aufnahme (Zonenachse  $[0\bar{1}1]$ ) von Sockel eines abgeknickten, planar auf dem Oxid gewachsenen Drahtes, der homoepitaktisch aufgewachsen wurde; (Ausschnitt, links) FFT von Drahtbasis und Substrat bestätigt Einkristallinität; (rechts) Ende des planaren Drahtes mit (111) Ebene als Wachstumsfront; (runder Ausschnitt) Hochauflösungsaufnahme der Netzebenen des planaren Drahtes spricht für Einkristallinität.

Da der Tropfen im Vergleich zu den initialen Drahtabmessungen klein zu sein scheint, ist es möglich, dass das Katalysatormisch im Verlauf des Prozesses Gold an andere Katalysatoren durch Oberflächendiffusion abgegeben hat. In der rechten REM-Aufnahme von Abbildung 2.4.4 sind deutlich Drähte mit vergrößerten Durchmessern zu erkennen, was die These der Ostwald-Reifung von Gold unterstützt. Vermutlich wurde die Ostwald-Reifung durch die Verwendung von Disilan unterstützt, da ein Silizium-Film aufgrund der geringen Zersetzungsenergie von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  während des CVD-Prozesses entstand [152]. Auf diesem Film migrierte Gold und vereinigte sich zu größeren Tropfen; hierzu wird auf einen Befund in Abbildung A.2 im Anhang dieser Arbeit verwiesen<sup>2</sup>. Um dieses parasitäre Filmwachstum zu umgehen, empfiehlt es sich, Monosilan zu verwenden und die Wachstumstemperatur ( $T < 490 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für eine geringere Oberflächenmobilität der Au-Atome zu senken. Man muss sich im Klaren sein, dass das Senken der Wachstumstemperatur die Ausbeute vertikaler Drähte vermutlich vermindern wird. Eine weitere Stellschraube für eine höhere Ausbeute an vertikalen Drähten ist die Au-Verdampfung in der reinen UHV-Umgebung, um damit die Wahrscheinlichkeit einer Re-Oxidierung wegen des unzulänglichen Pumpvermögens im HV-System zu verringern.

In den REM- und TEM-Aufnahmen aus Abbildung 2.4.6 sind Nanodrähte abgelichtet, die unter den eben genannten veränderten Bedingungen gewachsen

<sup>2</sup> Auch bei der Veröffentlichung von Schmid et al. [63] scheint parasitäres Schichtwachstum (entstanden bei Hochtemperaturprozessen) die Ursache für die Oberflächendiffusion des Katalysators gewesen zu sein.

wurden. Auf einem (111) Si-Substrat mit einer 20 nm dicken Siliziumoxid-Maske wurden in der UHV-Au-Elektronenstrahlverdampferkammer 10 nm Gold bei einem Prozessdruck von  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar abgeschieden. Anschließend wurde die Probe ausgeschleust, der Fotolack mit dem darauf liegendem Gold mit einem Acetonbad abgelöst, mit Reinstwasser gespült und vor dem erneuten Einschleusen ins UHV-System wurde das gereinigte Substrat für 3 Sekunden in eine 5 % HF Lösung gegeben. Der Basisdruck der CVD-Kammer betrug  $9 \cdot 10^{-10}$  mbar (bei RT). Die Probe wurde zu Beginn für 15 Minuten bei einer Temperatur von 515 °C und einem Druck von  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar getempert; anschließend wurden die Wachstumsbedingungen mit  $T = 460$  °C,  $p_{SiH_4} = 0,70$  mbar bei einem Fluss des Präkursorgemisches von 25 sccm für eine Dauer von 25 Minuten eingestellt. Mit jenem Wachstumsdruck wurde die höchste Ausbeute an vertikalen Drähten bei Schmid et al. [63] erreicht. In der REM-Aufnahme in Abbildung 2.4.6 ist zu erkennen, dass aus nahezu jedem Maskenloch ein Draht (planar, vertikal oder geknickt) mit einer Länge von  $(505 \pm 64)$  nm und einem annähernd konstanten Durchmesser von  $(62 \pm 4)$  nm wuchs. Silizium-Stümpfe wie noch in Abbildung 2.4.4 zu sehen, tauchen dagegen nun nicht mehr auf. Die Steigerung der Gesamtdrahtausbeute kann auf den Wechsel zur Gold-Deposition in der UHV-Anlage und einer Hinauszögerung eines Verlusts der Wasserstoffterminierung zurückgeführt werden. Der Grund weshalb die Durchmesser der Drähte im geringeren Maße variieren hängt mit dem Wechsel zu Monosilan und einer niedrigeren Wachstumstemperatur zusammen. Die Ausbeute vertikaler ungeknickter Drähte in einem Bereich von 350 nm vom Substrat ab gesehen beträgt  $(40 \pm 8)$  %. In den Halbraum geknickte Drähte machen  $(9 \pm 5)$  %, auf dem Oxid entlang gewachsene Drähte  $(50 \pm 10)$  % aus. Die Morphologie der ersten beiden Drahtgruppen (gerade oder geknickt) entsprechen den Befunden in Abbildung 2.4.5. Diese Drähte setzten deren Wachstum auch nach einem Abknicken in eine der vier möglichen  $\langle 111 \rangle$  Richtung fort. Daher erfüllen die sowohl die geknickten als auch die ungeknickten Drähte das erweiterte Nebol'sin-Kriterium aus Abschnitt 1.3.2 für frei gewachsene Drähte, da bei Gold als Katalysator Si-Drähte mit  $\langle 111 \rangle$  Orientierungen stabiles Drahtwachstum aufwiesen.

Im Unterschied zu den Si-Stümpfen besitzen die planaren Drähte die gleiche Kristallinität der vertikalen bzw. geknickten Drähte; in Abbildung 2.4.6 geht eine geringe Drahtdefektdichte einher mit der Homoepitaxie zwischen dem Draht und dem Substrat. Die FFT-Berechnung im Ausschnitt dieser Abbildung wurde einem Bereich gemacht, der das Substrat und den Sockel einschließt und die Einkristallinität bestätigt. Auch die Wachstumsfont zwischen Katalysator und Draht blieb eine  $\{111\}$  Ebene wie in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 2.4.6 zu sehen ist. Es ist anzumerken, dass sich der Katalysator in diesem Bild vermutlich während der Probenpräparation zum Herstellen des TEM-Querschnitts vom Draht gelöst hat (was wiederum das Ermitteln der Ebene erleichterte).

Die Ausbeute an vertikalen Drähten stieg im Vergleich zu den Versuchen vor dem Wechsel der Au-Depositionsmethode an; hätte aber vermutlich höher ausfallen können, wäre die Wachstumstemperatur nicht zur Vermeidung von Au-Diffusion gesenkt worden. Die planaren Drähte machen nun den größten Anteil des Drahtwachstums aus. Sie weisen üblicherweise keine erkennbare Wachstumsrichtung auf und knicken auf dem Substrat verbleibend nach etwa 50 nm bis 300 nm in eine andere Richtung ab. Der Grund für das Auftreten von planarem Drahtwachstum ist in



der Gegenwart der Siliziumoxid-Maske zu sehen. Sie ist notwendig, um die scharfe Durchmesser-Verteilung zu gewährleisten, begünstigt aber gleichzeitig das Wachstum flacher Drähte. Das herkömmliche vertikale Drahtwachstum wie generiert Kristalle, die im Vergleich zu Volumenmaterialien ein ungünstigeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen. Diese Schaffung neuer Oberfläche drückt sich wie in Abschnitt 1.3.3 beschrieben durch ein erhöhtes chemisches Potential des Drahtes aus. Ein planarer, am Oxid entlang gewachsener Draht hingegen senkt durch den Kontakt einer Seitenfläche mit einem amorphen Material sein chemisches Potential im Vergleich zur Exponierung aller Seitenflächen zum Vakuum bzw. zur Gasphase (s. vorheriger Abschnitt 2.4.1).

Der VLS-Wachstumsmechanismus hingegen scheint nicht verändert worden zu sein, was sich u. a. in der Katalysator-Draht-Grenzfläche des {111} Typs widerspiegelt [153, 154]. Man kann daher annehmen, dass ein planarer Draht weiterhin stufenweise in eine  $\langle 111 \rangle$  Richtung durch das Abscheiden von nicht deckungsgleichen {111} Silizium-Ebenen wächst, aber makroskopisch eine beliebige Orientierung einschlägt.

### 2.4.3. Fazit des Wachstums mit Gold

Möchte man eine möglichst hohe Ausbeute an freistehenden, vertikalen und ungeknickten Drähten erreichen, scheint eine Siliziumoxid-Schicht wegen der Förderung planarem Wachstum hinderlich zu sein, obwohl Kayes et al. [70] eine nahezu perfekte Bilanz an senkrechten Drähten mit einer ähnlichen Methode erreichten. Der Grund hierfür ist u. a. auch in den völlig verschiedenen Abmessungen der Maske, deren Löchern ( $\varnothing > 1 \mu\text{m}$ ) und den gewachsenen dickeren Drähten zu suchen. Ob ein Wechsel zu einer andern Deckschicht wie Siliziumnitrid einen besseren Kompromiss aus Diffusionsbarriere und Vermeidung planaren Wachstums darstellt, wird der Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen sein. Dennoch bleibt festzuhalten, dass eine nahezu 100 prozentige Ausbeute vertikaler Drähte – wie dies noch beim Wachstum ohne Maske gemäß Abbildung 2.4.2 allein durch Optimierung der Wachstumsparameter möglich war – nicht erreichbar scheint, da die Gegenwart der amorphen Siliziumoxid-Schicht die Randbedingungen des Wachstums erheblich beeinflusst. Prinzipiell könnte gelenktes Drahtwachstum in Mikrometerlangen Poren zu dem gewünschten Resultat uniformer und vertikaler Drähte führen [99, 145]. Dies wurde bereits mit AAO-Membranen auf verschiedenen Silizium-Substraten gezeigt, doch bleibt diese Methode wegen unzureichender Reproduzierbarkeit und Regelmäßigkeit problembehaftet.

Sowohl das Wachstum mit Kolloiden als auch in gegliederten Masken mit Gold als Katalysator lieferte Nanodrähte mit scharfen Durchmesser-Verteilungen. Aus nahezu jedem Au-Kolloid bzw. Maskenloch, in das Gold abgeschieden wurde, wuchs ein Nanodraht. Dies ist Ausdruck der chemischen Gutmütigkeit von Gold, so dass ein gewisser Grad an Kontaminationen zwar das Wachstum beeinflussen, jedoch nicht völlig unterbinden konnte.

Unglücklicherweise stellt diese chemische Stabilität von Gold auch den bedeutendsten Hinderungsgrund für den Einsatz von Silizium-Nanodrähten mit Gold als Katalysator in der Elektronikindustrie dar. Man weiß, dass Gold während des Wachstumsprozesses gewachsene Nanodrähte dekoriert bzw. kontaminiert [155, 156, 157]. Diese Kontaminationen können auf die dem Wachstum folgen-

den Prozessierungsapparaturen übergehen. Selbst mit Aqua Regia oder anderen Gold-Ätzlösungen ist es äußerst schwer die Verunreinigung wieder zu entfernen. Das alleine wäre nicht weiter von großer Bedeutung, würde Gold nicht in Silizium ein effizientes Rekombinationszentrum von elektrischen Ladungsträgern darstellen, was durch die Lage der Ionisationsenergien der Verunreinigungen in der Silizium-Bandlücke ausgedrückt wird. Daher ist es von Nöten das Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit anderen Katalysatoren in Betracht zu ziehen, da es absehbar ist, dass mit Gold gewachsene Drähte auch weiterhin nicht für elektronische Bauelemente großtechnisch eingesetzt werden. Es sollte angemerkt werden, dass dies nur für einen eventuellen Si-Drahteinsatz in der Nanoelektronik der Fall ist. Bei photovoltaischen Si-Nanodrahtkonzepten wirken sich mögliche Goldkontaminationen nicht zwangsläufig negativ aus, obwohl die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Draht auf einige Mikrometer verringert wird. Da der Durchmesser radialer Nanodrahtheterostrukturen etwa die gleichen Dimensionen wie die Ladungsträgerdiffusionslänge für eine maximale Sammlungseffizienz haben sollte wirken sich die Verunreinigungen diesbezüglich sogar eher vorteilhaft aus [158].

## 2.5. Klassifizierung der alternativen Katalysatormaterialien

Neben Gold als Katalysator gibt es zusätzliche Materialien, die Silizium-Nanodrahtwachstum hervorrufen, die in diesem und den beiden darauf folgenden Abschnitten untersucht werden. Zunächst soll motiviert werden, weshalb ein Wechsel zu anderen Metallen in Bezug auf eine mögliche Anwendung der Drähte für elektronische Schaltelemente notwendig ist; es wird hierzu ein Überblick der verschiedenen Elemente entsprechend ihrem binärem Verhalten mit Silizium gegeben. Im anschließenden Abschnitten wird im Rahmen dieser Arbeit besonders auf das Silizium-Nanodrahtwachstum mit zwei verschiedenen Typen von Katalysatoren eingegangen: Silber und Palladium. Zunächst wird das Wachstum ultra-dünner Drähte mit Silber als Katalysator beschrieben, das unter Umständen kompatibel zu den Erfordernissen der Elektronikproduktionsstandards ist. Danach wird die Züchtung von Silizium-Nanodrähten mit nass-chemisch synthetisierten Palladium-Nanopartikeln als Katalysatoren beleuchtet; es wird in diesem Zusammenhang auf die besondere Phase des Katalysators nach Beendigung des Wachstums eingegangen.

Es wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um weitere Katalysatormaterialien neben Gold für das Drahtwachstum zu identifizieren, da Gold mit den heutigen komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter-Standards für inkompatibel gehalten wird. Metallverunreinigungen in Silizium beeinflussen im Allgemeinen die Lebensdauer der Ladungsträger; Kontaminationen treten dabei als Rekombinationszentren im Halbleiter in Erscheinung. Die maximale Rekombinationsrate – hervorgerufen durch eine bestimmte Metallverunreinigung – wird maßgeblich von deren energetischen Positionierung innerhalb der Silizium-Bandlücke gesteuert. Genauer gesagt hängt die Rekombinationsrate explizit von der Energiedifferenz zwischen Bandmitte und der betreffenden Verunreinigung ab; je näher das Verunreinigungsniveau der Bandmitte Siliziums ist, desto effektiver wirkt die Kontamination als Elektron-Loch-Rekombinationszentrum. Nimmt man idealisierend

									Al <sup>e</sup>	Si	P
Ti	V	Cr	Mn	Fe <sup>e</sup>	Co	Ni <sup>e</sup>	Cu <sup>e</sup>	Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd <sup>e</sup>	Ag <sup>e</sup>	Cd	In	Sn	Sb
Hf	Ta	W	Re	Os <sup>e</sup>	Ir	Pt <sup>e</sup>	Au <sup>e</sup>	Hg	Tl	Pb	Bi






 **Typ A**, hohe Si-Löslichkeit, kein Silizid  
 **Typ B**, kaum Si-Löslichkeit, kein Silizid  
 **Typ C**, Metall bildet mit Si Silizid  
 **VSS** Wachstum berichtet  
 **VLS** Wachstum berichtet  
<sup>e</sup> epitaktisches Wachstum berichtet

Abbildung 2.5.1. Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. Verschieden markiert sind die möglichen Katalysatorelemente. Typ A: eutektisches Phasendiagramm wird von einem einzigen Eutektikum bei > 10 at.% Si-Gehalt gekennzeichnet; kein Metall-Silizid vorhanden. Typ B: eutektisches Phasendiagramm wird von einem einzigen Eutektikum bei < 1 at.% Si gekennzeichnet; kein Metall-Silizid vorhanden. Typ C: bildet Silizide; Eutektika bei Temperaturen über 800 °C. Gesondert sind die berichteten Wachstumsmodii VSS und VLS gekennzeichnet.

gleiche Elektronen- und Lochquerschnitte an, so dass  $\sigma_n = \sigma_h = \sigma_i$ , dann ist die Rekombinationsrate  $U$  durch folgenden Ausdruck gegeben [159]:

$$U = \sigma_i \cdot v_{th} \cdot N_{St} \frac{X_p X_n - X_i^2}{X_n + X_p + 2X_i \cosh\left(\frac{E_{St} - E_i}{k_B T}\right)} \quad (2.5.1)$$

mit der Störstellendichte  $N_{St}$  und dem Störstellenenergieniveau  $E_{St}$ . Weitere Parameter sind die intrinsische Ladungsträgerdichte  $X_i$ , Elektronen- und Löcherkonzentration  $X_n$  bzw.  $X_p$ , thermische Geschwindigkeit  $v_{th}$  der Ladungsträger, die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$ . Es ist ersichtlich, dass die Rekombinationsrate sehr von der Energiedifferenz zwischen der Störstelle und der Bandmitte  $E_i$  beeinflusst wird. Die Rekombinationsrate wird am größten für Störstellen nahe der Bandmitte. Katalysatormetalle, die Defektzentren nahe der Bandmitte schaffen – sogenannte tiefe Störstellen – sollte man demnach möglichst nicht für das Drahtwachstum einsetzen, da das Metall bedingt durch den Drahtwachstumsprozess in das Silizium-Gitter eingebaut werden kann. Gold generiert eine solche tiefe Störstelle in Silizium, was dessen Einsatz als Katalysator neben der Tatsache, dass dieses Metall kaum entfernt werden kann, für großtechnische Anwendungen äußerst unattraktiv macht.

Es wurden bereits eine Vielzahl verschiedener Katalysatormaterialien zum Nanodrahtwachstum eingesetzt, um einen Ersatz für Gold zu finden. Neben Gold lauten die Metalle, mit denen Drahtwachstum berichtet wurde: Ag, Al, Bi, Co, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, In, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Ru, Sn, Te, Ti und Zn<sup>3</sup>. Neben Katalysatoren, die aus einem einzigen Metall bestehen, existiert die Möglichkeit auch mit Legierungsgemischen wie AlAu<sub>2</sub> Drähte zu wachsen [190]. Man sieht, dass die Anzahl an möglichen Katalysatoren recht groß ist. Obgleich sich die

<sup>3</sup> Ag [6, 9, 10, 14, 8, 83, 160, 161], Al [10, 51, 66, 67, 162, 163, 164, 165], Bi [106, 166], Cd [14], Co [111], Cu [6, 9, 10, 14, 8, 70, 83, 157, 167, 168, 169, 170], Dy [171], Fe [100, 113, 115, 116, 117, 171, 172, 173, 174, 175], Ga [10, 58, 59, 60, 64, 65, 67, 69, 176], Gd [14], In [10, 64, 66, 68, 166], Mg [14], Mn [111], Ni [6, 9, 10, 14, 82, 83, 8, 111, 118, 177, 178, 179, 180], Os [14], Pb [166], Pd [6, 9, 10, 14, 82, 91, 181], Pr [182], Pt [6, 10, 8, 50, 81, 82, 83, 183], Ru [182], Sn [184], Te [166], Ti [185, 186, 187] und Zn [10, 166, 188, 189]

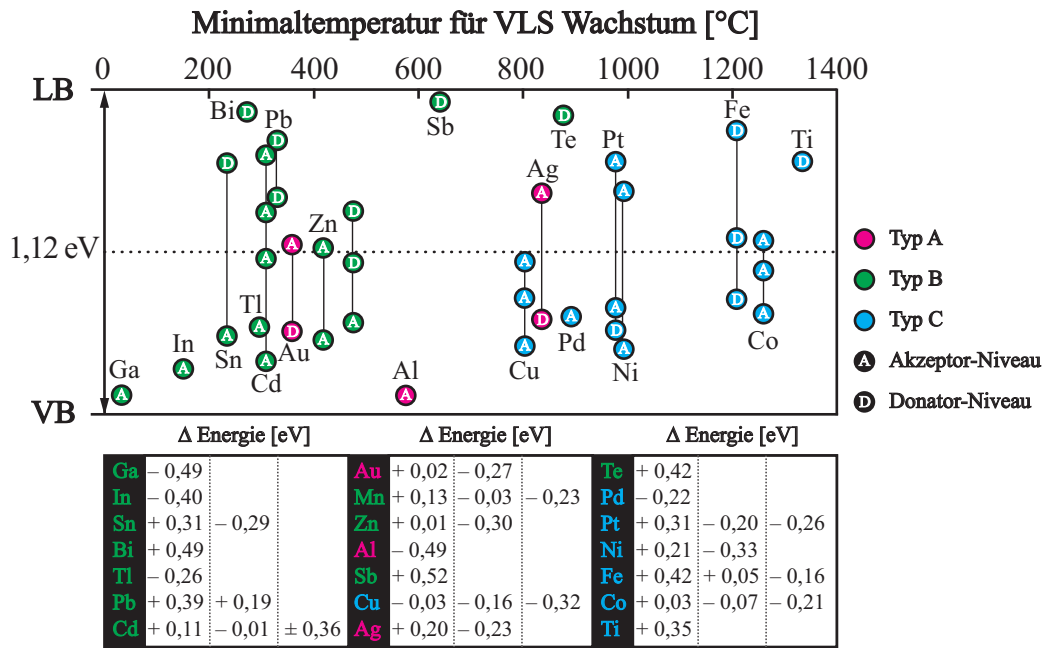


Abbildung 2.5.2. Darstellung der Störstellen- bzw. Dotierungsniveaus verschiedener Katalysatorverunreinigungen in Si [159] aufgetragen nach deren jeweiligen geringsten VLS-Wachstumstemperatur (bezogen auf die Eutektika der Volumenmaterialien). Tabellarisch aufgeführt sind die Verunreinigungsniveaus bzgl. der Si-Bandmitte unter der Annahme der Si-Bandlücke von 1,12 eV. Abkürzungen für Leitungs- und Valenzband: LB und VB.

Qualitäten der mit den verschiedenen Elementen gewachsenen Drähte und die Wachstumsbedingungen teils erheblich unterscheiden, findet man auch Ähnlichkeiten im Wachstumsverhalten unter den Metallen. Um die Ähnlichkeiten und Unterschiede herauszuarbeiten, empfiehlt es sich, die Katalysatoren bezüglich deren Mischungsverhalten mit Silizium, also dem Metall-Silizium-Phasendiagramm zu untersuchen. Es wird hierzu die Klassifizierung der Elemente in drei Kategorien vorgenommen [13, 9]. Typ A, Typ B und Typ C sind in Abbildung 2.5.1 dargestellt.

**Typ A** Katalysatoren weisen Ähnlichkeiten mit Gold auf. Deren Phasendiagramme werden von einem Eutektikum dominiert, welches sich bei einer Silizium-Konzentration von mehr als 10 at.% befindet. Ein weiteres Charakteristikum ist das völlige Fehlen von Silizidphasen im Phasendiagramm. Die Metalle diesen Typs sind Aluminium, Gold und Silber.

**Typ B** Elemente mischen sich mit Silizium nur wenig. Die binären Phasendiagramme besitzen ebenfalls ein einziges Eutektikum, nur dass sich dieses im Gegensatz zu den Typ A Metallen bei erheblich geringeren Silizium-Konzentrationen befindet. Üblich sind Si-Gehalte von unter 1 at.%. Auch Typ B Elemente weisen keine festen Silizide auf. Im Periodensystem befinden sich diese Elemente rechts von Typ A v. a. in den Hauptgruppen und für das Wachstum werden häufig Indium, Gallium oder Zink verwendet.

Schließlich zeichnen sich **Typ C** Metalle durch deren Silizidphasen aus. Die Metall-Silizium-Phasendiagramme enthalten eine oder mehrere Silizidphasen. Hin-

zu kommt, dass in diesen Phasendiagrammen die niedrigsten Eutektika bei Temperaturen über 800 °C liegen und typische Vertreter sind Kupfer, Platin oder Titan.

Es wurden eine Vielzahl von Au-Ersatzmaterialien für Drahtwachstum vorgeschlagen und ausprobiert, doch verringert sich die Zahl an Katalysatoren drastisch, berücksichtigt man die Randbedingungen für einen Einsatz in zukünftigen elektronischen Bauteilen. Die Drähte sollten direkt auf dem späteren Bauteil gewachsen werden können, denn dadurch entfallen arbeitsintensive Positionierungsschritte frei gewachsener Nanodrähte. Ein intrinsischer Vorteil von epitaktisch auf dem Substrat gezüchteten Silizium-Nanodrähten ist der bereits vorhandene, gute elektrische Kontakt mit dem Wafer. CMOS Produktionsstandards umfassen nicht nur Kontaminationskriterien sondern auch Temperaturspezifikationen. Abhängig vom Prozessierungsschritt in der sogenannten Back-End-Of-Line Bauelementherstellung sollte die Substrattemperatur 500 °C nicht überschreiten. Letzteres Kriterium favorisiert gemäß Abbildung 2.5.2 ausschließlich Typ B Elemente als Ersatzkatalysatoren zu Gold für das VLS-Wachstum von Nanodrähten. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Qualität der gezüchteten Drähte unzulänglich ist. Hinzu kommt, dass es sich als äußerst anspruchsvoll erweist, die Nanodrähte epitaktisch auf das Substrat aufzuwachsen. Vorgeschlagene Bauelementlösungen [191] benötigen gerade und einkristalline Nanodrähte, die z. B. mit Gallium oder Indium nicht gewachsen werden konnten, wie das im ersten Kapitel über das erweiterte Nebol'sin-Kriterium im Abschnitt 1.3.2 gezeigt wurde.

Mögliche Kandidaten als Au-Alternativen des Typs A oder C wachsen demnach nicht Silizium-Nanodrähte im VLS- sondern im VSS-Modus unterhalb des jeweiligen Metall-Silizium-Eutektikums. Eine gewisse Silizium-Löslichkeit in der festen Phase scheint Voraussetzung für VSS-Drahtwachstum zu sein. Typ C Metalle besitzen per definitionem mit Silizium diverse Verbindungen in Form von Siliziden. Diese festen Silizidverbindungen ersetzen im VSS-Wachstumsmodus die flüssigen Legierungsgemische der VLS-Methode. Meist handelt es sich bei den Katalysatoren um stöchiometrische Metall-Silizium-Verbindungen wie z. B.  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{PtSi}$  oder  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Ist der Katalysator während des Wachstums mit Si-Atomen übersättigt, können diese schnell durch das Silizid hindurch diffundieren, da die momentane Zusammensetzung vom stöchiometrischen Verhältnis abweicht. Drahtwachstum mit Siliziden steht bei den beiden Typ A Au-Alternativen nicht zur Verfügung. Silber und Aluminium besitzen eine feste  $\alpha$ -Phase in der Silizium lösbar ist. Bis zu 1,7 at.% Si können in festem Al eingebaut werden und bei Ag sind es noch bis 0,9 at.% Si. Um jedoch tatsächlich Drähte wachsen zu können, müssen die Katalysatoren weiterhin wie bei VLS mit Silizium übersättigt sein; Si-Atome diffundieren durch den Katalysator hindurch und werden an der Grenzfläche zum Silizium-Kristall abgeschieden. Bezieht man nun die elektronische Aktivität der Metallatome gemäß Abbildung 2.5.2 – nachdem sie in Silizium als Defekte während des Wachstumsprozesses eingebaut wurden – mit in die Betrachtung ein, so erzeugen Cu, Co und Fe wie Au potentiell tiefe Störstellen; von Ti, Ni, Pt, Pd und Ag erwartet man, dass sie sich eher neutral verhalten und Al als Verunreinigung kann p-dotierend wirken.

In den folgenden beiden Abschnitten wird auf das VSS-Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit jeweils einem Repräsentanten der beiden in Frage kommenden Kategorien für Au-Alternativkatalysatoren eingegangen. Es wird als Typ A Katalysator Silber und als Typ C Katalysator Palladium behandelt.

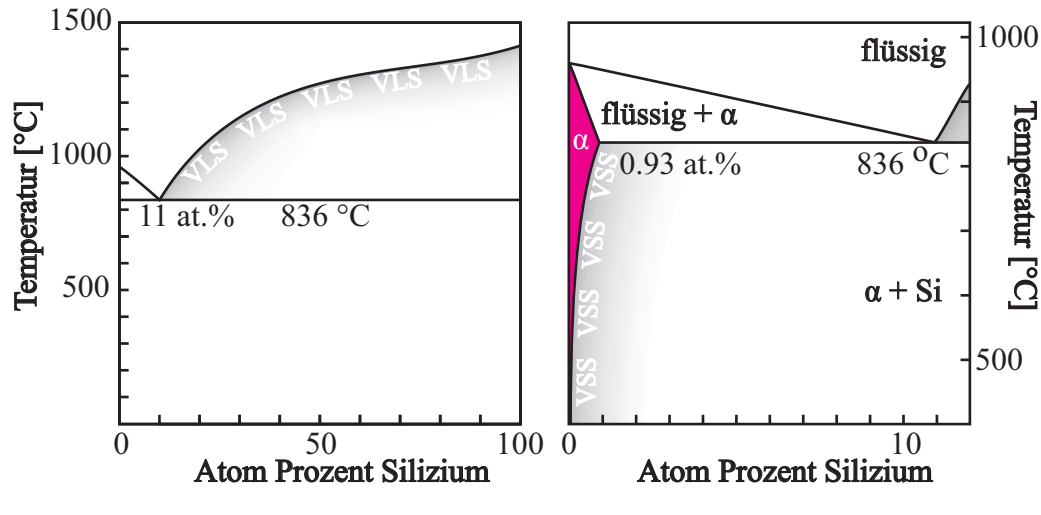


Abbildung 2.6.1. Schematische Darstellungen des Ag-Si-Phasendiagramms. (links) Darstellung nach Olesinski et al. [26]; (rechts) reevaluierte Version der silberreichen Seite nach L. Weber mit der  $\alpha$ -Phase [35].

## 2.6. Nanodrahtwachstum mittels Silber

In diesem Abschnitt werden Züchtungsexperimente mit Silber als Katalysator mit Wachstumstemperaturen unterhalb des Eutektikums vorgestellt. Zunächst soll begründet werden, dass neben bekannten VLS-Experimenten auch VSS-Wachstum mit Silber möglich sein sollte. Nachfolgend werden Züchtungsversuche von ultra-dünnen Nanodrähten, die auf verschiedenen Substraten epitaktisch gezüchtet wurden, dargestellt. Da die Metallentfernung nach dem Drahtwachstum für eine spätere Anwendung essenziell ist, soll im Anschluss die Reinigung der Probe vom Katalysatormaterial gezeigt werden. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit der Untersuchung der Nanodraht Morphologie.

### 2.6.1. Das Silber-Silizium-System

Silber stellt den Typ A Katalysator dar, dem bisher am wenigsten Beachtung zur Nanodrahtsynthese geschenkt wurde, obwohl sich die Rekombinationszentren erheblich weniger in der Silizium-Bandlücke bemerkbar machen sollten, als die von Gold generierten. Vergleicht man die elektrisch aktiven Störstellen in Silizium, so ergeben sich Lebensdauern von Minoritätsladungsträgern um 20 ns bei Goldkontamination und etwa zwei Größenordnungen längere Lebensdauern bei Silberverunreinigung<sup>4</sup> [192, 193]. Das Ag-Si-System besitzt die höchste eutektische Temperatur mit 836 °C und die geringste Silizium-Löslichkeit beim Eutektikum (11 at.% Si) unter den Katalysatoren diesen Typs. Die Lage des Eutektikums bedingt hohe Prozesstemperaturen für VLS-Drahtwachstum. Bereits Wagner und

<sup>4</sup> Diese Lebensdaueruntersuchungen haben nur bedingte Aussagekraft für das hier betrachtete System, da sie auf Diffusionsexperimente beruhen, die bei hohen Temperaturen ( $T > 1000$  °C) an Volumenmaterialien durchgeführt wurden. Gold- und Silberkonzentrationen lagen bei bis zu  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> bzw.  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Bedingt durch den Wachstumsmechanismus können sich u. U. andere Störstellenkonzentrationen in Si-Nanodrähten ergeben. Tendenziell sollten sich jedoch Ag-Störstellen günstiger als Au-Störstellen auswirken.



Ellis [6, 14, 8] erwähnten des Wachstum einkristalliner Silizium-Drähte mit Ag als Katalysator mittels eines CVD-Prozesses unter der Verwendung von Siliziumtetrachlorid bei 950-1050 °C. Dass das VLS-Wachstum bei ähnlichen Bedingungen mit Wachstumsraten von 1,5  $\mu\text{m/s}$  der Drähte möglich ist, wurde von Nebol'sin et al. bestätigt [83]. Diese Ergebnisse sind insofern erstaunlich, als dass man ein vollständiges Abdampfen des Katalysatormaterials während des Prozesses hätte beobachten können; bei einer Wachstumstemperatur von 1000 °C erreicht Silber einen Dampfdruck nahe  $10^{-2}$  mbar. Dieser Dampfdruck ist etwa drei Größenordnungen größer als der von Gold. Eine weitere interessante silberbezogene Erscheinung ist das Wachstum amorpher Silizium-Drähte mit einem Silan CVD-Prozess bei einer Wachstumstemperatur von 650 °C. Diese Temperatur ist erheblich unter dem Eutektikum, was auf VSS-Wachstum hindeutet. Jedoch war dies ein erstaunliches Ergebnis, da das zu diesem Zeitpunkt bekannte Ag-Si-Phasendiagramm in Abbildung 2.6.1 (links) keine nennenswerte Si-Löslichkeit in Silber aufgezeigt hatte. Dieses Problem konnte aber mit der Reevaluierung des Ag-Si-Phasendiagramms durch L. Weber [35] und dem Fund einer metallischen  $\alpha$ -Phase gelöst werden. Es wurde eine maximale Si-Konzentration von etwa 0,9 at.% bei der eutektischen Temperatur von 836 °C ermittelt wie im silberreichen Ausschnitt von Abbildung 2.6.1 dargestellt. Mit dem Vorliegen dieser Phase ähnelt nun das Ag-Si-System dem Au-Ge- und dem Al-Si-Phasendiagramm [194]. Wachstum unterhalb des Eutektikums mittels des VSS-Mechanismus von Si-Drähten mit Aluminium als Katalysator und Ge-Drähten mit Au als Katalysator wurde bereits bewerkstelligt [51, 195]. Daher sollte auch VSS-Si-Drahtsynthese mit Ag als Katalysator möglich sein. Eine Temperaturreduktion beim Wachstum hat neben dem Aspekt der Kompatibilität zu Produktionsstandards auch eine potentiell günstige Auswirkung auf Ag-Kontaminierung der Drähte; sowohl die Ag-Gleichgewichtslöslichkeit als auch die Ag-Diffusion in Silizium nehmen mit sinkender Temperatur ab [196]. Daher wird bei jedem Prozessierungsschritt in den folgenden Experimenten die Temperatur unterhalb von 500 °C gehalten. Im nächsten Abschnitt wird das Wachstum ultra-dünner Silizium-Nanodrähte mit festem Silber als Katalysator dargestellt. Mit Drahtdurchmessern von 10 nm werden Dimensionen erreicht, die vielversprechende elektrische Leistungsmerkmale aufweisen könnten [197]. Neben den geringen Durchmessern wird eine hohe Drahtflächendichte mit bestimmter Orientierungsbeziehung zum Substrat erreicht.

### 2.6.2. Wachstum ultra-dünner Silizium-Nanodrähte mit Silber als Katalysator

Für die folgenden Experimente wurden RCA1- und RCA2-gereinigte, mit Wasserstoff terminierte Silizium-Substrate ( $\varnothing = 100$  mm) verwendet. Auf Wafer mit unterschiedlichen Oberflächenorientierungen wurde im UHV-System Silber (Reinheit: 99,9 %) einer nominellen Schichtdicke von einer halben Monolage in der Ag-Elektronenstrahlverdampferkammer bei einem Prozessdruck von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar abgeschieden. Das jeweilige Si-Substrat wurde während der Abscheidung auf 300 °C geheizt, um die Bildung eines gleichmäßigen Films bzw. von ausgedehnten Silber-Schichtflächen zu vermeiden. Jeder vorangegangene Prozessierungsschritt wurde bei Temperaturen unterhalb der späteren Wachstumstemperatur durchgeführt (üblicherweise  $T < 500$  °C). Mit steigender Substrattemperatur erhöht sich die

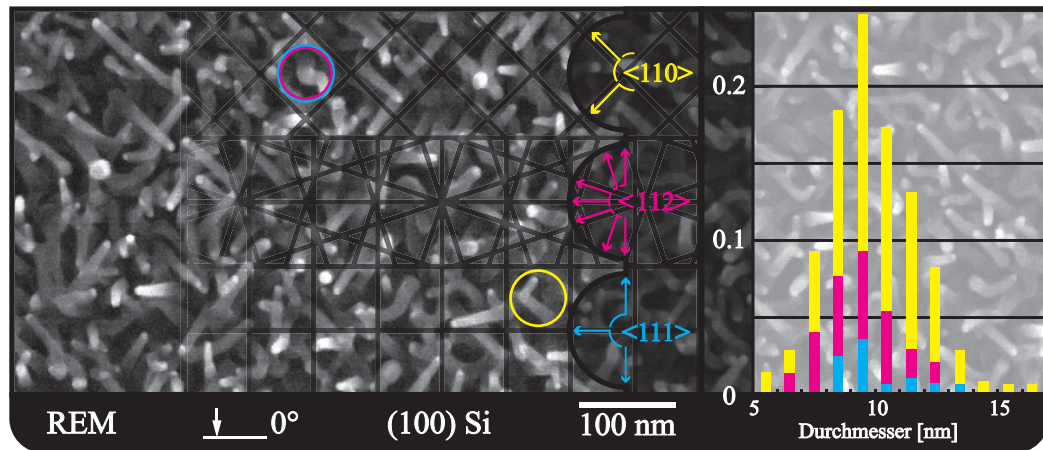


Abbildung 2.6.2. REM-Abbildung (Draufsicht) von Silizium-Nanodrähten mit Silber als Katalysator und einem mittleren Durchmesser von 10,2 nm gemacht mit JEOL JSM 66701F; Wachstum bei 490 °C auf (100) Si-Substrat; das transparente Gitter zeigt die vorherrschenden Wachstumsrichtungen  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  an; in farbigen Kreisen sind Nanodrähte markiert, deren Wachstumsorientierungen zwischen kristallographisch äquivalenten Richtungen wechselten; das Histogramm schlüsselt die drei Wachstumsorientierungen gemäß ihres Durchmessers auf.

Oberflächenmobilität der Silber-Atome und es formen sich Ag-Nanopartikel, die im Anschluss als Katalysatoren für das Nanodrahtwachstum dienen. Durch diese Verfahrensweise konnte ein Hochtemperatur-Tempersschritt vermieden werden, der zum Aufbrechen eines Metallfilms gebraucht worden wäre. Die Substrate wurden anschließend in situ in den Kaltwand CVD-Reaktor zur Nanodrahtsynthese geschleust. In Abbildung 2.6.2 sind Silizium-Nanodrähte dargestellt, die für 10 Minuten bei einem Silanpartialdruck von 0,24 mbar und einem Präkursorgemischfluss von 40 sccm bei einer Wachstumstemperatur von 490 °C auf einem (100) Si-Substrat gewachsen wurden. Die Drähte besitzen einen Durchmesser von  $(10,2 \pm 1,9)$  nm (Mittelwert für 319 Drähte). Es ergibt sich eine Wachstumsrate von  $(13,5 \pm 0,8)$  nm pro Minute, wenn die Verzögerungszeit klein war.

### Wachstumsrichtung ultra-dünner Drähte

Die Bestimmung bevorzugter kristallographischer Wachstumsrichtungen von epitaktisch gewachsenen Silizium-Drähten ist eine Kenngröße von herausragender Bedeutung für eine mögliche Integration in zukünftige elektronische Bauteile. Beliebige Drahtorientierungen machen eine Prozessierung äußerst schwierig – wenn nicht unmöglich. Ferner wäre eine gewisse Kontrolle über die Wachstumsrichtung erwünscht, da sich mit der Kristallorientierung die physikalischen und – im Besonderen – die elektrischen Eigenschaften von Silizium verändern. Schon seit den ersten Veröffentlichungen in den 1960er über CVD gewachsene Drähte zeigt sich, dass die  $\langle 111 \rangle$  Wachstumsrichtung die bevorzugte Orientierung von Silizium-Drähte mit Gold als Katalysator mit Durchmessern etwa über 40 nm ist [6, 16]. Zusätzlich zu den  $\langle 111 \rangle$  Richtungen treten  $\langle 110 \rangle$  [64, 92],  $\langle 112 \rangle$  [82, 198], teilweise sogar die  $\langle 100 \rangle$  Drahtorientierungen in Erscheinung [97, 69]. In den Wachstumsexperimenten ultra-dünner Nanodrähte mit festem Silber als Katalysator sind die  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  Richtungen am häufigsten vertreten.



Da die Drähte in Abbildung 2.6.2 auf einem (100) Substrat gewachsen wurden, können ihnen die drei verschiedenen Gruppen von Wachstumsrichtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  oder  $\langle 211 \rangle$  zugewiesen werden. Die REM-Draufsicht von Nanodrähten auf der (100) Si-Oberfläche Aufnahme hat [011] als Azimutorientierung. Wie schematisch mit dem transparenten Gitter und den Orientierungspfeilen angedeutet lassen sich damit eindeutig die Nanodrähte mit  $\langle 110 \rangle$  Orientierungen heraus filtern, da sie einen Winkel von  $\pm 45^\circ$  zum Azimut aufweisen. Es lässt sich auch ein Teil der Drähte bestimmen, die entlang der  $\langle 112 \rangle$  Richtungen gewachsen sind. Diese haben einen Winkel von  $\pm 18,4^\circ$  bzw.  $\pm 71,6^\circ$  zur Azimutorientierung. Die Richtungszuordnung der Drähte, die parallel bzw. senkrecht zum Azimut gewachsen sind, ist dagegen nicht eindeutig. Sowohl die  $\langle 111 \rangle$  Drähte als auch ein Teil der  $\langle 112 \rangle$  gewachsenen Drähte sind bei der Draufsicht gleichorientiert; damit erhält man eine gemischte Richtungsverteilung jener Projektionen. Diese kann aber in  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  Komponenten zerlegt werden, indem man zunächst annimmt, dass alle  $\langle 112 \rangle$  Drahtwachstumsrichtungen mit gleicher Häufigkeit auftreten. Es gibt zwölf mögliche  $\langle 112 \rangle$  Orientierungen im Halbraum der stereografischen Projektion der [100] Richtung; von denen acht eindeutig bestimmbar sind. Ein Drittel aller  $\langle 112 \rangle$  Drähte geht daher in der gemischten Verteilung (aus  $\langle 112 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$ ) auf. Nach Abzug der Anzahl der so ermittelten  $\langle 112 \rangle$  Drähte wird aus der Mischdistribution die Richtungsverteilung der  $\langle 111 \rangle$  Drähte. Man erhält so die Durchmesserdistribution der Nanodrähte aufgeschlüsselt nach den oben ermittelten Orientungsverteilungen in Abbildung 2.6.2. Etwa 20 Prozent der Drähte konnte keine bestimmte Orientierung zugewiesen werden; deren unbestimmte Geometrie ließ auf eine hohe Defektdichte in Drähten schließen. Das Histogramm in Abbildung 2.6.2 deutet darauf hin, dass die  $\langle 110 \rangle$  Wachstumsrichtungen geringfügig im Durchmesserbereich von 10 nm favorisiert sind. In früheren Untersuchungen mit Gold als Katalysator [16, 15, 81] wurde  $\langle 110 \rangle$  als die bevorzugte Orientierung angegeben, wenn man Drähte mit 10 nm Durchmesser und VLS-Wachstum beobachtet.

Jedoch scheint der Durchmessergranzwert, ab dem eine  $\langle 111 \rangle$  Orientierung favorisiert wird, ein anderer zu sein, als bei Nanodrähten mit flüssigem Gold-Silizium als Katalysator. In Abbildung 2.6.3 sind Nanodrähte dargestellt, die mit Ag-Nanopartikel (BBInternational) gezüchtet wurden. Die Wachstumsbedingungen waren ein Silanpartialdruck von 0,31 mbar für 30 Minuten und eine vergleichsweise hohe Wachstumstemperatur von  $525^\circ\text{C}$ <sup>5</sup>. Die transparenten Gitter geben die  $\langle 110 \rangle$  Orientierungen bezüglich der jeweiligen Projektionsebene an. Aus beiden Aufnahmen wird ersichtlich, dass die meisten Nanodrähte nicht in der [111] Richtung senkrecht zur Substratoberfläche wachsen. Stattdessen wächst die Mehrheit der Drähte in eine der drei möglichen  $\langle 110 \rangle$  Orientierungen. Die Richtungen [101] und [110] – in der Abbildung 2.6.3 (oben) auf die Bildebene projiziert – verdeutlichen diesen

<sup>5</sup> Es fällt das Tapering der Drähte auf. Da der Durchmesser der Nanopartikel (40 nm) bekannt ist und der Durchmesser der Drahtbasis ( $55 \pm 6$ ) nm und der finale Durchmesser ( $30 \pm 12$ ) nm beträgt, kann die Verjüngung der Drähte nicht ausschließlich auf zusätzliche Ablagerung an den Seitenflächen zurückgeführt werden [51, 199]. Ein Teil des Taperings muss auf eine Abnahme der Katalysatordimensionen zurückgeführt werden. Temperaturbedingte Einflussmöglichkeiten für die Reduktion der mittleren Katalysatorgröße sind gegeben durch: erhöhten Silber-Dampfdruck, verstärkten Einbau von Ag in das Kristallgitter des Drahtes während seines Wachstums und v. a. gestiegene Ag-Oberflächenmobilität und damit verbundenes Reifen der Katalysatoren.

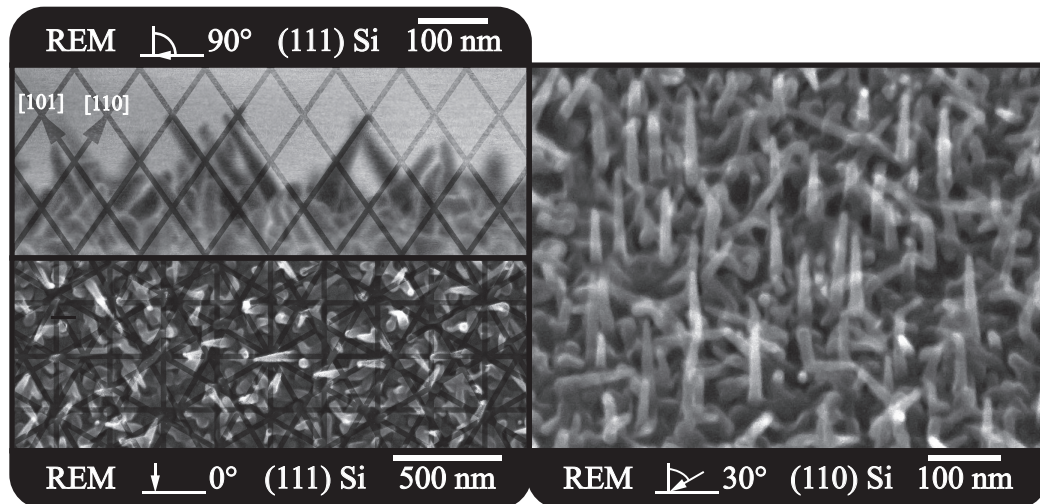


Abbildung 2.6.3. REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten mit Silber als Katalysator gemacht mit JEOL JSM 66701F; (links) Nanodrähte gewachsen auf (111) Si-Substrat mit Silber-Nanopartikeln ( $\varnothing = 40$  nm) weisen bevorzugt  $\langle 110 \rangle$  Wachstumsrichtung auf, (oben) Querschnittsaufnahme mit  $\langle 110 \rangle$  Gitter, (unten) Draufsicht mit  $\langle 110 \rangle$  Gitter; (rechts) Silizium-Nanodrähte auf (110) Si-Substrat gewachsen zeigt erhöhte Ausbeute an vertikalen Drähten.

Sachverhalt. Die überwiegende Mehrheit der Drähte (bei Drahtbasisdurchmesser 55 nm) behält während des Wachstums seine am Anfang gewählte Wachstumsrichtung (mehrheitlich  $\langle 110 \rangle$ ) bei. Der Durchmesser, ab dem Silizium-Nanodrähte mit Gold als Katalysator die  $\langle 111 \rangle$  Wachstumsrichtungen favorisieren liegt bei etwa 30 nm [16]. Die silberkatalysierten Drähte hingegen, wachsen bevorzugt in  $\langle 110 \rangle$  Richtungen bei Durchmessern bis mindestens 55 nm. Ein Übergangsbereich der die Durchmesser und die Wachstumsrichtungen korreliert konnte wegen der Limitiertheit der Ag-Abscheidemethode nicht bestimmt werden. Hinweise für eine Katalysatormetallabhängigkeit der bevorzugten Si-Drahtwachstumsrichtung wurden bereits bei Pt und Cu festgestellt [170, 200]. Man kann argumentieren, dass die Katalysatorabhängigkeit bzgl. der Verknüpfung von Drahtdurchmesser und der favorisierten Wachstumsrichtung thermodynamische Ursachen hat. Abhängig vom Aggregatzustand weisen Elemente – auch Elementgemische – voneinander verschiedene spezifische Oberflächenenergien auf. Bei Kontakt unterschiedlicher Komponenten müssen zusätzlich Grenzflächenenergien für die Kristallzuchtung berücksichtigt werden. Es wäre daher eher erstaunlich, wären die Kenngrößen von Si-Nanodrahtwachstum mit einem beliebigen Metall-Silizium-Gemisch und der festen  $\alpha$ -Phase von Silber identisch.

Zusätzlich wurden Si-Nanodrähte auf einem (110) Si-Substrat gezüchtet. Dabei wurde wieder eine halbe Monolage Ag auf RCA1- und RCA2-gereinigte, mit Wasserstoff terminierte Si-Oberflächen bei einer Wafertemperatur von 325 °C in der Ag-Elektronenstrahlverdampferkammer abgeschieden. Die Drähte wurden für 12 Minuten bei 480 °C und einem Disilanpartialdruck von  $1,1 \cdot 10^{-2}$  mbar bei einem Präkursorgemischfluss vom 15 sccm gewachsen. Es wurde das Disilanpräkursorgemisch gewählt, weil so bei niedrigeren Wachstumstemperaturen Drähte gezüchtet werden konnten, und auf diese Weise das Tapering (siehe Abbildung 2.6.3 – links)

evtl. verringert werden kann. Die Durchmesser der Nanodrähte bewegen sich mit  $(11,1 \pm 2,3)$  nm im gleichen Bereich wie beim Wachstum auf dem (100) Si-Substrat. Das Ergebnis ist rechts in Abbildung 2.6.3 dargestellt. Man sieht, dass nun ein Teil der Drähte senkrecht zum Substrat in die [110] Richtung gewachsen ist. Eine höhere Ausbeute an vertikalen, freistehenden Drähten ist schwer auf einem (110) Substrat erreichbar, da gemäß der stereografischen Projektion bzgl. [110] Richtung insgesamt fünf  $\langle 110 \rangle$ , zehn  $\langle 112 \rangle$  und zwei  $\langle 111 \rangle$  Richtungen in den Halbraum zeigen (dabei sind nur Richtungen berücksichtigt, die einen Inklinationwinkel  $< 90^\circ$  besitzen). Man kann also annehmen, dass auch die nicht vertikalen Drähte eine Orientierungsbeziehung mit dem Substrat aufweisen.

### Entfernung des Katalysatormaterials nach dem Wachstum

Es wurde bereits bemerkt, dass ein bedeutender Hinderungsgrund für den Einsatz von gewachsenen Silizium-Nanodrähten in elektronischen Bauteilen, die allgegenwärtige Metallkontaminierung sowohl der Draht- als auch der Substratoberflächen ist. Im Besonderen erweist sich die komplette Entfernung von Gold, als dem meist eingesetzten Katalysator in einem einzigen Ätzschritt als schwierig [150]. Es müssen jedoch die Silizium-Oberflächen frei von Metallrückständen sein, um in die Herstellungsprozesskette von Bauteileinheiten integriert werden zu können [201]. Im Gegensatz zu Gold lässt sich jedoch zurückgebliebenes Silber wegen dessen geringeren chemischen Beständigkeit mit verschiedenen Techniken von Silizium-Oberflächen unaufwendiger entfernen. Es gibt verschiedene Ansätze für das Entfernen von Silber: Trocken- und Nassätzverfahren. Eine Vorauswahl der Methoden muss getroffen werden, da das besondere System aus ultra-dünnen Nanodrähten und nanometergroßen Silber-Partikeln berücksichtigt werden muss. Das Ziel ist es, dass nach dem Ag-Reinigungsschritt die Si-Nanodrähte intakt auf dem Si-Substrat zurückbleiben. Im Hinblick auf die Adaptierbarkeit für CMOS-Prozessierungsschritte können jedoch Ag-Trockenätzverfahren als Reinigungsmethoden nicht eingesetzt werden. Sie sind im Fall vom Ionenätzen nicht selektiv genug und würden die Nanodrähte gleich mit abtragen; die Ag-Entfernung durch Ätzgase ist wegen des vorgegebenen limitierten Temperaturbudgets auch nicht geeignet [71]. Bleiben noch die Nassätzverfahren. Eine ammoniakalisch-methanolische Wasserstoffperoxidlösung, eine halbkonzentrierte Salpetersäurelösung oder eine Iod-Kaliumiodidlösung weisen Ätzraten von weit über 100 nm/s auf. Die Lösungen sind nicht für die Reinigung von Nanodrähten geeignet, da sie simultan die nanoskopischen Silizium-Oberflächen beschädigen [202]. Ätzraten die auf der Nanometerskala kontrollierbar sind, werden mit einer aus der fotografischen Chemie bekannten Lösung erreicht. Die Bestandteile sind Rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanidoferrat(III)) und Natriumthiosulfat.

Die Silber-Entfernung wurde unter einem Abzug durchgeführt. Zunächst wurde der ganze Wafer nach dem Drahtwachstumsprozess für eine Minute in eine Fluorwasserstoffsäurelösung (1 %) getaucht, um Siliziumdioxid-Ablagerungen, die den Katalysator eventuell umhüllen, zu entfernen. Anschließend wurde das Substrat für 5 Minuten in homogenes Gemisch gegeben, bestehend aus 2,1 g Kaliumhexacyanidoferrat(III) (Reinheit 99,99 %, Sigma-Aldrich), 4,91 g Natriumthiosulfat (Reinheit  $\geq 95$  %, Sigma-Aldrich) und gelöst in 200 ml ultra-reinem demineralisiertem Wasser. Abschließend wurde die Probe für eine Minute unter fließendem ultra-reinem Wasser zur Entfernung der reaktiven Bestandteile gespült.

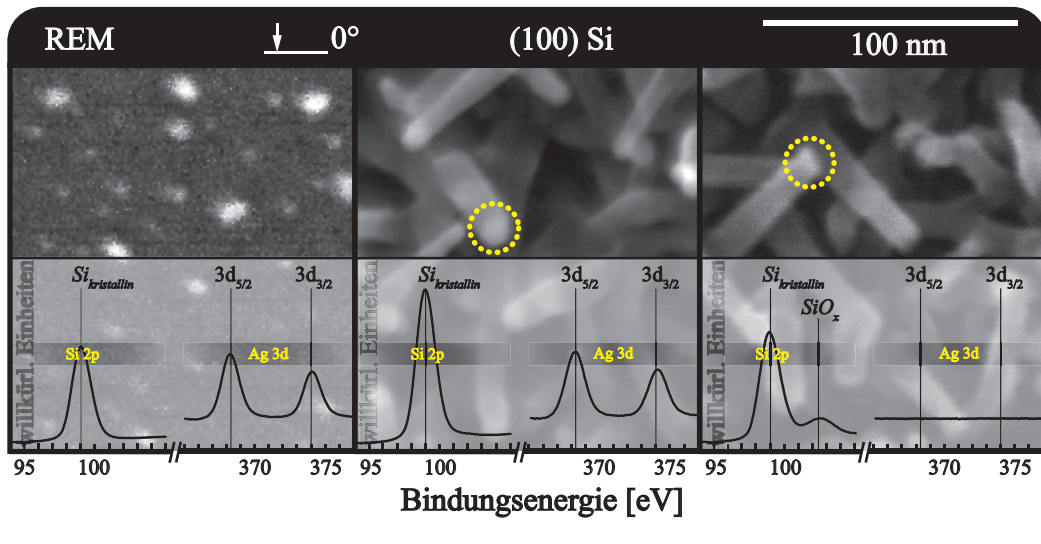


Abbildung 2.6.4. REM-Aufnahmen (oben) der verschiedenen Prozessierungsschritte gemacht mit JEOL JSM 66701F und zugehörige XPS-Hochauflösungsspektren (unten); (links) Ag-Nanopartikel Deposition; (Mitte) Si-Nanodrahtwachstum; (rechts) nasschemische Entfernung von Ag in wässriger Lösung; mit Kreisen markiert sind die Nanodrahtenden mit und ohne Katalysatoren.

Die Säuberung der Oberfläche von Silber wurde nach jedem Prozessierungsschritt mittels UHV-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy; kurz: XPS) dokumentiert. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit W. Münchgesang. Das XPS-System besteht aus einem fünfkanaligen sphärischen Analysator (Omicron EA 125) mit einer nicht monochromatischen Aluminium-Quelle bei einer Passenergie von 50 eV. Die XPS-Hochauflösungsspektren in Abbildung 2.6.4 wurden in situ aufgenommen nach: (links) der Abscheidung der Silber-Nanopartikel in Ag-Elektronenstrahlverdampferkammer auf ein p-dotiertes (100) Si-Substrat; (Mitte) dem Silizium-Nanodrahtwachstum; (rechts) der nasschemischen Silber-Entfernung. Nach der Aufnahme eines Übersichtsspektrum (mit Energiestufung von 0,5 eV und einer Expositionszeit von 0,5 s pro Datenpunkt) wurden die charakteristischen Spektrumsmaxima von Silizium (Si 2p) und Silber (Ag 3d<sub>5/2</sub> bei 368,9 eV und Ag 3d<sub>3/2</sub> bei 374 eV) zur Beobachtung des relativen Gehalts auf der Oberfläche von Ag und Si untersucht. Um Oberflächenaufladungseffekte zu vermeiden wurden die Spektren auf die Si 2p Linie (99 eV für p-dotiertes Si) kalibriert [203]. Die Positionen und die Intensitäten der Maxima wurden durch einem Fit mit der Voigt Funktion und Shirley Untergrund bestimmt [204, 205]. Die XPS-Hochauflösungsspektren (mit Energiestufung von 0,1 eV und einer Expositionszeit von 10 mal 0,5 s pro Datenpunkt) sind auf der unteren Hälfte von Abbildung 2.6.4 neben den zugehörigen REM-Aufnahmen (obere Hälfte) dargestellt <sup>6</sup>. Sowohl die XPS-Spektren der Ag-Nanopartikel auf dem Si-Wafer als auch die Spektren nach dem Silizium-

<sup>6</sup> Der Wafer wurde nach der Abscheidung der Nanopartikel nicht für die REM-Aufnahme aus dem UHV-System entfernt. Das Substrat wurde umgehend in situ in die CVD-Kammer zur Kristallzüchtung geschleust. Die Aufnahme der Nanopartikel stammt von einer analog durchgeführten Ag-Nanopartikel Deposition.

Nanodrahtwachstum in Abbildung 2.6.4 lassen eindeutig auf die Gegenwart von Silber und Silizium schließen. Bei den XPS-Messungen nach der Ag-Deposition und des Si-Drahtwachstums wurde angenommen, dass die Silber-Menge konstant geblieben ist und sich nur die Si-Menge durch das Drahtwachstum verändert hat. Daher wurden die relativen Intensitäten der Si-Scans – nach der Ag-Deposition und nach dem Si-Drahtwachstums – auf die jeweiligen Maxima von Ag  $3d_{5/2}$  normiert. Das Verhältnis zwischen den XPS-Intensitäten des Si 2p und dem Ag  $3d_{5/2}$  stieg von 1,2 nach der Ag-Abscheidung auf 2,0 nach dem CVD-Nanodrahtwachstum an. Dieser Anstieg der relativen Intensitäten repräsentiert den quantitativen Anstieg der Silizium-Oberfläche durch das Si-Nanodrahtwachstum. Der Wafer wurde nach der XPS-Messung aus dem UHV-System genommen, damit Silber mit der nasschemischen Ätzprozedur entfernt werden konnte. Umgehend nach der Ag-Säuberung wurde die Probe in die UHV-Anlage zur XPS-Messung geschleust. Im letzten XPS-Spektrum sind die Silber-Linien nicht mehr messbar, was auf eine wirksame Ag-Entfernung schließen lässt. Zusätzlich ist neben dem kristallinen Si 2p Maximum bei 99 eV ein weiteres bei 102,2 eV erschienen, das ein Hinweis auf teilweise Oxidation der Si-Oberfläche ist. Die Oxidation von Silizium kommt wahrscheinlich von der Silber-Entfernung in wässriger Lösung und durch den Aufenthalt an Luft. In den REM-Aufnahmen sind zusätzlich die Enden zweier Silizium-Nanodrähte markiert – einmal mit und einmal ohne den Silber-Katalysator.

Es soll im Folgenden eine Angabe über die Silber-Restatome auf der Oberfläche nach der nasschemischen Entfernung gegeben werden. Die Intensität des XPS-Maximums von Ag ( $3d_{5/2}$ ) wird direkt durch die Anzahl der Ag-Atome bestimmt. Wäre ursprünglich eine ganze Monolage Ag auf das Substrat vor dem Drahtwachstum abgeschieden worden, würde die Photonenquelle etwa  $10^{15}$  Atome pro  $\text{cm}^2$  anregen. Die untersuchte Probenfläche ist etwa  $1,5 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$  und so könnte man dann ein Messsignal von  $10^{11}$  Atomen erhalten. Zur Abschätzung der nicht von der Oberfläche entfernten Ag-Atome wird zunächst eine Abschätzung eines im Untergrundrauschen verborgenen Ag-Signals präsentiert. Dieses erhält man, indem man vereinfachend annimmt, dass sich die Signalform von Ag  $3d_{5/2}$  nur in der Höhe, aber nicht in der Breite und Position oder im Formparameter ändern kann. Die drei konstanten Parameter entnimmt man aus der XPS-Messung nach der Ag-Deposition. Die maximale Höhe des versteckten Signals entspricht der Intensität des Untergrundrauschens, welches durchschnittlich 30 kcounts/s beträgt. Mit den konstanten Parametern und der Rauschintensität ergibt sich eine Signalhöhe von  $(42 \pm 20)$  kcounts/s von möglich verstecktem Silber. Dies wiederum entspricht etwa 1,1 % des ursprünglich gemessenen Silber-Signals nach der Ag-Deposition. Um diesen relativen Wert in absoluten Zahlen umrechnen zu können, muss man das Messsignal der ursprünglich aufgebrachten Atome abschätzen. Es ist bekannt, dass 0,5 Monolagen auf das Substrat aufgebracht wurden, die ungefähr 5 % der Oberfläche (siehe links in die REM-Aufnahme von Abbildung 2.6.4) bedeckten. Es wird daher davon ausgegangen, dass die abgeschiedenen Ag-Nanopartikel durchschnittlich aus einem Schichtsystem mit einer Höhe von zehn Ag-Monolagen bestanden. Die gemessene Intensität eines in der Tiefe  $z$  unter der Oberfläche liegenden, ionisierten Atoms nimmt exponentiell ab:  $I(z) = I_0 \exp(-z/\lambda)$ ; es ist dabei  $I_0$  die Signalintensität der obersten Lage ( $z = 0$ ),  $\lambda$  entspricht der Dämpfungslänge (mittlere freie Weglänge der Elektronen im Material). Die Dämpfungslänge der Ag  $3d_{5/2}$  Linie ist etwa 1,66 nm; man errechnet  $z$  mit der Lagenanzahl  $n$  und dem

Lagenabstand  $d = 0,22$  nm mit  $z = n \cdot d$ . Die oberste Ag-Lage macht damit etwa  $1/6$  der Gesamtintensität des Lagensystems aus. Schließlich erhält man damit für die mögliche Anzahl der auf der Oberfläche zurück gebliebenen Ag-Atome  $N$  mit den ursprünglichen Ag-Atomen (aus der Messung nach der Ag-Abscheidung), dem Anteil an Oberflächenatomen des Schichtsystems und der versteckten Signalhöhe:  $N = 10^{15}$  Ag-Atome/cm<sup>2</sup> ·  $1/6$  ·  $0,011 = 10^{12}$  Ag-Atome/cm<sup>2</sup>. Maximal  $10^{12}$  Ag-Atome können also weiterhin auf der Oberfläche von einem cm<sup>2</sup> nach der Entfernung zurückgeblieben sein, was typischerweise zwei Größenordnungen über dem erlaubten Verschmutzungsbudget von CMOS-Bauteilen liegt. Um das volle Reinigungsvermögen der oben beschriebenen Methode zu testen, müsste man die Säuberung unter Reinraumbedingungen durchführen und die Verschmutzung mit einer anderen Technik nachweisen. Eine niedrigere Detektionsschwelle für oberflächliche Kontaminationsatome hat die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (engl.: Total Reflection X-Ray Fluorescence, kurz: TRXF), mit der noch Atome von einer Oberflächendichte von bis zu  $10^9$  pro cm<sup>2</sup> nachgewiesen werden können [206, 207].

### Die Silber-Konzentration im Nanodraht

Um zu konkretisieren, in wieweit sich die Silber-Katalyse von Silizium-Nanodrähten vom Wachstum mit dem anderen vielversprechenden Ersatzkatalysator Aluminium unterscheidet, wurden Untersuchungen mit energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, kurz: EDX) an Nanodrähten und Katalysatoren durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. E. Pippel. Üblicherweise untersucht man die Gleichgewichtskonzentration von Defektatomen wie Ag über Hochtemperaturexperimente ( $T > 1000$  °C). Die Kontaminationsatome diffundieren in das Volumenmaterial und die Konzentrationen dieser werden u. a. mit Radiotracer-Methoden oder Neutronenaktivierungsanalysen ermittelt. Für Silizium als Volumenmaterial ergibt die extrapolierte Ag-Gleichgewichtskonzentration im Wachstumstemperaturregime ( $T = 490$  °C) einen Wert von  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> [208]. Die Maximalkonzentration von elektrisch aktiven Ag-Atomen in Silizium sollte bei Wachstumsbedingungen erheblich unter  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup> sein, da dieser Wert nur bei Diffusionstemperaturen von  $1200$  °C erreicht wird [209]. Demnach sollte der Großteil an Ag-Defekten von elektronisch inaktiven Zwischengitteratomen ausgemacht werden. Da Kristallzüchtung unter anderen Randbedingungen als die Diffusionsexperimente stattfindet, zeigte sich, dass die tatsächlichen Kontaminationen durch die Katalysatoratome in Silizium-Nanodrähten erheblich über den Gleichgewichtswerten liegen [155, 210]. Bei Al-katalysierten Si-Nanodrähten fanden Ke et al. mittels Vier-Punkt-Messungen eine Dotierstoffkonzentration mit Al-Atomen von bis zu  $2 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> bei Drahtwachstumstemperaturen um  $550$  °C [165]. Ein weiterer Hinweis auf sehr hohe Katalysatorkonzentrationen im gezüchteten Kristall ergaben Festphasenepitaxie-Experimente (engl.: Solid Phase Epitaxy, kurz: SPE) mit Al-induzierter Kristallisation von amorphem Silizium bei Temperaturen zwischen  $375 - 525$  °C; man erreichte mit diesem dem VSS-Wachstum ähnlichen Mechanismus Konzentrationen von bis zu  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> [211, 212, 213]. Im Vergleich dazu liefern Standarddiffusionsexperimente eine Gleichgewichtslöslichkeit von Al im Si-Volumenmaterial, die größer als  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> sein sollte [214]. Bisher unveröffentlichte Messungen an Silizium-Nanodrähten, die mit Aluminium gezüchtet wurden, ergaben Al-Konzentrationen



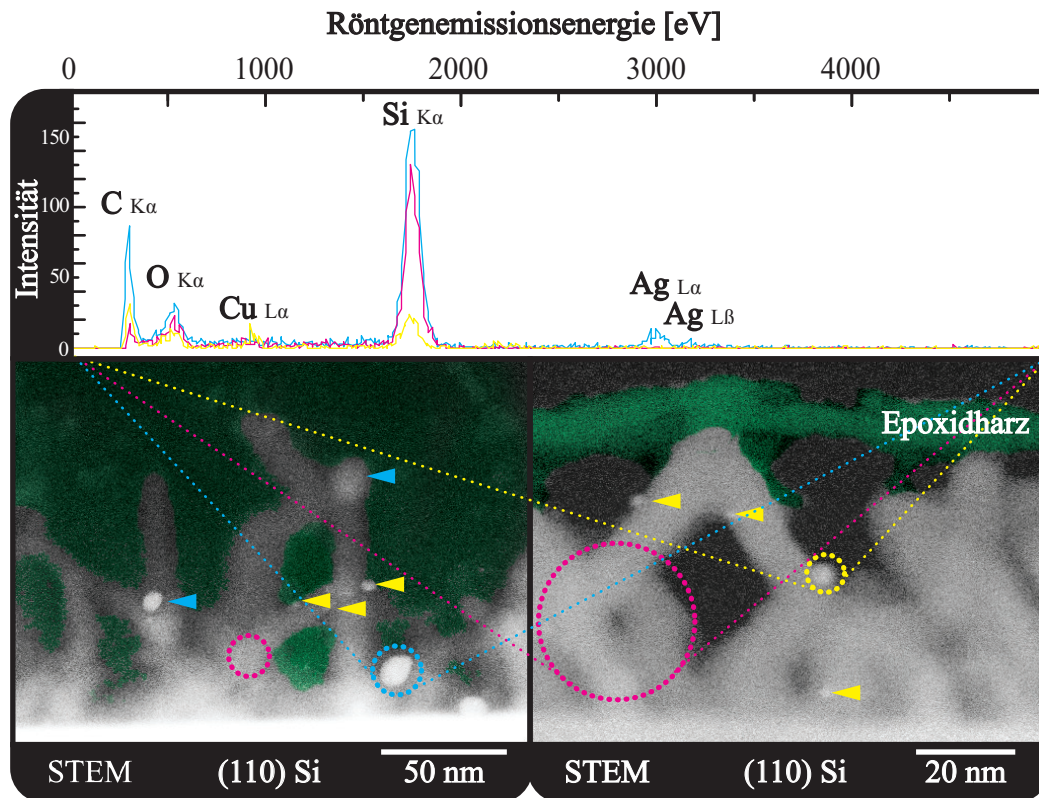


Abbildung 2.6.5. STEM-Aufnahmen und EDX-Analysen von Silizium-Nanodrähten gewachsen auf (110) Si-Substraten gemacht mit FEI TITAN 80–300 TEM; (links) STEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten, bei denen der Ag-Katalysator nicht entfernt wurde; (rechts) STEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten nach der nasschemischen Entfernung von Ag; Epoxidharz in grüner Falschfarbe; (oben) EDX-Analyse der punktierten Kreisflächen in STEM-Aufnahmen, Blau: Ag-Katalysatoren, Magenta: Si-Nanodrähte, Gelb: Cu-Rückstände von TEM-Probenpräparation; gelbe Pfeile: Cu-Partikel, blaue Pfeile: Ag-Partikel – Si-Scans (Magenta) aus linker und rechter Aufnahme liefern entsprechende Ergebnisse.

zwischen  $2 \cdot 10^{20}$  -  $2 \cdot 10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  [215]. Die Nanodrähte wurden bei Temperaturen zwischen 410 - 470 °C in der oben beschriebenen UHV-CVD-Anlage gewachsen. EDX-Analysen an TEM-Querschnittsproben einzelner Nanodrähte (laterale Auflösung 0,2 nm) ergaben einen Al-Gehalt in den Si-Drähten von bis zu  $(3,0 \pm 1,1)$  at.% Al; mit Atomsonden-Tomographie (engl.: Atom-Probe Tomography, kurz: APT) wurden Werte von bis zu 0,4 at.% Al im Draht gemessen. Der Unterschied dieser Werte erklärt sich u. a. dadurch, dass bei der EDX-Messung der Querschnitte die Oxidhülle um den Draht mitgemessen wurde <sup>7</sup>.

In Abbildung 2.6.5 sind Si-Nanodrähte dargestellt, die mit Silber auf einem Si (110) Substrat bei 490 °C gewachsen wurden. Die Proben wurden am gleichen Gerät mit Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: Scanning Transmission Electron Microscopy, kurz: STEM) und einem High-Angle Annular Dark-Feld Detektor (HAADF) untersucht, wie die eben genannten Al-katalysierten Si-Drähte.

<sup>7</sup> Möglicherweise wurde zusätzlich vor der Messung die Oxidhülle mit Al aus dem Katalysator durch die TEM-Probenpräparation dekoriert .

Auf der linken Hälfte sind Drähte vor der Entfernung des oberflächlichen Silbers und rechts nach der Entfernung abgelichtet. Durch die HAADF-Detektion erkennt man wegen den massenbedingten Kontrastunterschieden (Z-Kontrast) klar einen Unterschied zwischen den Drähten (dunkler, weil niedrige Ordnungszahl von Si mit  $Z = 14$ ) und darauf liegenden Partikeln (heller, d. h. höhere Ordnungszahlen). Verschiedene EDX-Spektren ermöglichten die Unterscheidung der Partikel. Die größeren Partikel mit Durchmessern von etwa 5 - 15 nm erwiesen sich als die Silber-Katalysatoren; sie sind nur auf TEM-Querschnitten zu finden, die von Substraten stammen, die nicht der Ag-Reinigungsprozedur unterzogen wurden. Die kleineren Partikel mit Durchmessern  $< 5$  nm und etwas verringertem Kontrast stammen von Kupfer-Partikeln, die vermutlich von der Probenpräparation von TEM-Querschnitten auf Kupferringen herkommen. Die analysierten Partikel sind entsprechend in Abbildung 2.6.5 markiert: Ag – blau; Cu – gelb. Da die TEM-Querschnitte präparationsbedingt in Epoxidharz eingebettet wurden, sind in manchen Spektren Kohlenstoffintensitäten identifizierbar. Um die Silber-Kontamination in den Si-Nanodrähten zu bestimmen wurden EDX-Spektren von Drahtbereichen sowohl von Ag-gereinigten als auch von ungereinigten Proben aufgenommen. Das Ergebnis dieser Scans ist bei beiden Proben annähernd identisch und unterscheidet sich grundsätzlich nur im C-Gehalt (Epoxidharz Rückstände). Weder bei ungesäuberten noch bei gereinigten Proben sind in den Si-Drahtsegmenten Silberkonzentrationen messbar. Es ergibt sich durch die Rauschbewertung eine Detektionsschwelle von etwa 0,2 at.% Ag. Eine nicht nachweisbare Ag-Kontamination in Silizium wurde auch in SPE-Experimenten – im Kontrast zu SPE-Versuchen mit Al – mit Ag-induzierter Kristallisation von amorphen Si bei Temperaturen von 530 °C festgestellt [216]. Elektrische Messungen an den rekristallisierten Filmen ergaben gänzlich intrinsisches Verhalten von Silizium.

Eine genauere Kontaminationsanalyse von Ag-Atomen würde eine APT-Analyse liefern mit einer unteren Detektionsgrenze von etwa  $10^{18}$  pro  $\text{cm}^3$  wobei aber zur Vermeidung von starken Aufladungen eine elektrische Leitfähigkeit nötig ist [217]. Nichts desto trotz lassen sich die Konzentrationsunterschiede zur Silizium-Nanodrahtsynthese mit Aluminium begründen, obwohl es verwundert, dass die beiden Metalle Ag und Al solch unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften in Si aufweisen. Besonders eigenartig mutet diese Verschiedenheit an, da man mit beiden Elementen unterhalb des Eutektikums mittels des VSS-Mechanismus bei vergleichbaren Temperaturen Si-Drähte züchten kann.

Obwohl die während des Drahtwachstums auftretenden Verunreinigungen den Gleichgewichtslöslichkeiten von Metallen in Silizium nicht entsprechen, geben diese einen tendenziellen Einblick in die Fähigkeit von Elementen sich mit Si zu mischen. Die Löslichkeit von Al in Si ist um vier Größenordnungen höher als die von Ag in Si [208, 214]. Ein weiterer Grund für den Unterschied kann in den verschiedenen Drahtgeometrien liegen. Die Nanodrähte, die mit Silber gewachsen wurden, haben einen kleinen Durchmesser von etwa 10 nm. So ist die Weglänge zur Drahtoberfläche für eine Silber-Atom, das während des Wachstums im Draht abgeschieden wird, sehr gering. Eine Diffusion unmittelbar nach der Ag-Abscheidung (meist an interstitielle Gitterstellen) zurück an die Drahtoberfläche wird durch die hohe Diffusivität von Ag in Si unterstützt. Des weiteren kann ein interstitieller oder substitutioneller Einbau Ag den Draht verspannen, das wiederum als Triebkraft für einen Ausheilprozess zur Ausscheidung von Ag dienen kann. Durch Diffusion von



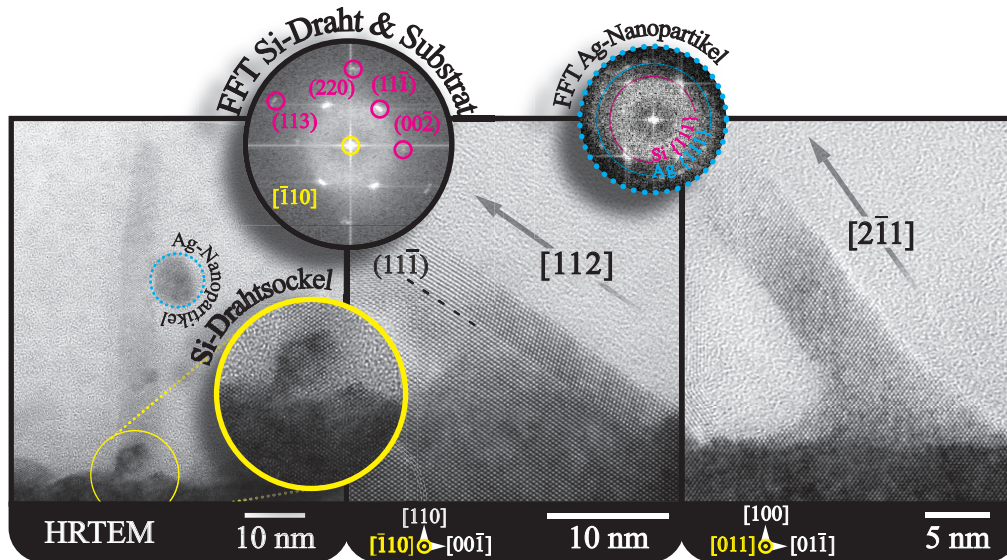


Abbildung 2.6.6. HRTEM-Aufnahmen gemacht mit JEOL JEM 4010 von Silizium-Drähten gewachsen mit Silber als Katalysator; (links) vertikaler, einkristalliner Si-Nanodraht mit Durchmesser von 6 nm epitaktisch auf Si (110) Substrat gewachsen (Zonenachse  $[\bar{1}10]$ ), (Ausschnitt – oben links) FFT von Draht und Substrat, (Ausschnitt – unten) Vergrößerung des nichtverbreiterten Drahtsockels, (Ausschnitt – oben rechts) FFT von Drahtsegment und Partikel dokumentieren nanokristallines Ag-Nanopartikel; (Mitte) auf gleichem Substrat gewachsener Si-Draht mit  $[112]$  Wachstumsrichtung nach der Ag-Entfernung, im Draht erscheint eine  $(11\bar{1})$  Zwillingsgrenze entlang der Wachstumsrichtung; (rechts) defektfreier, epitaktischer Draht ( $\varnothing = 8$  nm),  $[2\bar{1}1]$ -orientiert, gewachsen auf Si (100) Substrat nach Ag-Entfernung (Zonenachse  $[011]$ ).

Ag an die nahe Oberfläche kann dieser metastabile Zustand schließlich überwunden werden.

### Morphologie gewachsener Silizium-Nanodrähte mit Silber als Katalysator

Im Folgenden soll die Morphologie der Silizium-Nanodrähte, die mit Silber als Katalysator gezüchtet worden sind, untersucht werden. In Abbildung 2.6.6 sind Hochauflösungsaufnahmen von Silizium-Nanodrähten zu sehen, die auf Si-Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenorientierungen gewachsen wurden. In der linken und mittleren Aufnahme von Abbildung 2.6.6 sind Drähte –  $\varnothing = (8,4 \pm 3,3)$  nm – dargestellt, die bei  $490$  °C und einem Disilanpartialdruck von  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar für 30 Minuten auf einem (110) Si-Substrat gezüchtet wurden. Das punktiert markierte Partikel an der Drahtseite konnte mittels FFT-Analyse als ein nanokristallines Ag-Nanopartikel ausgemacht werden, indem ein Teil des Si-Drahtes als innerer Standard verwendet wurde. Man kann argumentieren, dass es sich bei diesem Partikel um den Katalysator handelt, der nach dem Wachstumsprozess vom Drahtende gelöst wurde und an die Seitenfläche gelangte. Es fällt auf, dass bei den beobachteten Drähten der Katalysator stets von der Drahtspitze losgelöst war. Es scheint sich hierbei wohl eher um einen TEM-probenpräparationsbedingten Prozess zu handeln, da in den REM-Aufnahmen (keine gesonderte Präparation für diese Methode nötig) ein deutlicher Kontrastunterschied am Drahtende für die Präsenz der Katalysatoren an der Standardposition spricht – siehe Abbildung 2.6.2.

Der Großteil der Drähte wurde in  $[110]$  Richtung gezüchtet. Die Nanodrähte weisen eine gute Kristallinität auf, die mit einer epitaktischen Orientierungsbeziehung mit dem Substrat einhergeht. Dies spiegelt sich auch in der FFT von Draht und Substrat wider (siehe runder Ausschnitt – oben). Gelegentlich tritt eine Zwillingsgrenze entlang einer  $\{111\}$  Ebene zutage. Dieser Defekt ist in der mittleren Aufnahme besonders deutlich zu erkennen, da dieser Zwilling sich entlang der Wachstumsrichtung  $[112]$  durch den gesamten Drahtes zieht. In diesem Fall spricht man anschaulicher Weise von einem bikristallinen Draht [149]. Für die mittlere und rechte Aufnahme von Abbildung 2.6.6 wurde Ag vor der TEM-Probenpräparation mit dem oben beschriebenen Prozess entfernt. Im Vergleich zu Au-Entfernungsstudien sind in keiner Aufnahme nanometergroße Ag-Partikel zurückgeblieben [150], was wiederum die vorherigen EDX- und XPS-Resultate bestätigt. Dennoch sollte eine gewisse Konzentration der Katalysatoratome in bestimmten Drähten nicht vernachlässigbar sein, da u. a. für den besonderen Zwillingsdefekt entlang des bikristallinen Drahtes in der Mitte von Abbildung 2.6.6 eine erhöhte Metallatomkontamination in der  $\{111\}$  Ebene der Zwillingsgrenze Ebene berichtet wurde [155]. Die Stapeldefekte sind allerdings auch für Drähte mit  $\langle 112 \rangle$  als Wachstumsrichtung die Ausnahme, was der einkristalline und epitaktisch auf ein  $(100)$  Si-Substrat aufgewachsene Draht rechts in Abbildung 2.6.6 bestätigt. Die Wachstumstemperatur für diese Probe war  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 5 Minuten bei einem Monosilanpartialdruck von  $0,1\text{ mbar}$ . Nach der Katalysatorentfernung blieb der Silizium-Nanodrahtstumpf ohne beobachtbare weitere Ag-Rückstände zurück.

### 2.6.3. Resümee über das Wachstum ultra-dünner Silizium-Nanodrähte mit Silber

In diesem Abschnitt wurde das Wachstum von ultra-dünnen Silizium-Nanodrähten mit Silber als Katalysator vorgestellt. Es wurden Drähte mit epitaktischer Orientierungsbeziehung zum Substrat mit mittleren Durchmessern von unter  $10\text{ nm}$  bei Wachstumstemperaturen unterhalb von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  gezüchtet. Betrachtet man das binäre Phasendiagramm für Volumenmaterialien aus Abbildung 2.6.1 so scheint die Drahtsynthese – die Wachstumstemperatur liegt mehr als  $350\text{ K}$  unter der eutektischen Temperatur – via des VSS-Mechanismus stattgefunden zu haben. Da die Katalysatoren einen mittleren Durchmesser von  $10\text{ nm}$  besaßen, müssen Größeneffekte berücksichtigt werden, welche die eutektische Temperatur erniedrigen können. In Abschnitt 1.2.3 wurde bereits die Eutektikumssenkung durch die spezifische Oberflächenenergie einer Ag-Si-Legierung mit einem Durchmesser von  $10\text{ nm}$  berechnet. Von den untersuchten binären Gemischen war zwar die Eutektikumssenkung bei Ag-Si am ausgeprägtesten, doch war sie mit  $50\text{ K}$  zu gering, um für die in diesem Abschnitt gezüchteten Drähte das VLS-Regime postulieren zu können. Hinzu kommt, dass im Gegensatz zu Experimenten von Silizium-Nanodrahtwachstum mit Aluminium als Katalysator [199] bei den oben durchgeführten Wachstumsversuchen Unterkühlungsprozesse eines ursprünglich flüssigen Katalysators keine Rolle gespielt haben können, da alle Prozessschritte  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten. Vergleicht man die Querschnitte von vertikalen Si-Drähten mit festen Silber und flüssigem Gold als Katalysator fällt ein Unterschied in der Sockelform auf. Bei den senkrechten, silberkatalysierten Si-Drähten kann man keine merkliche Basisverbreiterung (s. Abbildung 2.6.6) erkennen. Wie

im Abschnitt 1.3.2 berechnet und im Wachstumsabschnitt 2.4.2 über Au-Katalyse auch zu beobachten, hängt die Sockel- und Katalysatorform mit sich verändernden Kontaktwinkeln und Oberflächenenergien zwischen dem flüssigen Metallgemisch und dem Draht zusammen. Der konstante Drahtdurchmesser von Beginn an spricht daher einen festen Ag-Katalysator während des Wachstums. Die Zeitspanne, die der feste Katalysator braucht, um sich in der Form an oberflächenenergetische Veränderungen anzupassen, ist groß im Vergleich zu der Dauer, die Si-Atome zur Diffusion durch den Katalysator ( $\sim$  Wachstumsgeschwindigkeit) benötigen. Ein durchgängig gleichdicker Si-Leitungskanal hätte auch für eine Anwendung in der Nanoelektronik Vorteile. Bei den nicht-vertikalen Drähten ist eine Verbreiterung an der Sockelseite mit dem kleineren Knickwinkel in Abbildung 2.6.6 zu erkennen. Dies ist eher auf Oberflächendiffusionsprozesse von Si-Atomen zurückzuführen.

Die epitaktisch gezüchteten Kristalle weisen gute Kristallinität mit einer geringen Anzahl an Defekten auf. Vereinzelt treten Zwillingsgrenzen an  $\{111\}$  Ebenen im Silizium-Nanodraht zutage. Darüber hinaus wurde eine effektive, mittels XPS überprüfte Methode zur Entfernung des Katalysatormaterials nach dem Wachstum vorgestellt. Die Möglichkeit zur gründlichen und nicht destruktiven Säuberung der Silizium-Oberflächen legt somit – im Vergleich zu Gold – den Einsatz von Silber als Katalysator für Nanodrähte bzgl. der Integration in zukünftige elektronische Bauteile nahe. Es wurde mittels EDX-Analysen eine Obergrenze möglicher Ag-Kontamination abgegeben. Diese Grenze ist mit 0,2 at.% Ag in Si-Drähten geringer ist als die Verunreinigung von Al in Si-Nanodrähten, die jeweils unter ähnlichen Bedingungen gewachsen wurden.

Die Verwendung von festem Silber als Katalysator eröffnet einen weiteren Vorteil für zukünftige Studien über die Züchtung von aufwendigeren Nanodrahtgefügen. Die Gleichgewichtslöslichkeit der Halbleitermaterialien in der  $\alpha$ -Phase ist erheblich geringer im Vergleich zum Si- oder Ge-Gehalt flüssiger Katalysatoren. Dieser Fakt wirkt sich potentiell günstig auf das Wachstum von axialen Heterostrukturen aus, bei denen scharfe Übergänge zwischen den verschiedenen Materialien beabsichtigt sind. Bei Heterostrukturen die mit Gold als Katalysator gewachsen wurden resultiert der Reservoir-effekt des flüssigen Katalysators in einem breitem Übergangsbereich zwischen den Materialien [23]. Bei den oben gewählten Wachstumstemperaturen ist die Halbleiterlöslichkeit in Ag gemäß den Berechnungen aus Abschnitt 1.2.3 kleiner als 0,5 at.% Si und 7 at.% Ge. Im Besonderen sollten scharfe Übergänge bei Drähten mit kleinen Durchmessern zu erreichen sein, da der Absolutgehalt der jeweiligen Halbleiteratome im Katalysator gering ist. Der Wechsel zwischen den Halbleitern sollte so in wenigen – bestenfalls in nur einer – Drahtlage(n) möglich sein [190, 218].

## 2.7. Palladium-Nanopartikel als Katalysatoren von Silizium-Nanodrähten

Neben Typ A Katalysatoren sind auch Typ C Elemente vielversprechende Alternativen zu Gold. Im Folgenden werden Wachstumsexperimente mit Palladium- bzw. Dipalladiumsilizid behandelt. Zuerst wird auf das Palladium-Silizium-System und dessen Unterschiede zu den vertrauten Typ A Katalysatoren eingegangen. Im Anschluss wird die Synthese von Palladium-Nanopartikeln (NP) in wässrigem Me-

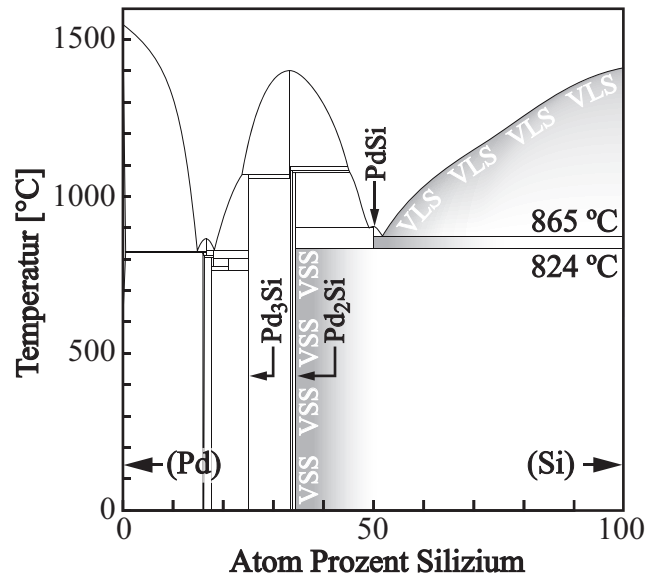


Abbildung 2.7.1. Schematische Darstellung des Palladium-Silizium-Phasendiagramms nach H. Okamoto [219] mit stabilen Silizidphasen unterhalb der Eutektika. Das siliziumreichste Silizid fungiert als Katalysator.

dium beschrieben, welche anschließend zur Züchtung von epitaktischen Silizium-Nanodrähten eingesetzt werden. Abschließend wird die Elementzusammensetzung und die Phase des Katalysators bestimmt.

### 2.7.1. Der Katalysator Palladium

Die Typ A Alternativkatalysatoren weisen beim VSS-Wachstum einen geringen Si-Gehalt auf. Dem entgegengesetzt verhalten sich Typ C Metalle. Das Charakteristikum dieser Katalysatoren ist, dass sie eine vergleichsweise hohe Siliziumkonzentration sowohl im VLS- als auch im VSS-Modus besitzen. Das Pd-Si-Phasendiagramm aus Abbildung 2.7.1 ist im Vergleich zu denen von Typ A Katalysatoren komplex; mehrere feste Silizidphasen und Eutektika bei Temperaturen über 800 °C bestimmen das System. VLS-Drahtwachstum mit Palladium ist bereits seit den ersten Publikationen von R. S. Wagner und W. C. Ellis bekannt [6, 8]; dieses Wachstumsregime wird durch Temperaturen über 865 °C und Konzentrationen von über 50 at.% Si im flüssigen Katalysator gekennzeichnet. Auch im VSS-Modus bildet die Abscheidung von Schichten oder Partikeln bestehend aus elementarem Palladium die Grundlage für Drahtwachstum. Danach unterscheiden sich aber die Charakteristika der Katalysatoren. Durch Tempern auf einer reinen Silizium-Oberfläche oder in einer Si-Präkursoratmosphäre unterhalb der Eutektika durchläuft ein zunächst elementares Pd-Partikel mehrere Phasentransformationen, bevor es schließlich übersättigt Silizium an der Grenzfläche zum Substrat in Form eines Drahtes ausscheidet. Nach dem elementaren Pd ist zunächst  $\text{Pd}_{21}\text{Si}_5$  das metallreichste Silizid; weitere Anreicherung mit Silizium wandelt das NP schrittweise

das siliziumreichste Silizid  $\text{Pd}_2\text{Si}$  um <sup>8</sup>. Prinzipiell hat  $\text{PdSi}$  einen höheren Silizium-Gehalt, doch ist dieses Silizid bei Temperaturen unter  $824\text{ °C}$  nicht stabil. Daher sollten bei niedrigeren Temperaturen Si-Drähte mit  $\text{Pd}_2\text{Si}$  als Katalysator wachsen.

Gleich zwei elektronische Vorteile eröffnen sich mit der CVD-Züchtung von Silizium-Nanodrähten mit Palladium. Zunächst kriert eventuell während des Drahtwachstums eingebautes Pd in der Silizium-Bandlücke einen sehr schwach p-dotierenden Defekt  $0,34\text{ eV}$  über dem Si-Valenzband. Darüber hinaus bleibt mit dem Silizid nach dem Wachstum ein erheblich besserer elektrischer Kontakt als für ein Typ A Metall am Ende des Si-Drahtes zurück [220]. Selektives Ätzen von gleichzeitig vorliegenden elementaren Palladium-Rückständen und Dipalladiumsilizid erweitert die Einsatzmöglichkeit der so gewachsenen Drähte [221, 222].

VSS-Kristallzüchtung von Silizium-Nanodrähten mit Palladium als Katalysator wurde bisherigen Berichten zufolge stets bei Temperaturen über  $560\text{ °C}$  durchgeführt [9, 91]. Es wurde sogar berichtet, dass der Wachstumsvorgang unterhalb einer Temperatur von  $520\text{ °C}$  zu einem Ende kam [91]. Demzufolge scheinen sich Si-Nanodrähte mit Palladium-Silizid als Katalysator nicht für einen zukünftigen Einsatz in elektronischen Bauteil zu eignen. Um gewachsene Drähte mit epitaktischer Orientierungsbeziehung mit dem Substrat in die Produktionsprozesse einbinden zu können sollten die Temperaturen  $500\text{ °C}$  nicht überschreiten. Im Folgenden wird aber gezeigt, dass das Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit dem Katalysator  $\text{Pd}_2\text{Si}$  bei Temperaturen von unter  $500\text{ °C}$  möglich ist.

### 2.7.2. Züchtung von Silizium-Nanodrähten mit Dipalladiumsilizid-Partikeln

Ziel der folgenden Experimente ist es Silizium-Nanodrähte mit epitaktischer Ordnungsbeziehung zum Substrat zu züchten, bei denen die Temperatur in keinem Prozessierungsschritt  $500\text{ °C}$  überschreitet. Ein Tempersschritt zum Aufbrechen eines vorher auf ein Substrat abgeschiedenen Pd-Films zum Formieren der Katalysatorpartikel würde dem entgegenstehen, da dazu meist hohe Temperaturen benötigt werden. Die Züchtungstemperaturen von Silizium-Nanodrähten mit Palladium als Katalysator lagen zwischen  $460$  und  $495\text{ °C}$ . Es wurden bereits im Rahmen dieser Arbeit mehrere Methoden vorgestellt, um definierte Katalysatorgrößen zu erreichen. Deposition von Filmen in Maskenlöcher (s. Abschnitt 2.4.2) oder direkte Abscheidung von Nanopartikeln durch Substraterwärmung (s. Abschnitt 2.6.2) lieferten Katalysatoren ohne das sonst übliche Aufbrechen von Filmen. Potentiell ließe sich auch die Aerosol-Methode als weitere Möglichkeit der Abscheidung von Pd-Katalysatorpartikeln einsetzen [223].

Kommerziell erhältliche Au-Kolloide in wässriger Lösung wurden bereits mit mäßigem Erfolg eingesetzt (s. Abschnitt 2.4.1). Vermutlich hatten Kontaminationen, die mit der Abscheidmethode zusammenhängen, das Drahtwachstum beeinträchtigt. Kolloide als Katalysatoren sind insofern attraktiv, da sie lange gelagert und ohne aufwendige Ausrüstung abgeschieden werden können. Darüber hinaus kann man durch Vergleich der anfänglichen Kolloidgrößen mit den gezüchteten Nanodrähten Rückschlüsse auf Wachstumsprozesse (z. B. Ostwald-Reifung von Katalysatoren) ziehen. Prinzipiell lässt sich durch Verdünnung der Kolloiddispersion auch eine entsprechend geringere Oberflächendichte der Nanopartikel bzw.

<sup>8</sup> Wenn Topotaxie möglich ist, wird statt der stufenweisen Umwandlung eventuell direkt Dipalladiumsilizid gebildet.

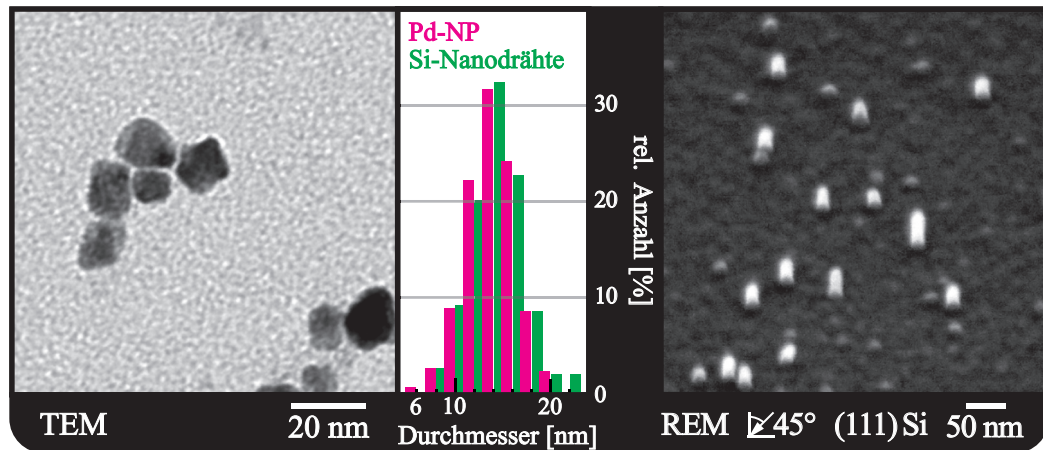


Abbildung 2.7.2. TEM- und REM-Aufnahmen von Pd-NP und den damit gewachsenen Si-Nanodrähten; (links) TEM-Aufnahme von Pd-NP abgeschieden auf kohlenstoffbeschichteten TEM-Cu-Gittern gemacht mit Philips CM20T TEM; (Mitte) Durchmesserverteilung der Pd-NP (Magenta, Anzahl: 308) mit  $\bar{\phi} = (13 \pm 1)$  nm und der Si-Nanodrähte (Grün, Anzahl: 155) mit  $\bar{\phi} = (15 \pm 1)$  nm; (rechts) REM-Aufnahme gemacht mit JEOL JSM 66701F von Si-Nanodrähten auf Si (111) Substrat gewachsen.

Nanodrähte erreichen. Die Bezeichnungen Kolloid und Nanopartikel werden im Folgenden austauschbar verwendet.

### Palladium-Nanopartikel Synthese in wässriger Lösung

Im Allgemeinen sind Kolloide in flüssigen Dispersionsmedium verteilt und um Aggregation der NP zu vermeiden sind diese mit einer stabilisierenden Schutzhülle umgeben. Ein möglicher Stabilisator ist Zitronensäure ( $C_6H_8O_7$ ). Der große Vorteil von Nanopartikeln mit Zitronensäure als Stabilisator ist, dass im Gegensatz zu anderen Liganden die Zitrahülle durch Hinzugeben einer stärkeren Säure wie z. B. Fluorwasserstoffsäure wieder entfernt werden kann. Für NP aus der Platingruppe werden üblicherweise Hüllen eingesetzt, die Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthalten [81, 224, 225]. Die komplette Entfernung dieser Hüllen erfolgt mit organischen Lösungsmitteln, wie Hexan oder Ethanol, bevor die NP schließlich in Wasser gelöst werden und für eine weitere Nanodrahtsynthese zur Verfügung stehen. Es zeigt sich, dass mit der Entfernung der stabilisierenden Hüllen ein Agglomerieren der Partikel – also der späteren Katalysatoren – einsetzt. Nanodrähte, die mit diesen NP-Clustern gewachsen wurden, besitzen naturgemäß erheblich größere Durchmesser als Drähte, die mit einzelnen NP gewachsen worden wären.

Bei der Synthese von Au-NP wirkt die Zitronensäure zunächst als Reduktionsmittel (in Form von Natriumzitat) z. B. von Tetrachloridogoldsäure ( $HAuCl_4$ ), wobei die Gold-Atome beginnen zu agglomerieren. Gleichzeitig fungiert die Zitronensäure als Stabilisator der Kolloide mit meist uniformen Durchmessern [225]. Man erhält mit dieser Methode sehr leicht Au-NP. Bei Palladium hingegen zeigt Zitronensäure keinerlei reduzierende Wirkung und daher ist ein anderes Reduktionsmittel erforderlich. Metallkolloide können nur gebildet werden, solange das Reduktionsmittel nicht zu schwach oder zu stark ist; andernfalls können große Metallflocken – sogenanntes Palladium-Mohr – entstehen. Zur Kolloidsynthese eignet sich Hydroxylamin als Reduktionsmittel des Palladium-Salzes.  $Pd(NH_3)_2Cl$



wurde aus Palladium(II)chlorid und Ammoniumchlorid in einer Mischung aus ultra-reinem Wasser und Ethanol mit anschließender Rekristallisierung gewonnen. 2,5 ml der  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ -Lösung, die 1 mg Pd/ml ( $9,4 \cdot 10^{-3}$  mmol/ml) enthalten, wurden in 50 ml ultra-reines Wasser gegeben und mit 3,0 ml einer 1 wt.% Trinatriumzitratlösung vermischt. Dieses Gemisch wurde langsam auf 90 °C unter ständigem Rühren erhitzt. Die Temperatur wurde für 60 Minuten konstant gehalten, nach behutsamer Zugabe von 0,1 mmol Hydroxylaminhydrochlorid, welches in 30 ml ultra-reinem Wasser gelöst war (alle Chemikalien von Alpha Aesar). Die Pd-Kolloide wurden von Dr. A. Kipke hergestellt.

In der TEM-Aufnahme aus Abbildung 2.7.2 sind Palladium-Nanopartikel mit einem Durchmesser von  $(13,0 \pm 1,3)$  nm dargestellt, die vorher auf einem kohlenstoffbeschichteten TEM-Cu-Gitter abgeschieden wurden. Man konnte die Durchmesserverteilungen der Pd-NP beeinflussen, indem man entweder die relativen Mischungsverhältnisse oder die zeitlichen Abstände zwischen dem Hinzufügen der Pd-Verbindungen und dem Reduktionsmittel Ammoniumchlorid variierte. Dabei veränderten sich die mittleren Durchmesser von 5 nm bis 26 nm. Bei Partikeldispersionen mit größeren Durchmessern verbreiterte sich die Durchmesserverteilung, was mit einem Verlust der Sphärizität einherging. In NP-Dispersionen mit kleinen Kolloiddurchmessern traten häufig ungelöste Zitratrückstände in Erscheinung. Mit der obigen Prozedur erhält man die Dispersion mit den geringsten Durchmessern ohne gleichzeitig ausgefallenes Zitrat.

### **Wachstum von Nanodrähten mit zitratstabilisierten Palladium-Nanopartikeln**

Für das Nanodrahtwachstum wurden 3 ml der wässrigen Pd-NP-Lösung auf einen niedrig p-dotierten (111) 100 mm Si-Wafer gegeben. Dieser wurde vorher mit Aceton, Ethanol und ultra-reinem Wasser gereinigt. Zu der Kolloidlösung wurden 4 ml fünfprozentige Fluorwasserstoffsäure beigefügt. Dabei wurden drei Reaktionen ausgelöst. Zunächst wurde das native Siliziumoxid von der Substratoberfläche entfernt und gleichzeitig mit Wasserstoff terminiert.  $\text{H}^+$  entfernt die stabilisierende Zitratshülle durch Protonierung, so dass schließlich die nun ungeschützten NP an der Oberfläche anhaften. Flüssigkeitsrückstände wurden mit ultra-reinem Wasser abgewaschen und unter strömenden Stickstoff getrocknet. Umgehend nach der NP-Abscheidung wurde das Substrat in das UHV-System zur Nanodrahtsynthese eingeschleust. In der CVD-Kammer wurde der Wafer für 45 Minuten bei 400 °C und einem Druck, der  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar nicht überschritt, getempert. Da die ungekapselten Palladium-Kolloide im Kontakt mit dem Si-Substrat sind kann bei dieser Temperatur Silizium in das Partikel hinein diffundieren. Gemäß SPE-Experimenten sollte das Palladium-Kolloid solange Silizium aufnehmen, bis das Nanopartikel in das siliziumreichste Silizid umgewandelt wurde [226, 227]. Wie im Phasendiagramm aus Abbildung 2.7.1 dargestellt, ist diese stöchiometrische Verbindung bei Temperaturen unterhalb von 800 °C  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Nach dem Tempern wurde die Temperatur auf 495 °C angehoben. Bei einem Monosilanpartialdruck von 0,26 mbar und einem Präkursorgemischfluss von 20 sccm wurde Nanodrahtwachstum für 3 h durchgeführt. Die gewachsenen Nanodrähte sind rechts in Abbildung 2.7.2 dargestellt. Sie besitzen einen Durchmesser von  $(15,3 \pm 1,4)$  nm. Wie man aus der Durchmesserverteilung der ursprünglichen Pd-NP und der Si-Nanodrähte entnehmen kann wuchsen die Durchmesser um etwa 15 % an. Einen Teil der

Durchmesservergrößerung ist auf die volumetrische Ausdehnung der Partikel während der Silizidierung um 40 % zurückzuführen. Nimmt man vereinfachend kugelförmige Partikel an, hätte das einen Durchmesserzuwachs von 12 % zur Folge [91, 228]. Andere Katalysatorpartikelgeometrien (z. B. halbkugelförmig) überträfen diese Durchmesserzunahme. Es hat den Anschein, dass die volumetrische Expansion während der Phasenumwandlung von reinem Palladium zu Dipalladiumsilizid der Grund für den Unterschied zwischen den Durchmessern der Kolloide und der Drähte ist. Darüber hinaus weisen die Durchmesserdispersionen von Pd-NP und Si-Nanodrähten in Abbildung 2.7.2 eine Standardabweichung von etwa 3 nm auf. Es lässt sich festhalten, dass die Si-Nanodrahtverteilung nur unwesentlich gegenüber der Pd-NP-Dispersion verbreitert ist. Die Kolloide scheinen daher weder während der Abscheidung auf den Wafer, noch während des Temperns, noch während des Si-Drahtwachstums agglomeriert oder verschmolzen zu sein. Man kann also darauf schließen, dass ein Nanodraht von einem einzigen Nanopartikel katalysiert wurde. Die Wachstumsrate der Si-Nanodrähte ist mit weniger als 0,6 nm pro Minute um mehr als zwei Größenordnung geringer als bei SPE-Wachstumsexperimenten bei vergleichbaren Temperaturen [229]. Daher können die Silizium-Diffusion durch den Katalysator oder Reaktionen an der Katalysator-Draht Grenzfläche als limitierender Faktor der Wachstumsrate ausgeschlossen werden. Die Ausbeute von abgeschiedenen Nanopartikeln, die einen Nanodraht katalysierten lag zwischen 60 bis 80 %. Dabei sind 70 % der Drähte vertikal zum (111) Si-Substrat. Diese hohe Ausbeute an vertikalen Drähten hängt wohl mit Silizid-VSS-Wachstumsmechanismus zusammen. Bei silizidvermitteltem Nanodrahtwachstum fand man heraus [91, 170], dass ein Draht in Stufen aus (111) Schichten mit Stufenhöhen von bis zu zehn Schichten wächst und dass die Drahtwachstumsrichtung scheinbar mit der relativen kristallographischen Orientierung zum festen Katalysator gekoppelt ist. Im Folgenden wird die Kristallstruktur sowohl des Silizium-Nanodrahtes als auch des Katalysator Nanopartikels untersucht.

### Zusammensetzung des Katalysators

Bisher wurde angenommen, dass das Silizium-Nanodrahtwachstum durch übersättigte Dipalladiumsilizid-Partikel stattfand. Um dies zu überprüfen wurden EDX-Messungen in Zusammenarbeit mit Dr. E. Pippel zur Bestimmung der Komposition des Katalysators durchgeführt. In Abbildung 2.7.3 ist links eine TEM-Aufnahme mit geringer Auflösung eines geknickten Nanodrahtes zu sehen, der auf einem (111) Si-Substrat gezüchtet wurde. Die Grenzfläche zwischen dem Katalysator (dunkler Kontrast in gelb punktiertem Kreis) und Si-Draht ist geringer als der Querschnitt am Sockel des Drahtes. Man kann die zusätzliche Silizium-Menge an der Drahtseite auf parasitäre Si-Abscheidung aufgrund der langen Züchtungsdauer zurückführen. Die Katalysatorspitze (heller Kontrast) ist auf der rechten Seite der Abbildung 2.7.3 vergrößert in einer STEM-Aufnahme eines HAADF-Detektors dargestellt. Ein EDX-Scan mit geringer Auflösung entlang des gelben Pfeils schließt den Katalysator mit dessen Hülle ein. Die Aufzeichnungsdauer eines Messpunktes war 1 s und die laterale Auflösung betrug 0,2 nm. In dieser Analyse wurde an den verschiedenen Stellen die Zusammensetzung der Elemente Sauerstoff, Silizium und Palladium untersucht. Die Kohlenstoffkontamination entlang des EDX-Scans war vernachlässigbar. Die Konzentrationen der übrigen drei Elemente wurden bei jedem Messpunkt auf 100 at.% normiert. An den



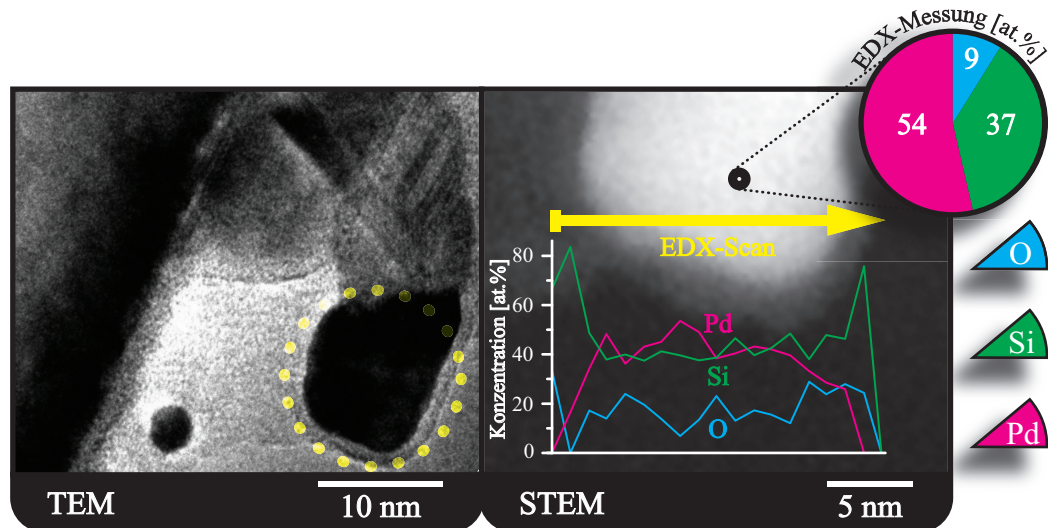


Abbildung 2.7.3. TEM- und STEM-Aufnahmen eines Silizium-Nanodrahtes mit Katalysator; (links) TEM-Aufnahme gemacht mit Philips CM20T TEM, geknickter Si-Nanodraht mit Katalysator (dunkler Kontrast); (rechts) STEM-Aufnahme gemacht mit FEI TITAN 80–300 TEM von gelb punktiertem Bereich des linken Bildes, heller Bereich stellt masse-reicheren Katalysator dar, EDX-Scan entlang des gelben Pfeils die Hülle des Katalysators einschließend; (Ausschnitt) EDX-Messung mit hoher Auflösung an mit schwarzem Kreis markierter Stelle der STEM-Aufnahme.

Randbereichen des Katalysators wurde zum größten Teil Sauerstoff und Silizium detektiert. Das helle Segment der HAADF-Aufnahme weist auf Elemente mit hoher Masse hin. Dies wurde durch die EDX-Abtastung bestätigt, da in diesem Abschnitt Palladium vorgefunden wurde. Die Konzentration ist jedoch entlang des Scans ist bei jedem Messpunkt stets um 50 at.% Pd. Es gibt mehrere Möglichkeiten das Konzentrationsverhältnis zwischen Pd und Si von annähernd 50 zu 50 zu erklären. Zum einen könnte man für das Vorliegen eines PdSi-Katalysators anstelle von Pd<sub>2</sub>Si argumentieren. Dagegen spricht aber die EDX-Hochauflösungsanalyse des schwarz markierten Messpunktes mit einer Aufnahmedauer von 6 s und einer relativen Ungenauigkeit von  $\pm 2\%$ . Nun käme man auf ein nicht-stöchiometrisches Silizid von Pd<sub>x</sub>Si mit  $x \cong 1,5$ . Weder ist letztgenanntes Silizid noch PdSi bei Raumtemperatur stabil. Damit scheint ein Vorliegen dieser Verbindungen eher unrealistisch zu sein. Zum anderen könnte man die erhöhte Silizium-Konzentration im Katalysator auf Silizium-Kristallite in einer Pd<sub>2</sub>Si-Matrix zurückzuführen. Diese Kristallite hätten während der Abkühlphase nach dem Wachstum im ursprünglich übersättigten Katalysator entstehen können. Da aber die Wachstumsrate sehr gering war, kann man auch von einer kleinen Si-Übersättigung im Katalysator über der Gleichgewichtskonzentration der siliziumreichsten stabilen Verbindung ausgehen. Mit der Einbeziehung der über die gesamte EDX-Abtastung gegenwärtige Sauerstoffkonzentration kann man argumentieren, dass eine unbeabsichtigt mitgemessene Siliziumoxid-Hülle den kristallinen Pd<sub>2</sub>Si-Katalysator umgibt. Die Kompensation der Silizium-Menge durch Sauerstoff verschiebt Verhältnis in der hochaufgelösten EDX-Messung zugunsten des stabilen Pd<sub>2</sub>Si. Die Siliziumoxid-Hülle entstand vermutlich durch die TEM-Probenpräparation in Normalatmosphäre, durch Abdünnen der TEM-Probe durch Ionenbeschuss und wie im Anschluss

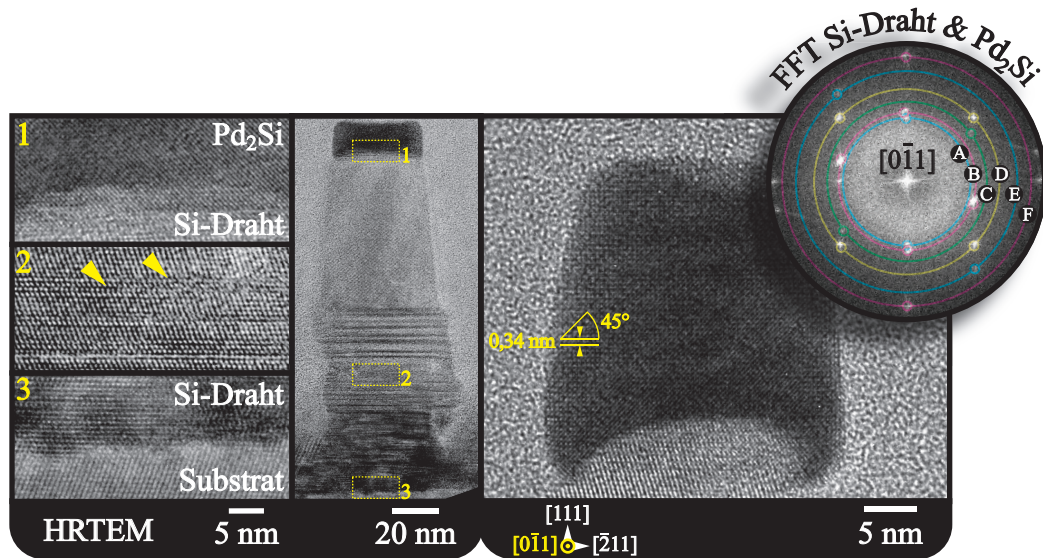


Abbildung 2.7.4. HRTEM-Aufnahmen (Zonenachse  $[0\bar{1}1]$ ) gemacht mit JEOL JEM 4010 von Si-Drähten gewachsen mit  $\text{Pd}_2\text{Si}$  als Katalysator auf Si (111) Substrat; (Mitte) HRTEM-Bild eines Silizium-Nanodrahtes ( $[111]$  Wachstumsrichtung) mit hoher Defektdichte, punktiert markiert sind die Vergrößerungen links daneben: 1) heteroepitaktischer Übergang zwischen Katalysator und Draht, 2) Stapelfehler mit gelben Pfeilen markiert, 3) epitaktische Orientierungsbeziehung zwischen Draht und Substrat; (rechts) HRTEM-Aufnahme von  $\text{Pd}_2\text{Si}$ -Katalysator und Draht, die Höhe der hexagonalen Einheitszelle von  $\text{Pd}_2\text{Si}$   $[0001]$  ist aufgetragen mit 0,34 nm; (runder Ausschnitt) FFT von Draht und Katalysator mit den Ebenen: (A)  $\text{Pd}_2\text{Si}$   $\{10.0\}$ , (B) Si  $\{111\}$ , (C) Si  $\{200\}$ , (D)  $\text{Pd}_2\text{Si}$   $\{01.1\}$ ,  $\{11.1\}$ , (E) Si  $\{220\}$ , (F)  $\text{Pd}_2\text{Si}$   $\{20.0\}$ .

gezeigt wird, womöglich zusätzlich durch Niedrigtemperaturdiffusion von Si durch das Silizid. . Auf die Siliziumoxid-Hülle wird in einem späteren Abschnitt noch tiefer eingegangen.

### Analyse der epitaktischen Orientierungsbeziehung zwischen Katalysator und Draht

Im vorigen Abschnitt wurde festgestellt, dass das Verhältnis zwischen Palladium und Silizium im Katalysator größer als drei zu zwei sein muss. Die Struktur des Katalysators und dessen Orientierungsbeziehung zum Si-Draht wird im Folgenden mit Hilfe von hochaufgelösten TEM-Aufnahmen bestimmt. Darüber hinaus wird auf die Gitterdefekte des Drahtes und dessen kristallographische Orientierung zum Substrat eingegangen.

In Abbildung 2.7.4 sind zwei Nanodrähte mit den Katalysatoren (dunkler Kontrast am oberen Drahtende) in HRTEM-Aufnahmen dargestellt. Bereits in der Vergrößerung des ersten Ausschnitts vom linken Nanodraht ist der epitaktische Übergang zwischen Draht und Katalysator ersichtlich. Zur strukturellen Analyse des Katalysators wird das Drahtende der rechten Aufnahme verwendet. Wie man dieser HRTEM-Aufnahme entnehmen kann ist der gesamte Katalysator einkristallin und weist keine erkennbaren Defekte auf. Der Abstand der zwischen den Netzebenen im Katalysator senkrecht zur Wachstumsrichtung ist 0,34 nm und damit um etwa 9 Prozent größer als der Ebenenabstand der Si (111) mit 0,31 nm.

Dies stimmt mit Beobachtung von [230], die die epitaktische Beziehung zwischen  $\text{Pd}_2\text{Si}$  und Si (111) untersuchten, überein. Die Struktur von Dipalladiumsilizid ist isomorph mit  $\text{Fe}_2\text{P}$ , welches über eine hexagonale Einheitszelle beschrieben wird. Die Gitterparameter von  $\text{Pd}_2\text{Si}$  sind  $a = 0,65 \text{ nm}$  und  $c = 0,34 \text{ nm}$ . Mit einer FFT-Analyse (Zonenachse  $[0\bar{1}1]$ ) wird die Orientierungsbeziehung des Si-Drahtes mit dem Katalysator bestimmt. Die Si-Drahtspitze wird als innerer Standard zur Identifizierung des Katalysators benutzt. Mit Hilfe der Beugungsreflexe von Silizium konnte  $\text{Pd}_2\text{Si}$  identifiziert werden. Es konnte die parallele Orientierungsbeziehung zwischen Si (111) und  $\text{Pd}_2\text{Si}$   $\{00.1\}$  bzw.  $\{00.2\}$  mit Si  $[11\bar{2}] \parallel \text{Pd}_2\text{Si}$   $[2\bar{1}\bar{1}0]$  nachgewiesen werden. Damit ergibt sich eine Gitterfehlpassung von 1,8 % bzgl. der Si (111) Grenzflächenebene und der Silizid-Basisebene. Die Fehlpassung für Ebenen senkrecht zur Grenzfläche beträgt etwa 9,5 Prozent. Links in Abbildung 2.7.4 ist ein ungeknickter Silizium-Nanodraht mit einer  $[111]$  Wachstumsrichtung zu sehen. Die Wachstumsdauer betrug 5 h bei  $485 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Monosilanpartialdruck  $0,32 \text{ mbar}$ . Bereits in der geringeren Vergrößerung ist die hohe Defektdichte (dunklere planare Kontraste) im Draht zu sehen. Darüber hinaus fällt annähernd konstantes Tapering (zumindest auf der rechten Drahtseite) auf, das auf zusätzliche Si-Abscheidung an der Drahtseite während der langen Wachstumsdauer zurückzuführen ist. Ein gleichmäßiges Tapering über die gesamte Drahtlänge spricht für eine konstante Wachstumsrate. Im mittleren Ausschnitt des Drahtes sind mit zwei Pfeilen exemplarisch Stapelfehler markiert. Wenn man den dritten und den zweiten Ausschnitt vergleicht sieht man, dass diese Bereiche verzwillingt sind. Es wurde bereits in SPE-Experimenten – durchgeführt bei vergleichbaren Temperaturen – festgestellt, dass Zwillingsgrenzen die dominantesten Defekte darstellen [227]. Diese wurden auf Kontaminationen während der Kristallisation zurückgeführt. Wendet man diese Argumentation auf den abgebildeten Draht an, scheinen die verunreinigungsbedingten Defekte bei der halben Drahthöhe abzuklingen. Es ist plausibel dies in Verbindung mit einer Veränderung des Katalysators während des Wachstums zu sehen. Dieser Reinigungsprozess scheint nach der halben Wachstumsdauer abgeschlossen zu sein. Der dritte Ausschnitt ist eine Vergrößerung der Grenzregion zwischen Nanodraht und Substrat. Das Substrat und der Si-Draht haben eine epitaktische Orientierungsbeziehung, wobei auch hier Stapelfehler eher die Regel als die Ausnahme bilden.

### Die Form der Grenzfläche zwischen Draht und Katalysator

Im Abschnitt über die Berechnung der Drahtform und bei Experimenten zum Nanodrahtwachstum mit Gold wurde festgestellt, dass Si  $\{111\}$  die Grenzfläche zwischen dem Draht und dem Katalysator ist. Dies gilt nicht nur für Drähte, deren Wachstumsrichtung  $\langle 111 \rangle$  ist, sondern auch für ungerichtete Drähte mit beliebigen Orientierungen (s. planares Drahtwachstum Abschnitt 2.4.2). Darüber hinaus zeigten in situ TEM-Untersuchungen des VSS-Wachstums von Silizium-Nanodrähten sowohl mit Palladium-Silizid als auch Kupfer-Silizid eine  $\{111\}$  Ebene als Grenzfläche zwischen Draht und Katalysator [91, 170]. Dabei wiesen nicht nur Drähte mit  $\langle 111 \rangle$  Wuchsrichtungen diese Grenzfläche auf sondern auch Nanodrähte mit  $\langle 110 \rangle$  Orientierungen. Diese Erscheinung hängt mit dem Wachstumsmechanismus zusammen, bei dem der Draht mittels Schichtwachstum mit der Schichthöhe von einer oder mehreren  $\{111\}$  Si-Ebenen (bis zu zehn Si  $\{111\}$ ) sukzessive in die Länge wächst. Die energetisch günstigste Stelle für die Nukleation

einer neuen Schicht ist an einem Punkt der Dreiphasengrenze. Von dieser Stelle an propagiert die wachsende Wachstumsfront genährt vom Silizium im Katalysator an die gegenüberliegende Drahtseite bis die Schicht vollendet ist. Mit der Keimbildung einer neuen Schicht beginnt der Modus von Neuem. In Abbildung 2.7.4 ergibt sich allerdings ein anderes Bild. Hier sind die Grenzflächen zwischen Katalysatoren und Si-Drähten konkav und nicht planar geformt. Besonders in der rechten Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass sich die oberste (111) Si-Ebene in der Mitte des Drahtes und nicht am Drahttrand befindet. Diese konkaven Grenzflächenformen sind repräsentativ für die beobachteten Grenzflächen von Silizium-Nanodrähten mit Palladium-Silizid als Katalysator. Bei Wachstumsexperimenten mit niedrigen Temperaturen von Renard et al. [90] ist dieses Phänomen auch zu sehen, welches aber nicht weiter diskutiert wurde. Den in situ Wachstumsbeobachtungen folgend [91], scheinen diese Grenzflächenformen durch Prozesse nach Beendigung des eigentlichen Drahtwachstums entstanden zu sein.

Allen beobachteten Drähten ist eine Wölbung vom Drahttrand zum höchsten Punkt in der Drahtmitte gemein. Die Stärke dieses Effekts skaliert mit der Dicke des Katalysators. In der linken Aufnahme von Abbildung 2.7.4 ist ein flacher Katalysator mit geringer Wölbung dargestellt. Dagegen ist im rechten Bild ein fast quadratischer Katalysator zu sehen, bei dem die Krümmung entsprechend stärker ausgeprägt ist. Festzuhalten ist, dass bei beiden eine epitaktische Orientierungsbeziehung zwischen Si-Draht und Katalysator besteht. Silizium am Drahtende kann durch den Katalysator bei niedrigen Temperaturen diffundieren und an dessen Oberfläche gelangen. Dieses Phänomen der Niedrigtemperaturdiffusion wurde von Xie et al. bereits für Gold als Katalysator festgestellt [231]. Bei Temperaturen unterhalb von 250 °C wurde ein gewachsener Si-Draht durch sukzessive Diffusion von Si durch den Katalysatorrand bis zur Drahtbasis abgetragen und durch Oxidation in einen amorphen  $\text{SiO}_x$ -Draht umgewandelt. Bei den oben betrachteten Silizium-Nanodrähten mit Silizid als Katalysator kann ein ganz ähnlicher Prozess die Randbereiche des Si-Drahtendes abgetragen und an die Katalysatoroberfläche befördert haben. Die Si-Diffusion kann durch eine dickere Silizidschicht behindert werden und das favorisiert die Diffusion durch die Silizidrandbereiche, da der Weg zur Katalysatoroberfläche ein geringerer ist. Damit bleiben die zentralen Bereiche des Drahtes intakt während der Rand abgetragen wird und letztendlich eine Grenzfläche mit starker Krümmung zurückbleibt. Ein Hohlraum unterhalb des Katalysators ist nicht entstanden, da das Silizid die nun freigewordenen Stellen einnahm. Eine gleichmäßigere Abtragung des Si-Drahtes erfolgt bei flachen Katalysatoren, damit ergibt sich eine schwächere Krümmung der Grenzfläche. Unterstützt wird diese These, da für Silizium eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit durch Dipalladiumsilizid beobachtet wurde [230].

Die Silizium-Diffusion durch den Katalysator gibt auch eine Erklärung dafür, weshalb eine vergleichsweise dicke Silizium-Oxidhülle um den Katalysator in den obigen EDX-Messungen gefunden wurde. Neben Raumtemperaturdiffusion wird die Hauptursache für die Si-Diffusion die Temperaturbelastung der Proben während der TEM-Probenpräparation (bis zu 150 °C) sein. Die Annahme der Si-Niedrigtemperaturdiffusion durch den Katalysator könnte in zukünftigen Experimenten durch in situ TEM-Experimente bestätigt werden.

### 2.7.3. Schlussbemerkung zum Si-Drahtwachstum mit Palladium-Nanopartikeln

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Silizium-Nanodrahtzüchtung mit Palladium-Nanopartikeln vorgestellt. Zunächst wurde die Synthese von Palladium-Kolloiden mit Zittrathüllen in wässriger Lösung dargestellt. Sowohl diese Hülle als auch das wässrige Dispersionsmittel waren die Grundvoraussetzung für die spätere Züchtung von epitaktischen Si-Nanodrähten mit den Kolloiden. Nur durch die gleichzeitige Entfernung der nativen Oxidschicht vom Substrat und der Entfernung der stabilisierenden Kolloidschutzhülle mit der HF-Behandlung konnte garantiert werden, dass ein einzelnes Partikel – nicht agglomerierte Partikel-Cluster – auf dem Wafer mit Kontakt zum Si-Substrat abgeschieden werden konnte. Diese zunächst elementaren, rein metallischen Partikel mit Durchmessern von  $(13 \pm 1)$  nm transformierten durch einen Temperschritt unterhalb der eigentlichen Wachstumstemperatur in Dipalladiumsilizid-Partikel. Diese Partikel fungierten im Anschluss als Katalysatoren für Silizium-Nanodrähte deren Durchmesser auf  $(15 \pm 1)$  nm anwuchs. Der Größenunterschied zwischen den elementaren Pd- und den Silizid-Partikeln wurde auf eine volumetrische Zunahme durch den Silizidierungsprozess zurückgeführt.

Die Drähte weisen eine hohe Dichte an planaren Defekten auf. Es konnte die Orientierungsbeziehung zwischen dem Si-Drahtende und dem Silizid-Katalysator auf einen epitaktischen Übergang von Si (111) || Pd<sub>2</sub>Si (0001) zurückgeführt werden. Diese epitaktische Korrelation hat auch Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Katalysator-Draht Systems. Experimentelle Untersuchungen an Schichtsystemen zwischen dem Silizid und n-dotiertem Si ergaben für diesen Übergang eine Schottky Barriere von 0,71 eV [228, 232]. Mit zusätzlicher n-Typ Dotierung während des Drahtwachstums erhielt man in einem Schritt Nanodraht-Schottky-Dioden. Schottky-Barrieren-FETs mit Source und Drain Nickel-Silizid-Kontakten zeigten bereits vielversprechende Eigenschaften für den CMOS-Einsatz [220, 233].

In den REM- und TEM-Aufnahmen in diesem Abschnitt kann man nicht die klassische Sockelverbreiterung von Si-Nanodrähte feststellen, die wie in Abschnitt 1.3.1 noch berechnet, typisch für das epitaktische VLS-Wachstum ist. Das Fehlen der Drahtbasisverbreiterung ist ein erstes Indiz für die VSS-Synthese. Hinzu kommt, dass bei situ TEM-Wachstumsexperimenten von Si-Nanodrähten mit Palladium-Silizid gezeigt werden konnte, dass der Katalysator während der Drahtsynthese bei Temperaturen, die um mindestens 50 K über den oben verwendeten lagen, fest war [91].

HRTEM-Aufnahmen der Katalysatorgrenzflächen wiesen Krümmungen auf, die mit der jeweiligen Katalysatorhöhe korreliert waren. Diese Erscheinung wurde auf die Niedrigtemperaturdiffusion von Silizium durch oberflächennahe Katalysatorschichten während der Lagerung an Luft und der TEM-Probenpräparation zurückgeführt.



# Zusammenfassung

Das Ziel meiner Arbeit war die Evaluierung materialsystembedingter Eigenheiten von Katalysatoren und deren Auswirkung auf das Wachstum von Silizium-Nanodrähten. Im letzten Teil dieser Dissertationsschrift sollen die Ergebnisse der einzelnen Abschnitte miteinander verglichen und zusammenfassend bewertet werden. Die beschriebenen Merkmale haben Auswirkungen sowohl auf die Wachstumsparameter und Züchtungsregime als auch auf die Qualität der Silizium-Kristalle. Die Arbeit wurde in die Fragestellungen über „Thermodynamische Betrachtungen des Nanodrahtwachstums“ und „Silizium-Nanodrahtwachstum“ aufgeteilt, die zunächst separat voneinander theoretische und experimentelle Aspekte der homoepitaktischen Drahtsynthese beleuchteten. Obwohl die theoretischen Betrachtungen allgemeiner Natur sind beziehen sie sich letzten Endes doch auf die Drahtsynthese mit CVD. Nur diese Methode erlaubt die Kombination des Wachstums epitaktischer Nanodrähte mit der Auswahl aus einer Vielzahl von verschiedenen Katalysatormaterialien.

An erster Stelle stand die Erläuterung der Funktionsweise des Si-Nanodrahtwachstums mittels des anerkannten VLS-Mechanismus mit Au als Katalysator. Dabei wurden die zwei grundlegenden Vorgaben vorgestellt, die benötigt werden, um Silizium-Kristalle metallkatalytisch herzustellen. Für die VLS-Methode muss sowohl eine Silizium-Übersättigung in der Gasphase bzw. im Katalysatortropfen als auch ein eutektisches Phasendiagramm zwischen dem Katalysatormetall und Silizium vorliegen. In charakteristischen Parametern zur Drahtzüchtung ausgedrückt bedeutet dies, dass VLS-Wachstum von Si-Drähten mit Au erst bei Temperaturen oberhalb des Eutektikums und ausreichendem Präkursor-Druck stattfindet.

Dies ist aber nur eine extrem vereinfachte Beschreibung und gilt nur für Wachstum von Drähten mit großen Durchmessern ( $\gg 20$  nm), bei denen Unterkühlungs- und Größeneffekte vernachlässigbar sind. Da darüber hinaus die Drahtzüchtung weder auf Au als das Katalysatormetall noch auf Silizium als zu züchtenden Kristall beschränkt ist, wurde anschließend die Darstellung des VLS-Mechanismus um zusätzliche Materialsysteme erweitert, mit der Absicht herauszufinden, inwieweit sich ein Verringern der Katalysatorgröße auf das Phasenverhalten dieser Systeme auswirkt. Untersucht wurden die binären, einfach-eutektischen Phasendiagramme von Au-Ge, Ag-Ge, Ag-Si und Au-Si. Um die Skalierungseinflüsse – in anderen Worten die Auswirkung eines zunehmenden Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses – auf Katalysatoren berechnen zu können, wurde zunächst eine mathematische Beschreibung der jeweiligen binären Systeme von Volumenmaterialien erarbeitet. Mit der CALPHAD-Methode konnten die Phasengrenzen unter Einbeziehung der relevanten Gibbs-Energien mit einem selbstgeschriebenen Mathematica-Skript ermittelt werden. Als Ergebnis erhielt man errechnete Werte für die Eutektika, deren Abweichungen von experimentellen Erhebungen für die Temperatur und



Komposition geringer als 0,1 bzw. 1 Prozent sind. Es ist im Gegensatz zu makroskopischen bei nanoskopischen Systemen der Einfluss der Oberfläche auf das Mischungsverhalten nicht mehr vernachlässigbar. Durch Berücksichtigung der spezifischen Oberflächenenergien der beteiligten Phasen konnten Phasengrenzen kleiner Systeme neu bestimmt werden. Für das Nanodrahtwachstum hat das eine Ausweitung des VLS-Regimes hin zu geringeren Temperaturen zur Folge. So könnte z. B. die VLS-Synthese mit Au oder Ag von Silizium-Nanodrähten mit Durchmessern um zehn Nanometer bereits bei 328 °C bzw. 792 °C stattfinden. Es eignet sich besonders das Au-Si-System zur Überprüfung der Eutektikumsverschiebung, da ausschließlich flüssige Au-Partikel Si-Drähte katalysieren können sollten. In guter Übereinstimmung mit der Berechnung konnten Westwater et al. [24] 10 nm dicke Si-Nanodrähte mit Au als Katalysator noch bei Temperaturen von 320 °C züchten. Vielversprechender für einen möglichen späteren Einsatz in elektronischen Bauteilen ist zumindest bei Typ A Katalysatoren (bildet mit Si kein Silizid, über dem Eutektikum hohe Si-Löslichkeit, bei Al und Ag geringe Si-Löslichkeit unter dem Eutektikum) jedoch das VSS-Regime. Die Phasendiagramme weisen geringere Halbleiterlöslichkeiten in der jeweiligen metallischen  $\alpha$ -Phase auf, so dass bei der Züchtung von axialen Heterostrukturen ein geringerer Reservoireffekt den Übergangsbereich zwischen z. B. Silizium und Germanium schmälern kann.

Im folgenden Abschnitt wurden Aspekte des homoepitaktischen Drahtwachstums betrachtet. Die VLS-Synthese basiert einer engen Interaktion zwischen Katalysator und Si-Draht. Am offensichtlichsten wird dies durch die Tatsache, dass die spezifischen Oberflächenenergien von dem flüssigen Katalysator, Si-Draht und der Grenzfläche die Drahtform bestimmen. So ließ sich das Phänomen der verbreiterten Basis homoepitaktischer Drähte basierend auf früheren Studien [55, 12] erklären und darauf aufbauend konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Oberflächenenergien verschiedener Katalysatoren letztlich in unterschiedlichen Drahtformen resultieren. Für die Katalysatoren Au, Ag und Ga wurden die zugehörigen Drahtformen evaluiert. Die Berechnung epitaktischer Drahtformen für Au und Ag als Katalysator ergaben im Grunde identische Sockelformen, was mit Versuchsergebnissen übereinstimmt. Hingegen erhielt man eine Si-Basis mit Ga als Katalysator, die nicht mit den in der Literatur publizierten Formen übereinstimmen. Galliumkatalysierte Drähte sind üblicherweise nur schwer herzustellen und falls Wachstum doch erfolgreich war, weisen die Drähte viele Knickstellen auf [58, 69]. Der Grund für die Schwierigkeit der Züchtung gerader epitaktischer Drähte mit Ga konnte mit der Entwicklung eines Wachstumsstabilitätskriteriums gefunden werden. Dieses Kriterium basiert auf den Evaluierungen der Oberflächenenergien von Nebol'sin et al. [10, 13] und wurde im Rahmen dieser Arbeit um die Bedingungen, die aus einer verbreiterten Sockelbasis resultieren, erweitert. Das Kriterium untersucht die Fähigkeit des Tropfens resultierend aus den energetischen Gegebenheiten nach einer Störung seiner Ausgangsposition wieder in seine alte Lage zurückzufinden und von da an das Wachstum fortzusetzen. Dieses erweiterte Stabilitätskriterium besagt, dass bereits ab einer geringen Drahthöhe das Wachstum mit Ga instabil wird und der Tropfen deshalb eher beginnt die Seitenfläche zu benetzen. Wachstum gerader und epitaktischer Drähte wird mit Ga und allen anderen Typ B Katalysatoren nahezu unmöglich. Das erweiterte Stabilitätskriterium diente im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Richtlinie, anhand der die Katalysatoren ausgewählt wurden. Dieses Kriterium konnte zusätzlich eine Erklärung dafür liefern, weshalb



epitaktische Silizium-Drähte mit Au als Katalysator besonders im Anfangsstadium zum Abknicken neigen. Man kann diese besondere Erkenntnis auf alle anderen VLS-Katalysatoren erweitern, dass das Wachstum von epitaktischen Si-Drähten im absoluten Anfangsstadium – bei einer geringeren Höhe als dem halben Anfangsradius – instabiler ist als in der darauf folgenden Phase. Es besteht daher immer eine initiale Abknickwahrscheinlichkeit abhängig von den spezifischen Oberflächenenergien. Für eine potentielle Anwendung in elektronischen Schaltkreisen ist das Abknicken unerwünscht. Daher bedarf es einer Prozessoptimierung. Ein Wachstum freistehender Drähte wird der gerichteten Züchtung in Masken oder Membranen weichen müssen.

Im letzten Abschnitt des theoretischen Kapitels wurde die Änderung des chemischen Potentials des Nanodrahtes in Folge der sich verändernden Katalysatorform beim epitaktischen Drahtwachstum untersucht. Zunächst wurde mit der Geometrie des Drahtsockels ein Formalismus für die Gibbs-Energie und damit für das chemische Potential hergeleitet. Anhand dreier verschieden gezüchteter Drähte wurde exemplarisch das chemische Potential im Verlauf der zunehmenden Drahthöhe ermittelt. Allen drei Beispielen war gemeinsam, dass nach einer Drahthöhe, die dem Anfangsdurchmesser entspricht, die Drähte das chemische Potential des Gibbs-Thomson-Effekts als Kontinuumswert erreichten. Jedoch ist vom Anfangskontaktwinkel abhängig, ob die Übersättigung des Drahtes am Beginn größer oder kleiner ist als im stationären Zustand, bei dem sich Durchmesser und Tropfenform nicht mehr ändern. Es mag zunächst verwundern, dass die Übersättigung am Anfang größer sein kann – obwohl der Draht hier dicker ist – als am Ende. Doch bei geringeren Anfangskontaktwinkeln wird zunächst viel neue Drahtoberfläche im Vergleich zum Drahtvolumen geschaffen, welches sich entsprechend in größeren chemischen Potentialen niederschlägt. Mit der Ermittlung der Drahtübersättigung konnte die Silizium-Konzentration im Katalysatortropfen zwischen der initialen und stationären Phase abgeschätzt werden. Da sich v. a. bei kleineren Drähten die Konzentrationsdifferenzen erheblich vergrößern, könnte man mit einer Züchtungsmethode, bei der man genau die Übersättigungen einstellen kann (z.B. MBE), das Drahtwachstum bis zu einem gewissen Punkt zum Stillstand gelangen lassen, obwohl weiterhin Silizium aus der Gasphase bzw. im Katalysator angeboten wird.

Das zweite Kapitel dieser Thesis befasste sich mit Ergebnissen aus Wachstumsexperimenten mit drei verschiedenen Katalysatoren. Es wurden Prozessbedingungen für die Nanodrahtsynthese gewählt, die den Anforderungen der CMOS Standards genügen. Damit konnte simuliert werden, inwieweit sich die verschiedenen Katalysatoren für einen möglichen späteren Einsatz in elektronischen Bauteilen eignen. Man kann argumentieren, dass die zwei wichtigsten Voraussetzungen für eine spätere Anwendung zum einen das direkte, gerichtete Drahtwachstum auf dem später weiterzuverarbeitenden Wafer (als weiterer Prozessschritt zur Herstellung eines integrierten Schaltkreises) und zum anderen eine maximale Temperaturbelastung des Substrats von 500 °C ist. Darüber hinaus kann man die Wachstumsergebnisse besser vergleichen, wählt man ähnliche Syntheseparameter für die drei Katalysatoren aus. Im Verlauf der Wachstumsuntersuchungen der drei Katalysatoren konnten auch Erkenntnisse über Präkursorengemische, die Monosilan bzw. Disilan enthalten, gewonnen werden. Es stellte sich heraus, dass bei der Anwendung von Disilan die Vorteile einer potentiell geringeren Wachstumstemperatur i. A. die

Nachteile des parasitären Filmwachstums besonders bei langen Wachstumsdauern nicht aufwiegen konnten.

Es wurde zunächst Au als Standardkatalysator zur CVD-Nanodrahtsynthese verwendet mit der Absicht eine großflächige quadratische Anordnung von identischen Nanodrähten zu erhalten. Dazu wurden als erster Schritt die Wachstumsparameter für die Drahtsynthese von geraden zunächst ungeordneten Drähten ermittelt. In Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen [63, 142] konnte bei Temperaturen um 490 °C und einem geringen Disilanpartialdruck um  $10^{-3}$  mbar die höchste Ausbeute – 98 % – von vertikalen und ungeknickten Nanodrähten mit epitaktischer Orientierungsbeziehung zum (111) Substrat gewonnen werden. Diese hohe Ausbeute konnte mit dem im Theoriekapitel postulierten erweiterten Nebol'sin-Kriterium erklärt werden. Mit den Wachstumsparametern wurde versucht eine vergleichbare Ausbeute von geordneten Drähten zu erhalten. Bisher wurden großflächige Si-Drahtanordnungen (Drahtdurchmesser > 1  $\mu\text{m}$ ) nur mit Standardfotolithografie erreicht [70]. Als Weiterentwicklung davon wurde mit Laser-Interferenz-Lithografie versucht, sowohl die Periodizität als auch die mittleren Durchmesser um mehr als eine Größenordnung zu verringern und gleichzeitig die gleiche Flächenbedeckung von mehreren Quadratzentimetern zu erhalten. Dazu wurde Au in eine mit LIL-vorstrukturierte Fotolackmaske, die sich auf einem Si (111) Substrat befand, gedampft. Die Prozessierung bis hin zum Temperschnitt war sehr viel versprechend, doch selbst nach Optimierung der Drahtwachstumsbedingungen – Verwendung von reinerem Au, Bedampfung im UHV, Wechsel zu Monosilan – konnte maximal eine Vertikalität von 40 % erreicht werden. Jedoch korrespondierten die Durchmesser nahezu aller Drähte mit den Lochgrößen und den abgeschiedenen Au-Mengen, so dass Ostwald-Reifung offensichtlich vermieden werden konnte. Ein Großteil der Nanodrähte wuchs planar auf dem Oxid entlang. HRTEM-Untersuchungen zeigten, dass nicht nur die vertikalen, sondern auch die planaren Drähte eine sehr geringe Defektdichte aufwiesen. Es gab Hinweise, dass sich sogar der Standard-Wachstumsmechanismus zwischen den senkrechten und horizontalen Drähten nicht unterschied, da beide Spezies {111} Grenzflächen zwischen Katalysator und Draht teilten. Daraus konnte man schließen, dass nicht wachstumsbehindernde Verunreinigungen sondern die Gegenwart der Oxidmaske das Wachstum beeinflusste. Drähte wählten die Horizontalität, um damit deren chemisches Potential durch Kontakt mit dem Oxid im Vergleich zu den berechneten Potentialen freistehender Drähte im Abschnitt 1.3.3 zu verringern. Eine höhere Ausbeute von geordneten, vertikalen Nanodrähten kann man von der Züchtung in dicken Membranen erwarten, da ein Abknicken während des Wachstums unterbunden werden kann. Die Methode der Wahl scheint allerdings noch nicht gefunden worden zu sein, da u. a. auch das Wachstum in AAO-Membranen wegen mangelnder Reproduzierbarkeit problembehaftet ist [99, 145].

Ziel des darauf folgenden Abschnittes war es die Synthese von Si-Nanodrähten mit Ag als Katalysator unterhalb des Eutektikums vorzustellen. Dem Drahtwachstum unter 800 °C mit Ag wurde bisher nahezu keine Beachtung geschenkt, wohl wegen der landläufigen Meinung, dass man Si-Drähte analog zu Au nicht mit festem Ag züchten könne. Eine erneute Evaluierung des Ag-Si-Phasendiagramms [35] ergab aber die nötige Voraussetzung für VSS-Wachstum mit einem Typ A Katalysator: Silizium-Löslichkeit in festem Ag. Mit Wachstumstemperaturen unter 500 °C wurden Si-Nanodrähte mit Durchmessern um 10 nm gezüchtet. Diese ultra-dünnen

Drähte wurden epitaktisch auf unterschiedlich orientierte Substrate aufgewachsen, wobei die bevorzugte Wachstumsrichtung  $\langle 110 \rangle$  war. Schon aus den frühesten Untersuchungen von R. S. Wagner und W. C. Ellis ist bekannt, dass VLS-Wachstum von mikrometerdicken Drähten mit Ag die  $\langle 111 \rangle$  Richtungen favorisiert. Doch im Unterschied zu goldkatalysierten Drähten befand sich der Übergangsbereich bei der Ag-Katalyse zwischen den bevorzugten Richtungen  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  oberhalb von 50 nm Drahtdurchmesser. Ein bedeutender Hinderungsgrund für die Einbindung von gewachsenen Si-Nanodrähten in die Nanoelektronik war bisher die unzureichende Entfernbarekeit des oberflächlichen Katalysatormetalls nach dem Züchtungsprozess. Es wurde im Zuge dessen die Säuberungswirkung der Silizium-Oberflächen von Ag mit rotem Blutlaugensalz und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung mit XPS-Messungen untersucht. Nach der Entfernung konnte kein Ag mehr detektiert werden. Für Ag ergab die Analyse eine maximale Restkontamination von Ag-Oberflächenatomen von  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Dieser Wert spiegelt aber nicht das wahre Reinigungsvermögen der Prozedur wieder, sondern resultiert aus der beschränkten Auflösung der Untersuchungsmethode. Es ist daher möglich, dass man mit dieser Reinigungsmethode CMOS-kompatible Restkontaminationswerte (max.  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) erhält. Si-Nanodrähte mit Ag als Katalysator weisen eine vergleichbare Morphologie auf wie die mit den anderen Typ A Katalysatoren gewachsenen Drähte. Die Defektdichte ist durchweg gering und neben einkristallinen Drähten treten vereinzelt Kristalle mit Stapelfehlern oder Zwillingsgrenzen auf. Bezieht man die Berechnung der eutektischen Temperaturen aus dem ersten Kapitel in die Betrachtung mit ein, so erhält man das VSS-Wachstumsregime für 10 nm dicke Si-Nanodrähte mit Ag als Katalysator bei Temperaturen unter 500 °C. Das Ausbleiben des noch im Abschnitt 1.3.1 berechneten, für das epitaktische VLS-Wachstum üblichen Drahtsockels ist ein weiteres Indiz für einen festen Katalysator während des Wachstums. Nanodrähte, die mit dem anderen Typ A Alternativkatalysator Al gezüchtet wurden, weisen hohe Verunreinigungs- bzw. Dotierkonzentrationen mit dem Katalysatormetall (bis zu  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) auf. Bei EDX-Untersuchungen an mit Ag gezüchteten Si-Drähten konnte man keine derart hohen Konzentrationen feststellen. Es bietet sich also im Vergleich zu Al bei Ag ein völlig anderes Bild; bei Si-Drähten mit Al als Katalysator ist eine p-Dotierung unausweichlich, wohingegen man bei der Silber-Katalyse in Übereinstimmung mit [216] bzgl. des elektronischen Verhaltens von intrinsischen Silizium-Drähten ausgehen kann. Es eröffnet sich daher eine größere Variabilität bzgl. einer Dotierung mit Silber als Katalysator während des Si-Drahtwachstum und im Anschluss daran. Im Besonderen sind noch elektrische Untersuchungen an diesen mit festem Ag gezüchteten Si-Drähten notwendig. Gelänge es die Drahtdurchmesser um etwa die Hälfte zu reduzieren, beginnen Quanteneffekte die Si-Bandlücke in den Drähten zu beeinflussen. Dies wurde bereits theoretisch und experimentell an Quantenpunkten [234, 235] und porösem Silizium [236] untersucht und verschiedene Quanteneffekte hätten diverse potentielle Anwendungsgebiete. So könnte ballistischer Ladungsträgertransport in Quantendraht Transistoren realisiert werden [237], oder man könnte mit einer Tandemsolarzellenkombination z. B. aus monokristallinen Si-Zellen und Si-Nanodrähten höhere Effizienzen wegen unterschiedlicher Bandlücken erreichen [238].

Im letzten Abschnitt dieser Dissertation wurde das Wachstum von Silizium-Nanodrähten mit Pd als Katalysator betrachtet. Anders als in den beiden vorherigen

Abschnitten wurde nun ein anderer Weg der Katalysatordeposition beschrieben. Es wurde das Metall für die späteren Drahtsynthese nicht im UHV-System abgeschieden sondern mittels Kolloiddeposition auf den Wafer aufgebracht. Dafür wurden Pd-Nanopartikel in wässriger Lösung synthetisiert, deren stabilisierende Hülle aus Citrat bestand. Diese Schale bereitete mehrere Vorteile. Zunächst verhinderte sie das Agglomerieren der Pd-Kolloide. Der wahre Vorteil dieser Stabilisierung erwies sich bei der Partikeldeposition auf das Wachstumssubstrat. In einem einzigen Schritt konnte die Hülle entfernt, der Wafer wasserstoffterminiert und die nun ungekapselten NP abgeschieden werden. Die so abgeschiedenen NP wurden als Katalysatoren für die VSS-Züchtung von ultra-dünnen Nanodrähten mit Durchmessern um  $(15 \pm 1)$  nm verwendet. Die Wachstumsbedingungen konnten so eingestellt werden, dass Ostwald-Reifung vermieden wurde und ein einziges Partikel einen einzigen Nanodraht katalysierte. EDX- und HRTEM-Untersuchungen ergaben, dass der Katalysator am Drahtende aus Dipalladiumsilizid bestand. Dieses siliziumreichste, unter 500 °C stabile Pd-Silizid entstand während des Temperprozesses aus dem zunächst reinem Pd-NP durch sukzessive Anreicherung mit Si vom Substrat. Im Unterschied zu den mit festem Silber katalysierten Nanodrähten, ist die  $\langle 111 \rangle$  Orientierung die favorisierte Wachstumsrichtung von Si-Drähten mit Pd<sub>2</sub>Si als Katalysator in diesem Durchmesserbereich. Die errechneten Wachstumsraten von unter 0,6 nm pro Minute und die damit verbundenen langen Wachstumsdauern geben eine Erklärung dafür, weshalb in früheren Experimenten kein Drahtwachstum bei den verwendeten Temperaturen beobachtet wurde. Da der Katalysator eine kristallographische Orientierungsbeziehung zum Draht von Si (111) || Pd<sub>2</sub>Si {00.1} mit Si  $[11\bar{2}]$  || Pd<sub>2</sub>Si  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  wie bei [91] aufwies und die Wachstumstemperatur unter 500 °C war, wurde für die Drahtsynthese der Si (111) VSS-Schichtwachstumsmechanismus angenommen. Dies lies aber die Frage offen, weshalb die Grenzfläche zwischen dem Draht und dem Katalysator gebogen war. Aufklärung lieferte die EDX-Analyse des Katalysatorrandes. Es wurde eine vergleichsweise dicke Siliziumoxid-Hülle gefunden, die das Silizid umgab. Es wurde Niedrigtemperaturdiffusion von randnahen Silizium-Atomen der Katalysator-Draht Grenzfläche durch Pd<sub>2</sub>Si vorgeschlagen. Dieser Prozess konnte qualitativ durch Korrelation der Katalysatorhöhe mit dem Krümmungsradius der Grenzfläche bestätigt werden. Typisch für die VSS-Drahtsynthese mit Siliziden ist die Vielzahl an planaren Defekten (Stapelfehler und Zwillingsgrenzen) im Draht und wie schon bei der Drahtsynthese mit Silber argumentiert, spricht ein Ausbleiben einer verbreiterten Drahtbasis zusätzlich für feste Katalysatoren während des Wachstums. .

Vergleicht man die Ergebnisse aus dem Wachstumskapitel sind v. a. die Resultate mit Silber vielversprechend, da die Drähte eine ähnlich gute Kristallinität aufweisen, wie die die mit Au gewachsen wurden. Aber gleichzeitig ist eine effektive Reinigung unaufwendig und man kann erwarten, dass sich eventuelle Kontaminationen mit Ag-Defektatomen im Si-Kristall nahezu neutral verhalten. Ausblickend kann man festhalten, dass sich die Silber VSS-Synthese als vorteilhaft für das Wachstum von axialen Heterostrukturen erweisen könnte, da der Reservoir-effekt gemäß den Berechnungen der Phasendiagramme erheblich weniger zum Tragen käme als beim VLS-Wachstum oder Wachstum mit festen Siliziden bzw. Germaniden. Somit scheidet Pd-Silizid als Katalysator für Heterostrukturen aus.

Aber im Vergleich zu der Au- oder Silber-Synthese konnte mit dem Wachstum von Si-Drähten durch Pd-Nanopartikel eine einfache Prozessierungsmethode vorgestellt werden, die in epitaktischen und ultra-dünnen Nanodrähten resultiert und deren jeweiliges Drahtende bereits einen guten elektrischen Kontakt aufweist. Daher könnte bei weiteren potentiellen Prozessschritten auf die Katalysatorentfernung nach dem Wachstum verzichtet werden.

Es wurde im Rahmen dieser Dissertation über Katalysatoren von frei gewachsenen Silizium-Nanodrähten ein weiterer Schritt auf dem Weg aus dem Forschungslabor in eine praktische Anwendung als elektronisches Bauteil getan. In weiteren Studien muss geklärt werden, ob man eine hochskalierbare Kontrolle über die Wachstumsrichtung und das Abknickverhalten erzielen kann. Nur dann können gewachsene Silizium-Nanodrähte bestehende Technologien ergänzen.



# Literaturverzeichnis

- [1] ITRS, URL: <http://www.itrs.net/reports.html>, 2009.
- [2] G. W. Sears, *Acta Metallurgica*, 1955, **3**, 367–369.
- [3] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 2681–2702.
- [4] H. Okamoto, T. Massalski, *Journal of Phase Equilibria*, 1983, **4**, 190–198.
- [5] R. G. Treuting, S. M. Arnaold, *Acta Metallurgica*, 1957, **5**, 598.
- [6] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Applied Physics Letters*, 1964, **4**, 89.
- [7] E. I. Givargizov, *Highly anisotropic crystals*, M. Senechal (Ed.), D. Reidel Pub. Co., Terra Scientific Pub. Co., 1987.
- [8] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1965, **233**, 1053.
- [9] G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *Journal of Crystal Growth*, 1971, **10**, 223.
- [10] V. A. Nebolsin, A. A. Shchetinin, *Inorganic Materials*, 2003, **39**, 899–903.
- [11] R. S. Wagner, *Journal of Applied Physics*, 1967, **38**, 1554.
- [12] A. A. Shchetinin, B. M. Darinskii, O. D. Kozenkov, V. A. Nebolsin, *Inorganic Materials*, 1990, **26**, 1157–1160.
- [13] V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 361–388.
- [14] R. S. Wagner, W. C. Ellis, S. M. Arnold, K. A. Jackson, *Journal of Applied Physics*, 1964, **35**, 2993.
- [15] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Nano Letters*, 2004, **4**, 433–436.
- [16] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nano Letters*, 2005, **5**, 931.
- [17] T. Tanaka, S. Hara, *Zeitschrift Für Metallkunde*, 2001, **92**, 1236–1241.
- [18] B. J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M. C. Reuter, E. A. Stach, F. M. Ross, *Science*, 2008, **322**, 1070–1073.
- [19] B. J. Kim, J. Tersoff, C.-Y. Wen, M. C. Reuter, E. A. Stach, F. M. Ross, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 155701.
- [20] J. Agren, *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 1996, **1**, 355–360.
- [21] M. Hillert, *Thermochimica Acta*, 1988, **129**, 71–75.
- [22] Y. Y. Wu, R. Fan, P. D. Yang, *Nano Letters*, 2002, **2**, 83–86.
- [23] T. E. Clark, P. Nimmatoori, K. K. Lew, L. Pan, J. M. Redwing, E. C. Dickey, *Nano Letters*, 2008, **8**, 1246–1252.
- [24] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1997, **15**, 554–557.
- [25] H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa, T. Noda, *Materials Transactions*, 2007, **48**, 2202–2206.
- [26] R. W. Olesinski, A. B. Gokhale, G. J. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria*, 1989, **10**, 635.
- [27] P. Papon, *The Physics of Phase Transitions*, P. Papon, J. Leblond, P. H. Meijer (Eds.), Springer-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 2007.

- [28] A. T. Dinsdale, *CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1991, **15**, 317–425.
- [29] P. Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 1988, **130**, 25–32w.
- [30] P. Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 1988, **130**, 33–41.
- [31] P. Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 1989, **141**, 217–226.
- [32] W. Gerlach, B. Goel, *Solid-state Electronics*, 1967, **10**, 589.
- [33] R. Castanet, C. Bergman, *Annales De Chimie-science Des Materiaux*, 1979, **4**, 419–423.
- [34] H. Okamoto, T. Massalski, *Journal of Phase Equilibria*, 1984, **5**, 601–610.
- [35] L. Weber, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2002, **33**, 1145.
- [36] W. Jiang, L. Hua-Shan, L. Li-Bin, J. Zhan-Peng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, **17**, 1405–1411.
- [37] R. Elliott, F. Shunk, *Journal of Phase Equilibria*, 1980, **1**, 47–51.
- [38] J. W. Gibbs, *The scientific papers of J. Willard Gibbs ; Vol. 1*, Dover Publications, Inc., New York, 1961.
- [39] R. Shuttleworth, *Proceedings of the Physical Society of London Section A*, 1950, **63**, 444–457.
- [40] J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 1980, **28**, 1333–1338.
- [41] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th ed.*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- [42] L. J. Wittenberg, R. Dewitt, *Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 4526.
- [43] W. R. Tyson, W. A. Miller, *Surface Science*, 1977, **62**, 267–276.
- [44] B. J. Keene, *International Materials Reviews*, 1993, **38**, 157–192.
- [45] J. R. Sambles, *Proceedings of the Royal Society of London Series A-mathematical and Physical Sciences*, 1971, **324**, 339.
- [46] R. C. Tolman, *Journal of Chemical Physics*, 1949, **17**, 333–337.
- [47] E. J. Schwalbach, P. W. Voorhees, *Nano Letters*, 2008, **8**, 3739–3745.
- [48] V. A. Nebolsin, A. A. Shchetinin, T. I. Sushko, P. Y. Boldyrev, *Inorganic Materials*, 1996, **32**, 905–907.
- [49] P. R. Thornton, D. W. F. James, C. Lewis, A. Bradford, *Philosophical Magazine*, 1966, **14**, 165.
- [50] J. Weyher, *Journal of Crystal Growth*, 1978, **43**, 235–244.
- [51] Y. W. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 186.
- [52] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, M. Den Hertog, J. Rouviere, *Nano Letters*, 2010, **10**, 2335–2341.
- [53] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun, Y. Homma, *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**, 3886–3892.
- [54] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Physical Review Letters*, 2006, **96**, 096105.
- [55] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Applied Physics A-materials Science & Processing*, 2005, **80**, 445–450.
- [56] P. Chen, J. Gaydos, A. W. Neumann, *Langmuir*, 1996, **12**, 5956–5962.
- [57] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular theory of capillarity*, Dover Publications, Inc., 2002.
- [58] A. Gewalt, B. Kalkofen, M. Lisker, E. P. Burte, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 2009, **1144**, 13–18.
- [59] Z. W. Pan, Z. R. Dai, C. Ma, Z. L. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 1817–1822.
- [60] Z. W. Pan, S. Dai, D. B. Beach, D. H. Lowndes, *Nano Letters*, 2003, **3**, 1279–1284.
- [61] J. Zhan, Y. Bando, J. Hu, D. Golberg, *Zeitschrift fur Metallkunde*, 2006, **97**, 513–16.



- [62] S. Sugihara, K. Okazaki, K. Suganuma, *Journal of Materials Science*, 1993, **28**, 2455–2458.
- [63] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, H. Riel, W. Riess, P. Rice, T. Topuria, *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**, 024304.
- [64] E. I. Givargizov, N. N. Sheftal, *Journal of Crystal Growth*, 1971, **9**, 326.
- [65] M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 1546–1548.
- [66] F. Iacopi, P. M. Vereecken, M. Schaekers, M. Caymax, N. Moelans, B. Blanpain, O. Richard, C. Detavernier, H. Griffiths, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 505307.
- [67] J. Bae, N. N. Kulkarni, J. P. Zhou, J. G. Ekerdt, C. K. Shih, *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**, 4407–4411.
- [68] F. Iacopi, O. Richard, Y. Eichhammer, H. Bender, P. M. Vereecken, S. De Gendt, M. Heyns, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, **11**, K98–K100.
- [69] S. Sharma, M. K. Sunkara, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 130–134.
- [70] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Applied Physics Letters*, 2007, **91**, 3.
- [71] A. F. Holleman, E. Wiberg, W. N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, W. N. (Ed.), Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- [72] F. M. Ross, J. Tersoff, M. C. Reuter, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, 146104/1–4.
- [73] F. Li, P. D. Nellist, D. J. H. Cockayne, *Applied Physics Letters*, 2009, **94**, 263111.
- [74] R. C. Sangster, E. F. Maverick, M. L. Croutch, *Journal of the Electrochemical Society*, 1957, **104**, 317–319.
- [75] T. R. Hogness, T. L. Wilson, W. C. Johnson, *Journal Of The American Chemical Society*, 1936, **58**, 108–112.
- [76] K. Stokland, *Transactions of the Faraday Society*, 1948, **44**, 545–555.
- [77] C. E. Morosanu, D. Iosif, E. Segal, *Journal of Crystal Growth*, 1983, **61**, 102–110.
- [78] E. Sirtl, L. P. Hunt, D. H. Sawyer, *Journal of the Electrochemical Society*, 1974, **121**, 919–925.
- [79] I. Lombardi, A. I. Hochbaum, P. D. Yang, C. Carraro, R. Maboudian, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 988–991.
- [80] F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 475307.
- [81] E. C. Garnett, W. J. Liang, P. D. Yang, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 2946.
- [82] E. I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth*, 1975, **31**, 20–30.
- [83] V. A. Nebolsin, A. A. Shchetinin, A. A. Dolgachev, V. V. Korneeva, *Inorganic Materials*, 2005, **41**, 1256.
- [84] K. L. Walker, R. E. Jardine, M. A. Ring, H. E. O’Neal, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, **30**, 69–88.
- [85] J. Weyher, *Materials Science and Engineering*, 1975, **20**, 171–177.
- [86] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1897.
- [87] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, R. M. Tromp, *Nature*, 2006, **440**, 69–71.
- [88] M. I. den Hertog, J. L. Rouviere, F. Dhalluin, P. J. Desre, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler, T. Baron, *Nano Letters*, 2008, **8**, 1544–1550.
- [89] A. I. Hochbaum, R. Fan, R. R. He, P. D. Yang, *Nano Letters*, 2005, **5**, 457–460.
- [90] V. T. Renard, M. Jublot, P. Gergaud, P. Cherns, D. Rouchon, A. Chabli, V. Jousseume, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 654–657.
- [91] S. Hofmann, R. Sharma, C. T. Wirth, F. Cervantes-Sodi, C. Ducati, T. Kasama, R. E. Dunin-Borkowski, J. Drucker, P. Bennett, J. Robertson, *Nature Materials*, 2008, **7**, 372–375.
- [92] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, 2214–2216.

- [93] L. Pan, K. K. Lew, J. M. Redwing, E. C. Dickey, *Journal of Crystal Growth*, 2005, **277**, 428–436.
- [94] Y. F. Zhang, K. K. Lew, T. T. Ho, L. Pan, S. W. Novak, E. C. Dickey, J. M. Redwing, T. S. Mayer, *Nano Letters*, 2005, **5**, 2139–2143.
- [95] H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, W. Riess, *Nano Letters*, 2009, **9**, 173–177.
- [96] X. Y. Zhang, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, N. Y. Jin-Phillipp, F. Phillipp, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1238–1241.
- [97] K. K. Lew, C. Reuther, A. H. Carim, J. M. Redwing, B. R. Martin, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2002, **20**, 389–392.
- [98] K. K. Lew, J. M. Redwing, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **254**, 14–22.
- [99] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, U. Gösele, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 917.
- [100] Q. Gu, H. Y. Dang, J. Cao, J. H. Zhao, S. S. Fan, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, 3020–3021.
- [101] F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, D. D. Ma, S. T. Lee, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, G472–G475.
- [102] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Physical Review B*, 1998, **58**, 16024–16026.
- [103] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Chemical Physics Letters*, 1999, **299**, 237–242.
- [104] Y. Shi, Q. Hu, H. Araki, H. Suzuki, H. Gao, W. Yang, T. Noda, *Applied Physics A-materials Science & Processing*, 2005, **80**, 1733–1736.
- [105] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. Lam, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Journal of Crystal Growth*, 2000, **212**, 115–118.
- [106] A. T. Heitsch, D. D. Fanfair, H. Y. Tuan, B. A. Korgel, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 5436.
- [107] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science*, 2000, **287**, 1471–1473.
- [108] X. M. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Nano Letters*, 2003, **3**, 93–99.
- [109] T. Hanrath, B. A. Korgel, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 437–440.
- [110] D. C. Lee, T. Hanrath, B. A. Korgel, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2005, **44**, 3573–3577.
- [111] H. Y. Tuan, D. C. Lee, B. A. Korgel, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2006, **45**, 5184–5187.
- [112] H.-Y. Tuan, A. Ghezelbash, B. A. Korgel, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2306–13.
- [113] N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Chemical Physics Letters*, 1998, **283**, 368–372.
- [114] G. W. Zhou, Z. Zhang, Z. G. Bai, S. Q. Feng, D. P. Yu, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 677–679.
- [115] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, **279**, 208–211.
- [116] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Applied Physics Letters*, 1998, **72**, 1835–1837.
- [117] H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, Q. L. Hang, S. Q. Feng, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 3396–3398.
- [118] N. Wang, Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 3902–3904.
- [119] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 1842–1844.

- [120] P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert, U. Gösele, *International Journal of Materials Research*, 2006, **97**, 1008–1015.
- [121] N. Zakharov, P. Werner, L. Sokolov, U. Gösele, *Physica E-low-dimensional Systems & Nanostructures*, 2007, **37**, 148–152.
- [122] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T. Y. Tan, *Applied Physics Letters*, 2004, **84**, 4968–4970.
- [123] V. Sivakov, G. Andra, U. Gösele, S. Christiansen, *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, 2006, **203**, 3692–3698.
- [124] P. Das Kanungo, N. Zakharov, J. Bauer, O. Breitenstein, P. Werner, U. Gösele, *Applied Physics Letters*, 2008, **92**, 263107.
- [125] N. D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gösele, *Journal of Crystal Growth*, 2006, **290**, 6–10.
- [126] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA Review*, 1970, **31**, 187–206.
- [127] W. Kern, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, 1887.
- [128] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, *Physical Review A*, 1995, **52**, 1115–1124.
- [129] D. Viktor, M. Minic, I. Cadez, M. Kurepa, *Fizika*, 1989, **21**, 345–54.
- [130] T. G. Beuthe, J. S. Chang, *Japanese Journal of Applied Physics Part I-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1999, **38**, 4576–4580.
- [131] T. Moiseev, D. Chrastina, G. Isella, C. Cavallotti, *ECS Trans.*, 2009, **25**, 1065–1072.
- [132] E. Krishnakumar, S. K. Srivastava, *Contributions To Plasma Physics*, 1995, **35**, 395–404.
- [133] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gösele, L. Samuelson, *Materials Today*, 2006, **9**, 28.
- [134] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961, **19**, 35–50.
- [135] C. Wagner, *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, 1961, **65**, 581–591.
- [136] B. K. Chakrave, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1967, **28**, 2401.
- [137] P. Wynblatt, *Acta Metallurgica*, 1976, **24**, 1175–1182.
- [138] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Acta Metallurgica*, 1976, **24**, 1165–1174.
- [139] J. Kikkawa, Y. Ohno, S. Takeda, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 123109.
- [140] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Physical Review B*, 2007, **75**, 045335.
- [141] *BBInternational*, URL: <http://www.bbigold.com/>.
- [142] P. Madras, E. Dailey, J. Drucker, *Nano Letters*, 2009, **9**, 3826–3830.
- [143] T. Martensson, M. Borgstrom, W. Seifert, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, *Nanotechnology*, 2003, **14**, 1255–1258.
- [144] B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H. R. Hoche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele, *Nano Letters*, 2005, **5**, 2524–2527.
- [145] Z. Zhang, T. Shimizu, S. Senz, U. Gösele, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 2824.
- [146] J. de Boor, N. Geyer, U. Gösele, V. Schmidt, *Optics Letters*, 2009, **34**, 1783–1785.
- [147] J. de Boor, N. Geyer, J. V. Wittemann, U. Gösele, V. Schmidt, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 095302.
- [148] M. E. Walsh, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, MA, USA, 2004.
- [149] A. H. Carim, K. K. Lew, J. M. Redwing, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1489–1491.
- [150] S. H. Christiansen, J. W. Chou, M. Becker, V. Sivakov, K. Ehrhold, A. Berger, W. C. Chou, D. S. Chuu, U. Gösele, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 165301.
- [151] K. V. Ravi, *Thin Solid Films*, 1976, **31**, 171–183.
- [152] I. Brunets, A. A. I. Aarnink, A. Boogaard, A. Y. Kovalgin, R. A. M. Wolters, J. Holleman, J. Schmitz, *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**, 9209–9214.
- [153] N. J. Quitoriano, W. Wu, T. Kamins, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 145303.

- [154] S. A. Fortuna, X. L. Li, *Semiconductor Science and Technology*, 2010, **25**, 024005.
- [155] J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, Z. Y. Li, F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer, L. J. Lauhon, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 168–173.
- [156] D. E. Perea, J. E. Allen, S. J. May, B. W. Wessels, D. N. Seidman, L. J. Lauhon, *Nano Letters*, 2006, **6**, 181–185.
- [157] A. A. Shchetinin, V. A. Nebolsin, O. D. Kozenkov, A. F. Tatarenkov, A. I. Dunaev, E. P. Novokreshchenova, *Inorganic Materials*, 1991, **27**, 1137–1139.
- [158] R. Wehrspohn, *Chemosuschem*, 2008, **1**, 173–174.
- [159] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices 2nd ed.*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.
- [160] Y. Tatsumi, M. Shigi, M. Hirata, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1978, **45**, 703.
- [161] J. V. Wittemann, W. Münchgesang, S. Senz, V. Schmidt, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 096105.
- [162] S. J. Whang, S. Lee, D. Z. Chi, W. F. Yang, B. J. Cho, Y. F. Liew, D. L. Kwong, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 275302.
- [163] S. J. Whang, S. J. Lee, W. F. Yang, B. J. Cho, Y. F. Liew, D. L. Kwong, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2007, **10**, E11–E13.
- [164] Y. Osada, H. Nakayama, M. Shindo, T. Odaka, Y. Ogata, *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, **126**, 31–36.
- [165] Y. Ke, X. J. Weng, J. M. Redwing, C. M. Eichfeld, T. R. Swisher, S. E. Mohney, Y. M. Habib, *Nano Letters*, 2009, **9**, 4494–4499.
- [166] Y. Miyamoto, M. Hirata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, **15**, 1159–1160.
- [167] Y. Yao, S. Fan, *Materials Letters*, 2007, **61**, 177–181.
- [168] J. Arbiol, B. Kalache, P. Recca i Cabarrocas, J. R. Morante, A. F. i. Morral, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 8.
- [169] H. Y. Tuan, B. A. Korgel, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 1239–1241.
- [170] C. Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, F. M. Ross, *Nano Letters*, 2010, **10**, 514–519.
- [171] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Zeitschrift Für Metallkunde*, 2005, **96**, 427.
- [172] H. Y. Peng, Z. W. Pan, L. Xu, X. H. Fan, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 317–320.
- [173] S. Q. Feng, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, Y. Ding, *Journal of Crystal Growth*, 2000, **209**, 513–517.
- [174] Z. Q. Liu, S. S. Xie, W. Y. Zhou, L. F. Sun, Y. B. Li, D. S. Tang, X. P. Zou, C. Y. Wang, G. Wang, *Journal of Crystal Growth*, 2001, **224**, 230–234.
- [175] R. J. Barsotti, J. E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, C. K. W. Adu, P. C. Eklund, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 2866–2868.
- [176] I. Zardo, L. Yu, S. Conesa-Boj, S. Estradé, P. Alet, J. Rössler, M. Frimmer, P. Roca I Cabarrocas, F. Peiró, J. Arbiol, J. Morante, A. Fontcuberta I Morral, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 155602.
- [177] E. S. Greiner, W. C. Ellis, J. A. Gutowski, *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**, 2489.
- [178] D. W. F. James, C. Lewis, *British Journal of Applied Physics*, 1965, **16**, 1089.
- [179] S. Jin, Q. Li, C. S. Lee, *Physica Status Solidi A-applied Research*, 2001, **188**, R1–R2.
- [180] Y. Tatsumi, M. Hirata, K. Yamada, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1981, **50**, 2288–2294.

- [181] J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, V. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 023105–3.
- [182] Y. H. Yang, S. J. Wu, H. S. Chin, P. I. Lin, Y. T. Chen, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 846–852.
- [183] T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. TERNON, P. Ferret, P. Gentile, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 3.
- [184] M. Jeon, K. Kamisako, *Materials Letters*, 2009, **63**, 777–779.
- [185] T. I. Kamins, R. S. Williams, Y. Chen, Y. L. Chang, Y. A. Chang, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, 562–564.
- [186] T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, J. S. Harris, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 1008–1016.
- [187] S. Sharma, T. I. Kamins, R. S. Williams, *Journal of Crystal Growth*, 2004, **267**, 613–618.
- [188] S. W. Chung, J. Y. Yu, J. R. Heath, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, 2068–2070.
- [189] J. Y. Yu, S. W. Chung, J. R. Heath, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 11864–11870.
- [190] C. Y. Wen, M. C. Reuter, J. Bruley, J. Tersoff, S. Kodambaka, E. A. Stach, F. M. Ross, *Science*, 2009, **326**, 1247–1250.
- [191] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, *Small*, 2006, **2**, 85–88.
- [192] J. M. Fairfield, B. V. Gokhale, *Solid-State Electronics*, 1965, **8**, 685.
- [193] F. L. Thiel, S. K. Ghandhi, *Journal of Applied Physics*, 1970, **41**, 254.
- [194] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams 2nd ed., Vol. 1*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [195] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Science*, 2007, **316**, 729–732.
- [196] K. Graff, *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication 2nd ed.*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, Berlin, 2000.
- [197] R. Huang, H. M. Wu, J. F. Kang, D. Y. Xiao, X. L. Shi, X. An, Y. Tian, R. S. Wang, L. L. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, *Science In China Series F-information Sciences*, 2009, **52**, 1491–1533.
- [198] N. Ozaki, Y. Ohno, S. Takeda, M. Hirata, *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors-1998*, 1999, **536**, 305–310.
- [199] B. A. Wacaser, M. C. Reuter, M. M. Khayyat, C. Y. Wen, R. Haight, S. Guha, F. M. Ross, *Nano Letters*, 2009, **9**, 3296–3301.
- [200] R. R. He, P. D. Yang, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 42–46.
- [201] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, T. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, S. H. Christiansen, *Nano Letters*, 2009, **9**, 1341.
- [202] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [203] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook Of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minn., 1995.
- [204] D. Briggs, M. Seah, *Practical Surface Analysis 2nd ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, 1990.
- [205] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *Surface and Interface Analysis*, 2007, **39**, 381.
- [206] V. Penka, W. Hub, *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, 1989, **44**, 483–490.
- [207] B. W. Liou, C. L. Lee, *IEEE Transactions On Semiconductor Manufacturing*, 1999, **12**, 266–268.
- [208] F. Rollert, N. A. Stolwijk, H. Mehrer, *Journal of Physics D-applied Physics*, 1987, **20**, 1148–1155.
- [209] N. Baber, H. G. Grimmeiss, M. Kleverman, P. Omling, M. Z. Iqbal, *Journal of Applied Physics*, 1987, **62**, 2853–2857.
- [210] S. H. Oh, K. van Benthem, S. I. Molina, A. Y. Borisevich, W. D. Luo, P. Werner,

- N. D. Zakharov, D. Kurnar, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *Nano Letters*, 2008, **8**, 1016.
- [211] O. Nast, S. R. Wenham, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**, 124–132.
- [212] Y. Civale, L. K. Nanver, H. Schellevis, *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 2007, **6**, 196–200.
- [213] Y. Civale, L. K. Nanver, S. G. Alberici, A. Gammon, I. Kelly, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, **11**, H74–H76.
- [214] F. A. Trumbore, *Bell System Technical Journal*, 1960, **39**, 205–233.
- [215] O. Moutanabbir, S. Senz, R. Scholz, C. Y. Wang, C. Wiethoff, T. Nabbefeld, F.-J. Meyer zu Heringsdorf, M. Horn-von Hoegen, *Atomically smooth silicon nanowires catalyzed by aluminum at low temperatures*, eingereicht.
- [216] M. Scholz, M. Gjukic, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 012108–3.
- [217] T. F. Kelly, M. K. Miller, *Review of Scientific Instruments*, 2007, **78**, 031101.
- [218] T. Shimizu, Z. Zhang, S. Shingubara, S. Senz, U. Gosele, *Nano Letters*, 2009, **9**, 1523–1526.
- [219] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, **28**, 231–232.
- [220] W. M. Weber, L. Geelhaar, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Cheze, H. Riechert, P. Lugli, F. Kreupl, *Nano Letters*, 2006, **6**, 2660–2666.
- [221] D. Flederbach, H. Gartner, D. Rich, H. Tsai, *IBM Technical Disclosure Bulletin*, 1981, **23**, 5349.
- [222] R. N. Singh, *Emerging Semiconductor Technology. ASTM Special Technical Publication 960. Fourth International Symposium on Semiconductor Processing*, 1987, 266–278.
- [223] M. E. Messing, R. Westerstrom, B. O. Meuller, S. Blomberg, J. Gustafson, J. N. Andersen, E. Lundgren, R. van Rijn, O. Balmes, H. Bluhm, K. Deppert, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 9257–9263.
- [224] S. W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, Y. W. Kim, *Nano Letters*, 2003, **3**, 1289–1291.
- [225] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, 4630–4660.
- [226] C. Canali, S. U. Campisano, S. S. Lau, Z. L. Liao, J. W. Mayer, *Journal of Applied Physics*, 1975, **46**, 2831–2836.
- [227] W. F. Tseng, Z. L. Liao, S. S. Lau, M. A. Nicolet, J. W. Mayer, *Thin Solid Films*, 1977, **46**, 99–107.
- [228] K. Maex, M. v. Rossum (Eds.), *Properties of Metal Silicides*, INSPEC, London, UK, 1995.
- [229] S. W. Lee, Y. C. Jeon, S. K. Joo, *Applied Physics Letters*, 1995, **66**, 1671–1673.
- [230] W. D. Buckley, S. C. Moss, *Solid-State Electronics*, 1972, **15**, 1331.
- [231] T. Xie, V. Schmidt, E. Pippel, S. Senz, U. Gösele, *Small*, 2008, **4**, 64–68.
- [232] P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1983, **1**, 745–757.
- [233] W. M. Weber, L. Geelhaar, E. Unger, C. Cheze, F. Kreupl, H. Riechert, P. Lugli, *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, 2007, **244**, 4170–4175.
- [234] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, *Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**, 6721–6729.
- [235] J. Heitmann, F. Muller, M. Zacharias, U. Gösele, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 795–803.
- [236] V. Lehmann, U. Gosele, *Applied Physics Letters*, 1991, **58**, 856–858.
- [237] K. Natori, *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**, 4879–4890.
- [238] A. Kandala, T. Betti, A. F. I. Morral, *Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science*, 2009, **206**, 173–178.

- [239] R. Olesinski, N. Kanani, G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria*, 1985, **6**, 362–364.





## Anhang A

# Ergänzungen zu Theorie und Experimenten

### Binäres Phasendiagramm von Gallium und Silizium

Vergleichbar zu Ga-Si sind die Phasendiagramme von In-Si und Zn-Si. Beim Eutektikum sind die Silizium-Konzentrationen meist kleiner als 1 at.% Si.

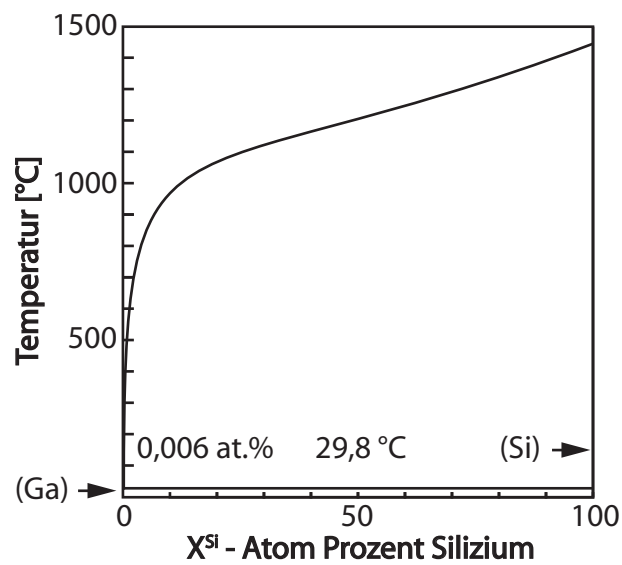


Abbildung A.1. Schematische Darstellung des Ga-Si-Phasendiagramm nach Olesinski et al.[239]

**Analyse der Präkursoren**

## Disilan-Spektrum aus Abschnitt 2.2.3

amu	28	29	30	31	32	33
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$	70,3	6,4	6,7	4,8	5,4	0,1
$I_{Ref}^{rel} [\%]$	4,3	5,8	4,2	6,7	0,4	0,2
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$		27,3	28,6	20,4	23,1	0,5
$I_{Ref}^{rel} [\%]$		12,1	46,7	36,5	3,3	1,1

Tabelle A.1. Disilan-Analyse erste Hälfte; relative Intensitäten bei den Massen 28 amu bis 33 amu im Vergleich mit [132]; es wurden gesondert die Anteile von einfachen Silizium-Verbindungen betrachtet. (unten) Vergleich der Intensitäten zwischen 29 amu bis 33 amu. Bessere Übereinstimmung der relativen Intensitäten, wenn nur die Massen 29 amu bis 33 amu betrachtet werden.

amu	56	57	58	59	60	61
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$	0,5	0,7	1,1	0,4	1,8	0,7
$I_{Ref}^{rel} [\%]$	3,0	5,5	10,6	7,7	16,4	11,3
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$	8,0	10,4	17,7	7,0	27,7	10,8
$I_{Ref}^{rel} [\%]$	3,8	7,0	13,5	10,10	21,0	14,2
amu	62	63	64	65	66	
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$	0,9	0,1	0,1	0,05	0,02	
$I_{Ref}^{rel} [\%]$	14,3	5,6	3,7	0,4	0,2	
$I_{Si_2H_6}^{rel} [\%]$	13,4	2,3	1,6	0,8	0,3	
$I_{Ref}^{rel} [\%]$	18,2	7,1	4,7	0,5	0,2	

Tabelle A.2. Disilan-Analyse zweite Hälfte; es wurden gesondert die Anteile doppelten Silizium-Verbindungen betrachtet. (untere Hälften) relative Intensitäten bei den Massen 56 amu bis 66 amu im Vergleich mit [132]; Gute Übereinstimmung bei den relativen Intensitäten bei 56 amu bis 66 amu.

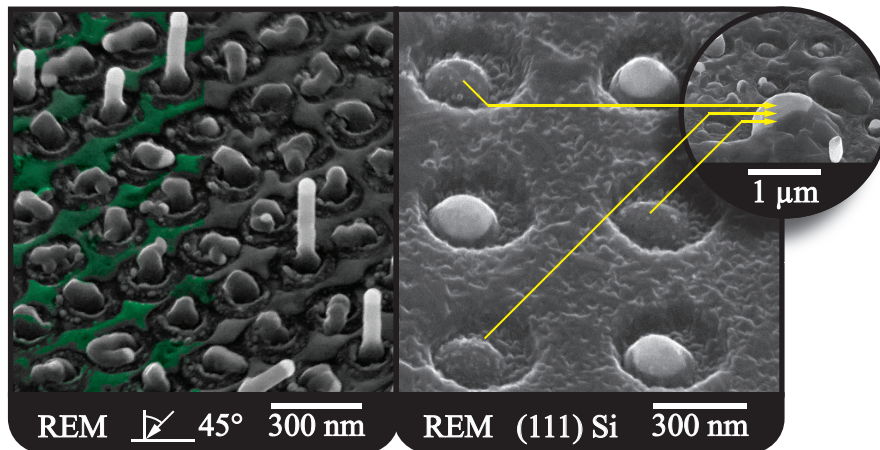


Abbildung A.2. REM-Aufnahmen gemacht mit JEOL JSM 66701F von Wachstumsversuchen mit Gold in Siliziumoxid-Masken. (links) durch verbleibenden Fotolack (teilweise in Falschfarbe dargestellt) nimmt Anzahl der Drähte auf dem Substrat ab – hier versuchte Ablösung mit  $\text{CHCl}_3$ , vergleichbare Ergebnisse mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (rechts) die Verwendung von Disilan begünstigt Silizium-Schichtwachstum und damit auch indirekt die Verschmelzung von kleinen Katalysatoren (Pfeile) in wenige große.

### Wachstum mit Gold

Wachstum von Drähten in Siliziumoxid-Masken aus Abschnitt 2.4.2. Fehlerhaftes Ablösen des Fotolacks führt naturgemäß zu einer erhöhten Kontamination u. a. mit Kohlenstoff. Die Ausbeute an gewachsenen Drähten ist erheblich geringer als bei augenscheinlich vollständiger Lackentfernung. Es wurden dieselben Au-Abscheidungsparameter und CVD-Wachstumsbedingungen verwendet wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Die Unterschiede bei diesen Versuchen waren die Verwendung von Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw. Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) anstelle von Aceton als Lösungsmittel zur Entfernung des Fotolacks nach der Au-Aufdampfung im UHV-System. Es ist bekannt, dass Acetonrückstände auf der Probe potentiell nicht vollständig abdampfen und so Kohlenstoffkontaminationen durch das Lösungsmittel zurück bleiben können.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  haben diesbezüglich bessere Eigenschaften. Jedoch weisen beide eine ähnlich ungenügende Lackentfernungswirkung auf, wie man in Abbildung A.2 sehen kann.

Die Migration von Gold während des Wachstums kann durch die Wahl des Präkursors beeinflusst werden. Es scheidet sich bei Verwendung von Disilan eine Silizium-Schicht auf dem gesamten Substrat ab, auf der die Katalysatoren durch Ostwald-Reifung verschmelzen können. Es wurde hier die Wachstumstemperatur um  $30\text{ °C}$  auf  $520\text{ °C}$  erhöht wobei der bei Disilanpartialdruck mit  $1,3 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$  gleich blieb.

### Wachstum mit Silber

Wachstum gerader Silizium-Drähte mit geringer Defektdichte scheint bei geringeren Temperaturen als  $470\text{ °C}$  kaum mehr realisierbar. Die Silizium-Nanodrähte in Abbildung A.3 wurden bei  $460\text{ °C}$ , einem Monosilanpartialdruck von  $0,15\text{ mbar}$  auf einem Si (111) Substrat für 60 Minuten gezüchtet. Neben der geringen Wachstumsrate von  $(0,8 \pm 0,5)\text{ nm pro Minute}$  fallen v. a. die sich häufig ändernden Wachstumsrichtungen auf. Hingegen nimmt die Anzahl der Defekte (meistens

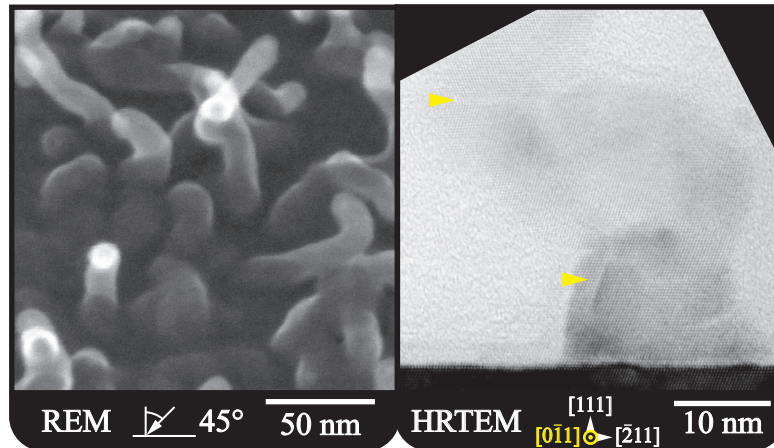


Abbildung A.3. REM- und HRTEM-Aufnahmen gemacht mit JEOL JSM 66701F und JEOL JEM 4010 von Wachstumsexperimenten bei einer Temperatur von 460 °C; die Drähte knicken häufiger ab als bei Versuchen mit höheren Temperaturen; die Defektdichte in den Drähten nimmt geringfügig zu.

Zwillingsgrenzen an {111} Ebenen) im Vergleich zum Wachstum bei höheren Temperaturen kaum zu.

### Wachstum mit Palladium

In Abbildung A.4 sind Si-Nanodrähte mit Palladium Nanopartikeln als Katalysatoren dargestellt; diese Pd-NP waren ursprünglich nicht mit Zitrat stabilisiert. Die Schutzhülle der durchschnittlich 3,5 nm großen NP bestand aus Trioctylphosphin [224]. Dieser Ligand kann im Unterschied zu Zitrat nicht durch Protonierung abgelöst werden und muss stattdessen mit einem organischen Lösungsmittel entfernt werden. Analog wurden wie bei Garnett et al. [81] die NP sorgfältig mit Aceton und Ethanol gereinigt um Stabilisatorenreste zu entfernen. Im zweiten Schritt wurden die Partikel in Wasser dispergiert, um anschließend auf einen H-terminierten Si (111) Wafer abgeschieden zu werden. In der mittleren Aufnahme aus Abbildung A.4 ist ein typischer Depositionsversuch dargestellt. Die NP liegen nicht einzeln verteilt auf dem Wafer sondern agglomerierten zu größeren Anhäufungen. Über 95 % der Cluster bestehen aus mehr als fünf NP. Die Haufenbildung der Palladium Nanopartikel entstand vermutlich in der wässrigen Dispersion nach der Ablösung der stabilisierenden Hülle. Mit diesen Clustern konnte naturgemäß nicht eine vergleichbare Durchmesserverteilung der Si-Drähte ( $\varnothing = (33,4 \pm 12,7)$  nm) und der Pd-NP erreicht werden. Wachstum wurde bei 485 °C für 4 h bei einem Monosilanpartialdruck von 0,2 mbar ausgeführt. Die Prozessbedingungen sind damit vergleichbar wie beim Wachstum von den Si-Drähten, die mit ursprünglich zitratstabilisierten Pd-NP synthetisiert wurden. Im Unterschied zu den Pd-NP mit der Trioctylphosphin-Hülle konnte man mit zitratstabilisierten Pd-NP vergleichbare Nanodrahtdurchmesserverteilungen erreichen.

### Stereografische Projektionen

[100]: Diese Projektion eignet sich besonders zur Analyse der Drahtwachstumsrichtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$ , da die Gesamtzahl der möglichen

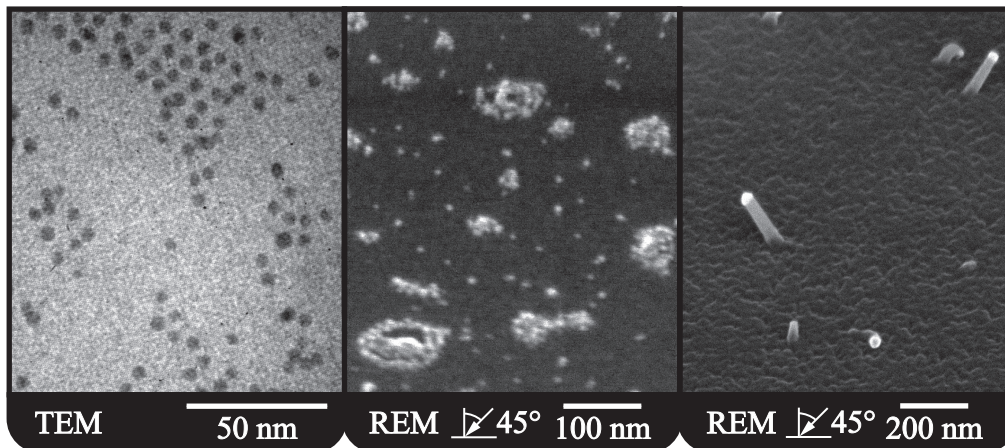


Abbildung A.4. TEM- und REM-Aufnahmen gemacht mit Philips CM20T TEM und JEOL JSM 66701F von Prozessschritten zur Züchtung von Pd-katalysierten Si-Nanodrähten; (links) monodisperse Pd-NP mit Durchmessern um 4 nm; (Mitte) Depositionsversuch von NP endet in Clustern; (rechts) gewachsene Nanodrähte besitzen vielfachen Durchmesser der originalen NP.

Richtungen überschaubar ist und die Inklinationwinkel zwischen den Richtungen gut voneinander unterschieden werden können.

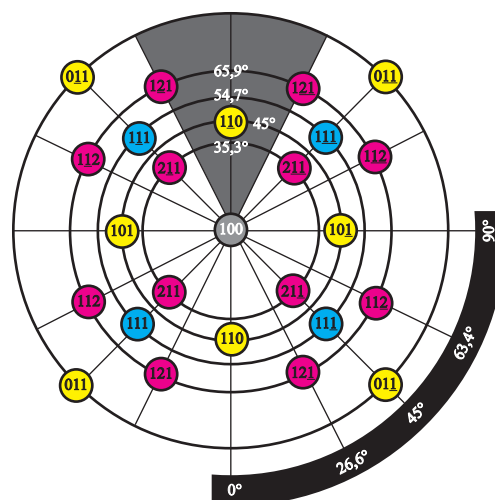


Abbildung A.5. Schematische Darstellung der stereografischen Projektion von [100]. Es sind nur die Richtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  als die meist vertretenen eingezeichnet.

**[111]:** Üblicherweise werden Nanodrähte mit Gold als Katalysator auf (111) Substraten gewachsen; die Ursache liegt daran, dass  $\langle 111 \rangle$  die bevorzugten Wachstumsrichtungen bei Drähten mit Durchmessern über etwa 20 nm sind. Gemäß der stereografischen Projektion von [111] erlaubt dies eine zum Substrat vertikale und drei gekippte Wachstumsrichtungen. Mit dieser stereografischen Projektion werden die Wachstumsrichtungen auf (111) Substraten analysiert.

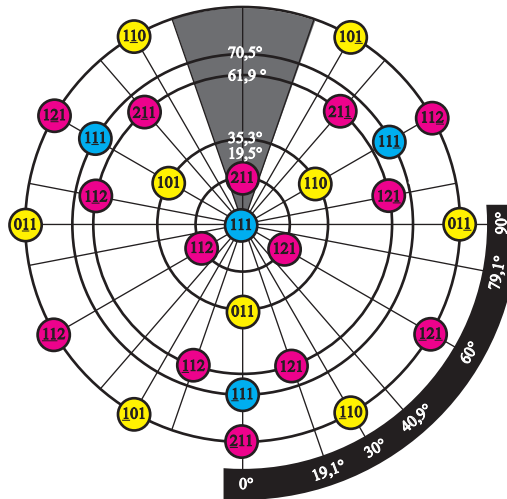


Abbildung A.6. Schematische Darstellung der stereografischen Projektion von [111]. Es sind nur die Richtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  als die meist vertretenen eingezeichnet.

**[110]:** Ultra-dünne Drähte wachsen meist in  $\langle 110 \rangle$  Richtungen. Die höchst mögliche Ausbeute an vertikalen Drähten erhält man somit auf (110) Substraten. Vier weitere verkippte  $\langle 110 \rangle$  Richtungen sind zusätzlich in diesem Halbraum (Inklinationswinkel  $< 90$  Grad) erlaubt. Analysen von Wachstumsrichtungen lassen sich auf (110) Substraten wie man anhand der stereografischen Projektion sehen kann wegen eng beieinander liegenden Inklinations- und Azimutwinkeln schwer durchführen.

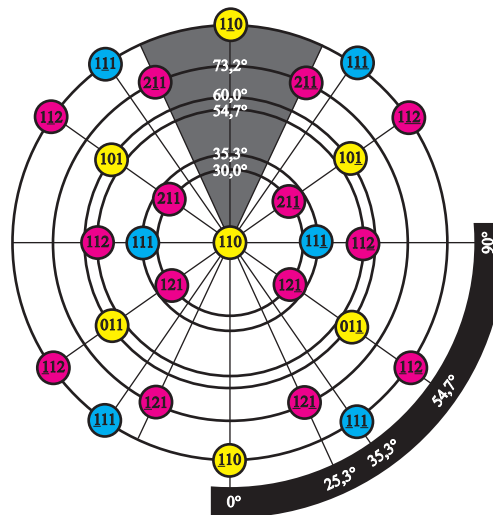


Abbildung A.7. Schematische Darstellung der stereografischen Projektion von [110]. Es sind nur die Richtungen  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  als die meist vertretenen eingezeichnet.



## Anhang B

### Vergrößerte TEM-Aufnahmen

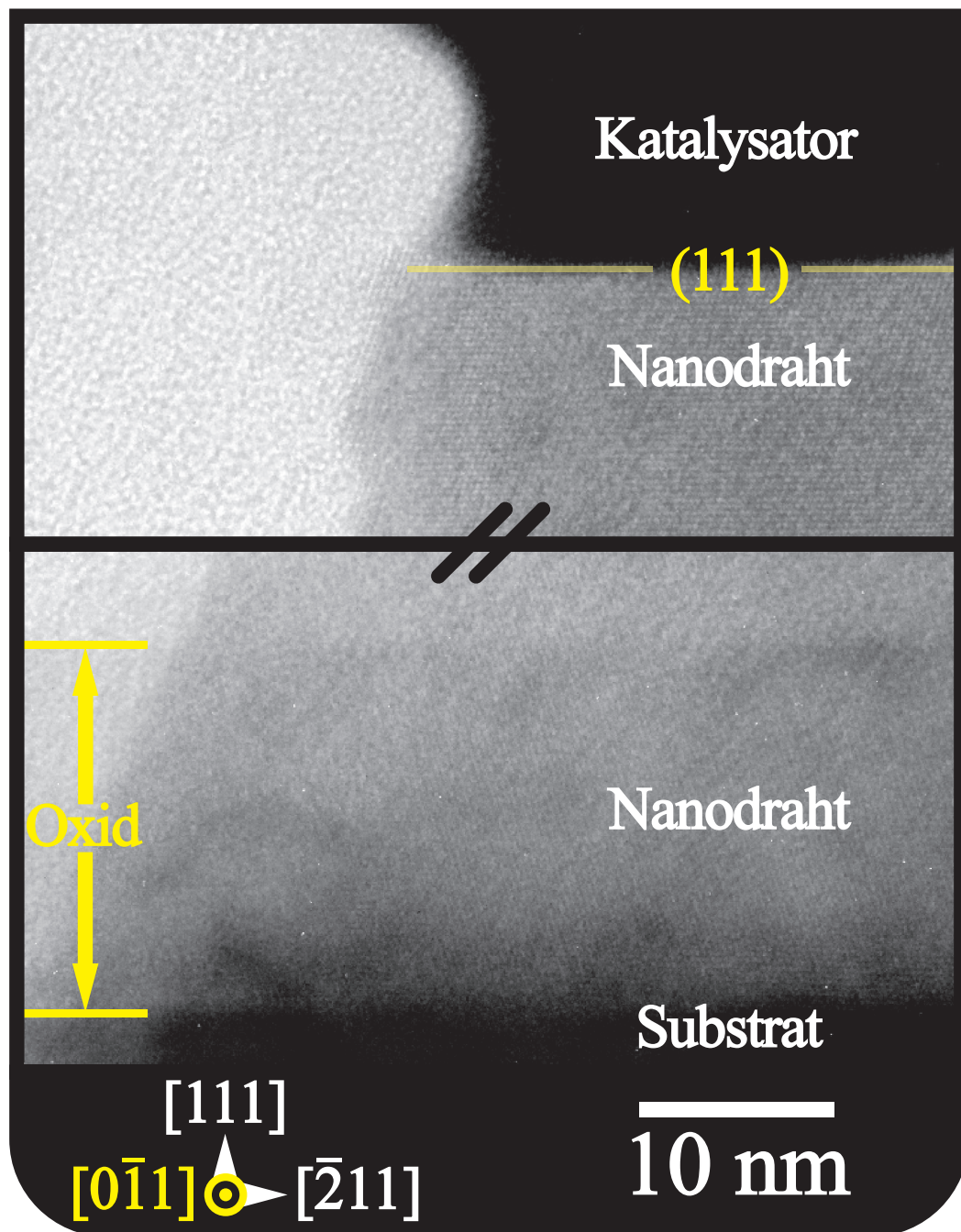


Abbildung B.1. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.4.5 (links).



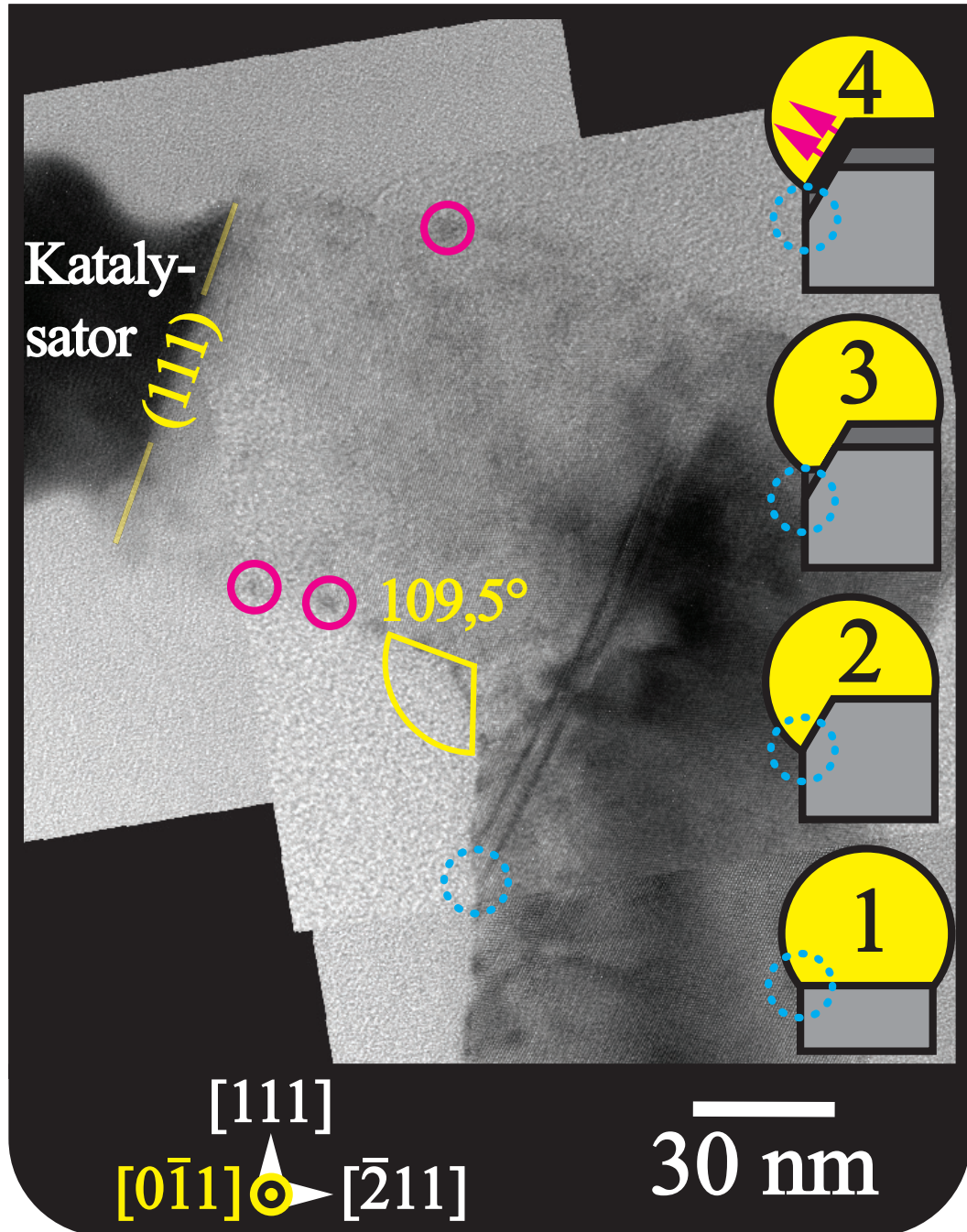


Abbildung B.2. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.4.5 (Mitte).

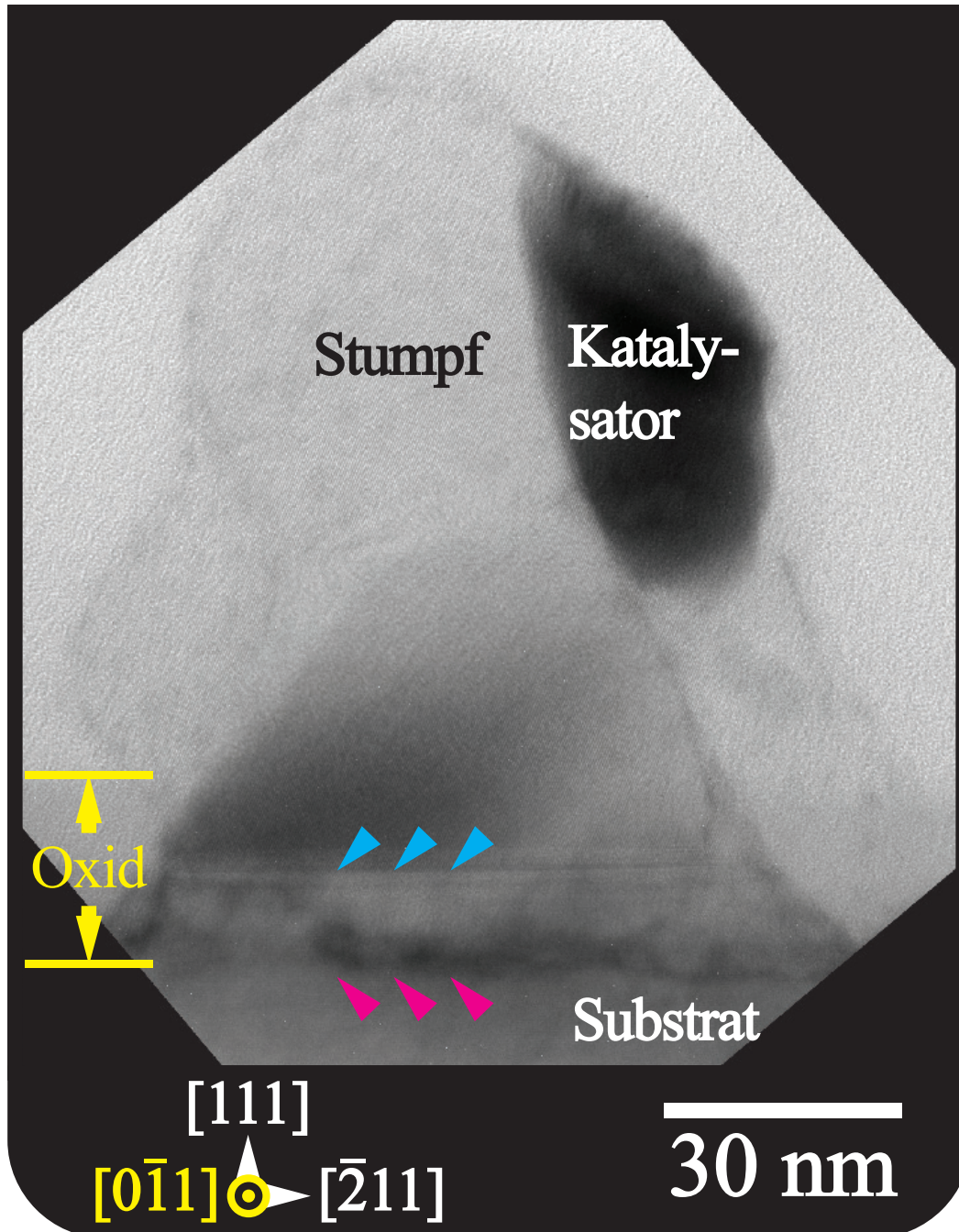


Abbildung B.3. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.4.5 (rechts).



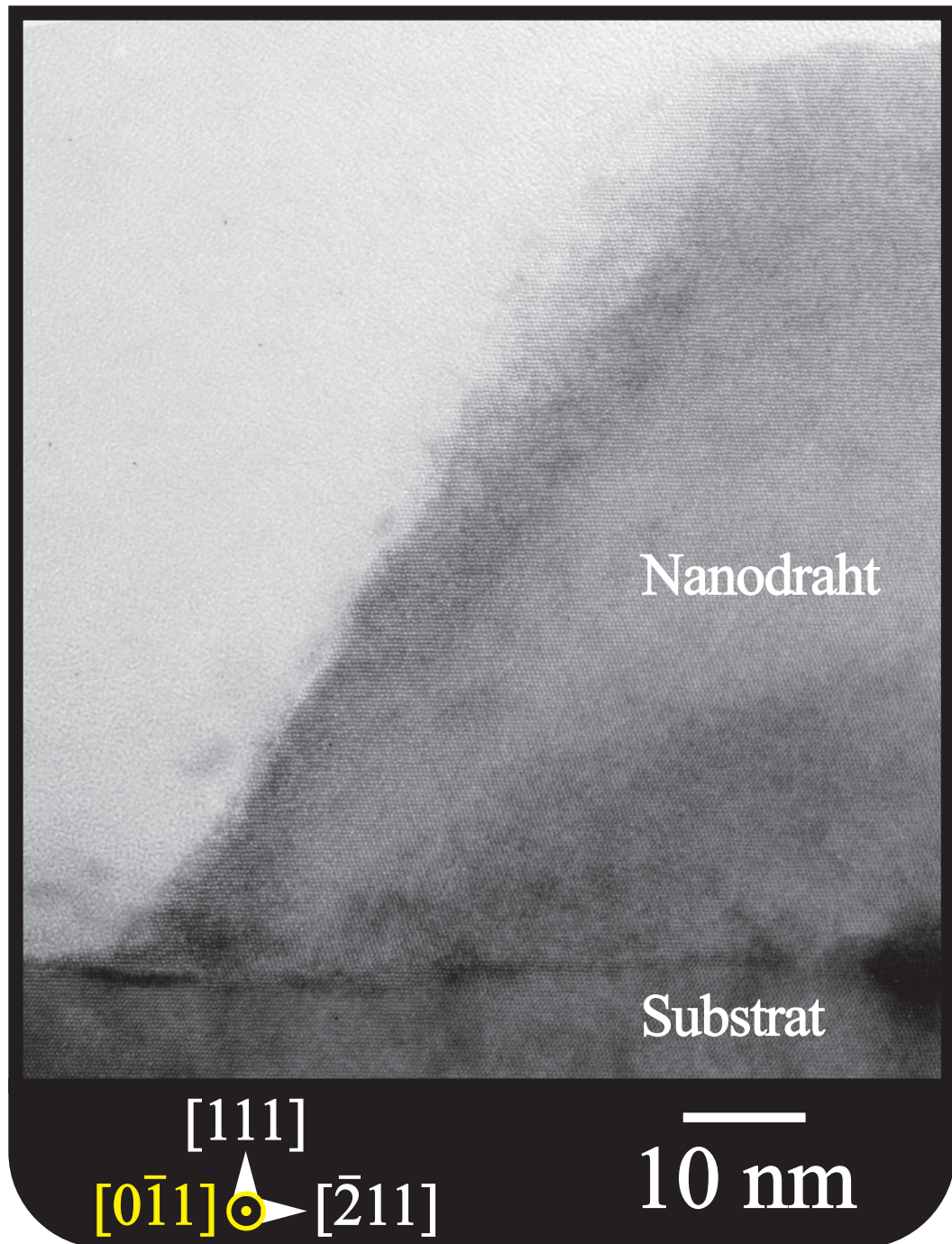


Abbildung B.4. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.4.6 (Mitte).

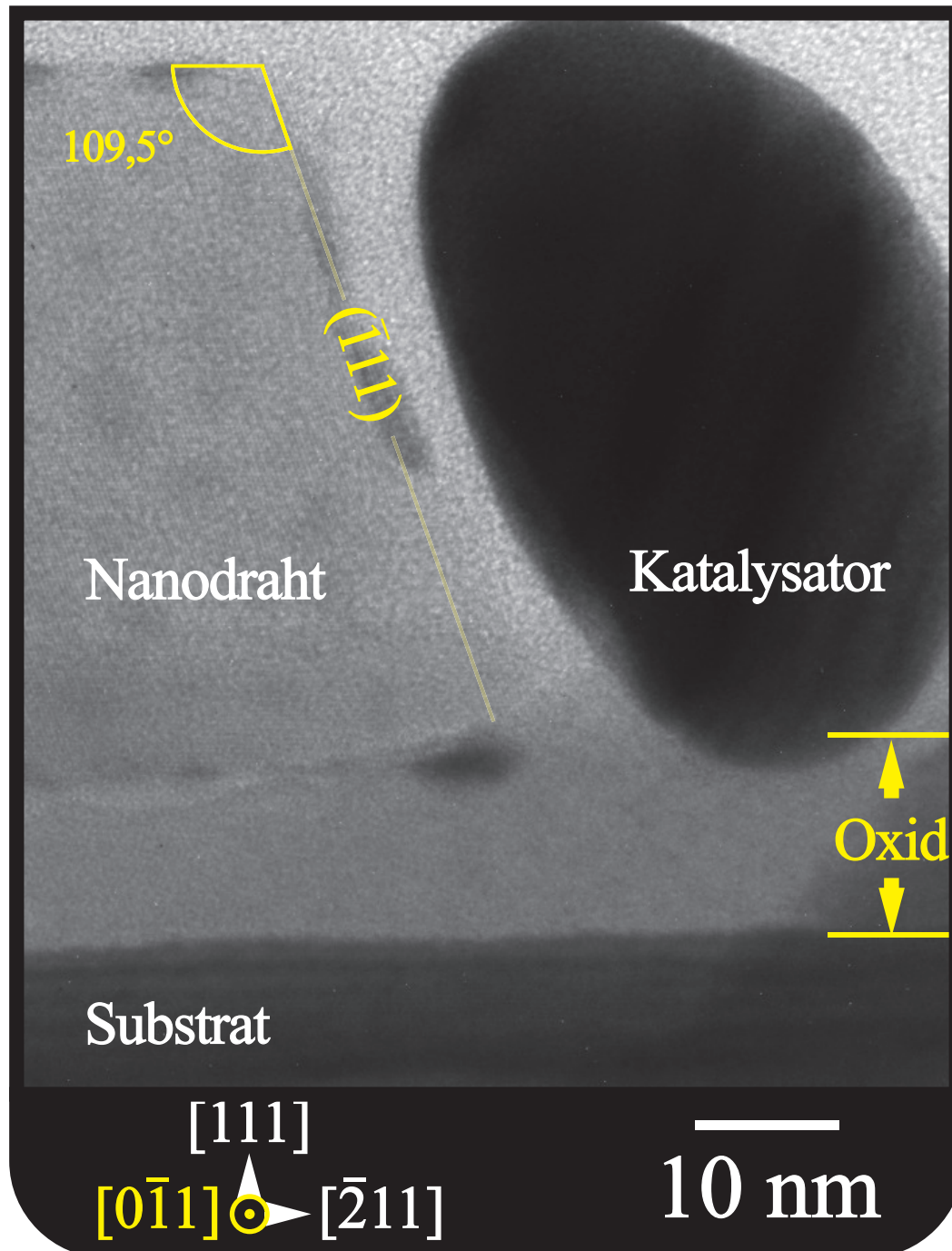


Abbildung B.5. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.4.6 (rechts).



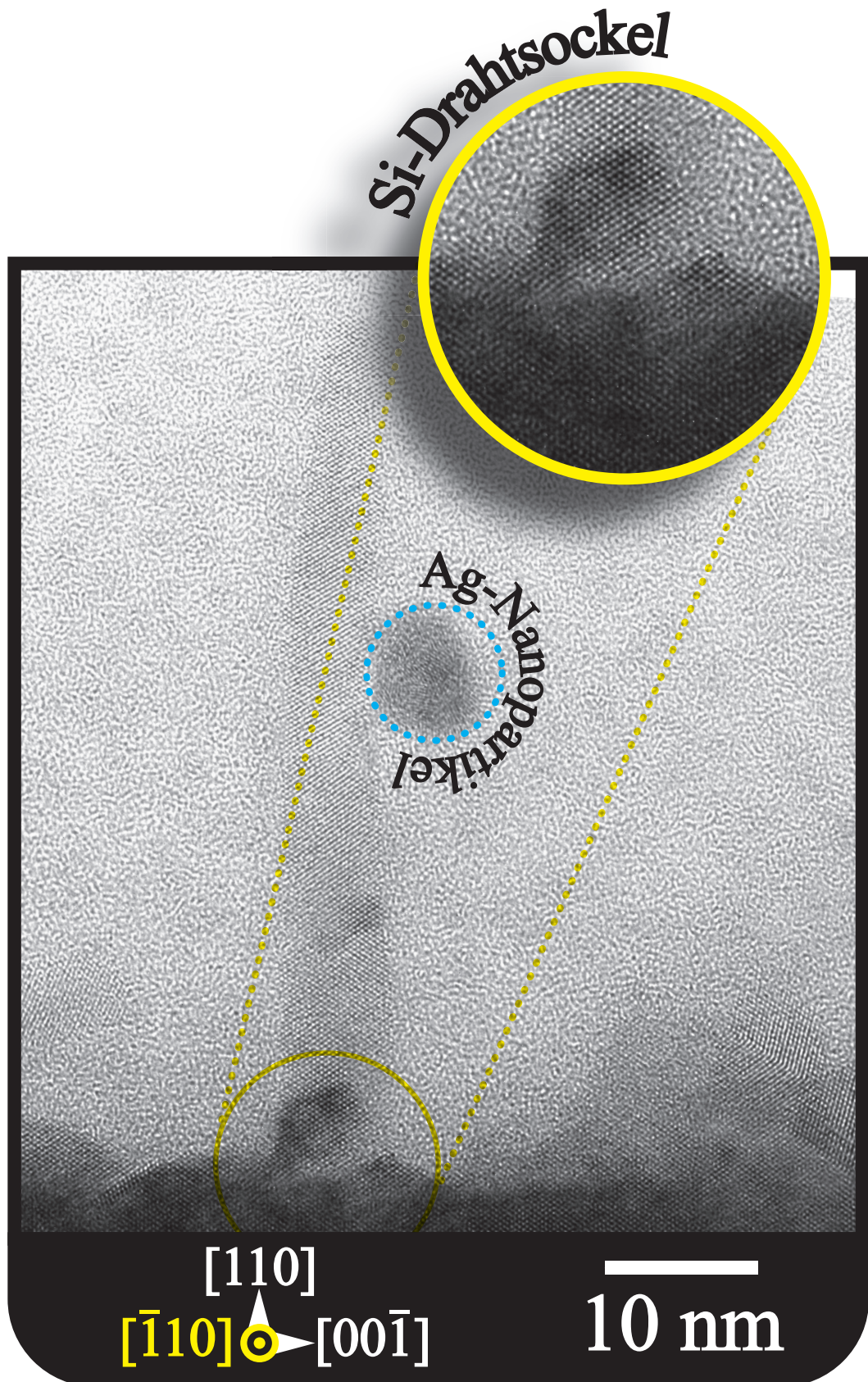


Abbildung B.6. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.6.6 (links).

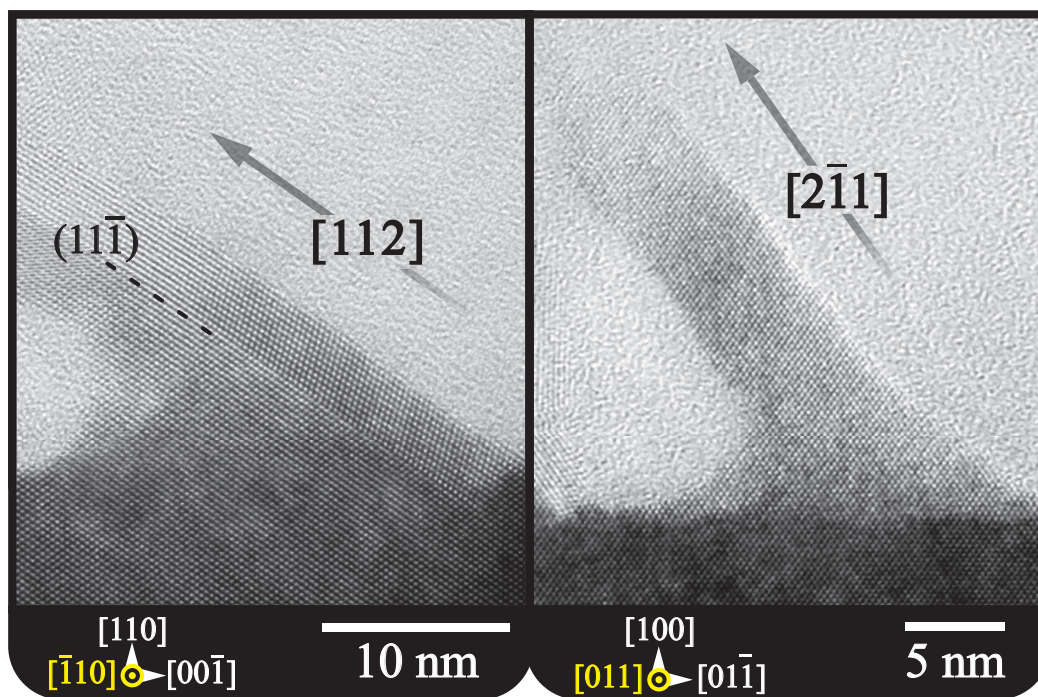


Abbildung B.7. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.6.6 (rechts).



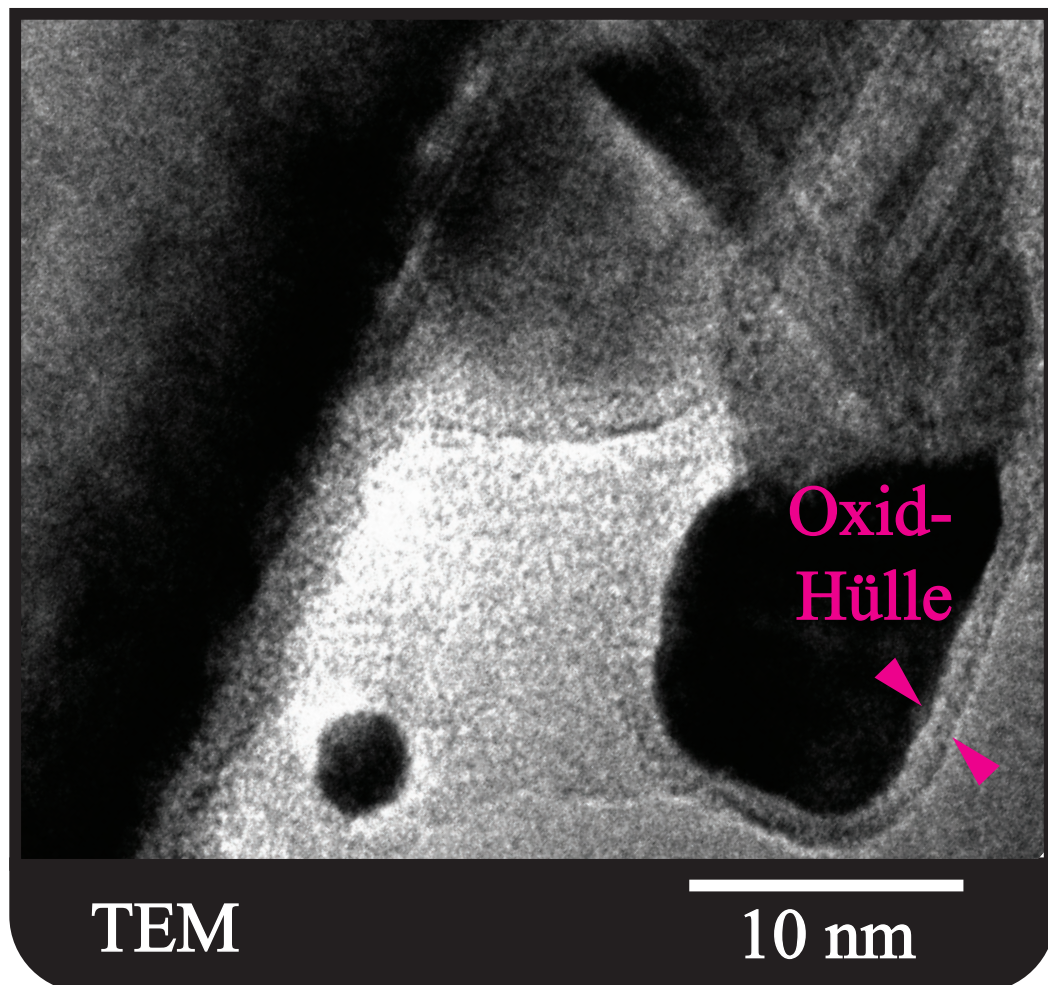


Abbildung B.8. Vergrößerte TEM-Aufnahme aus Abbildung 2.7.3 (links). Umgebende Oxid-Hülle um Katalysator markiert.

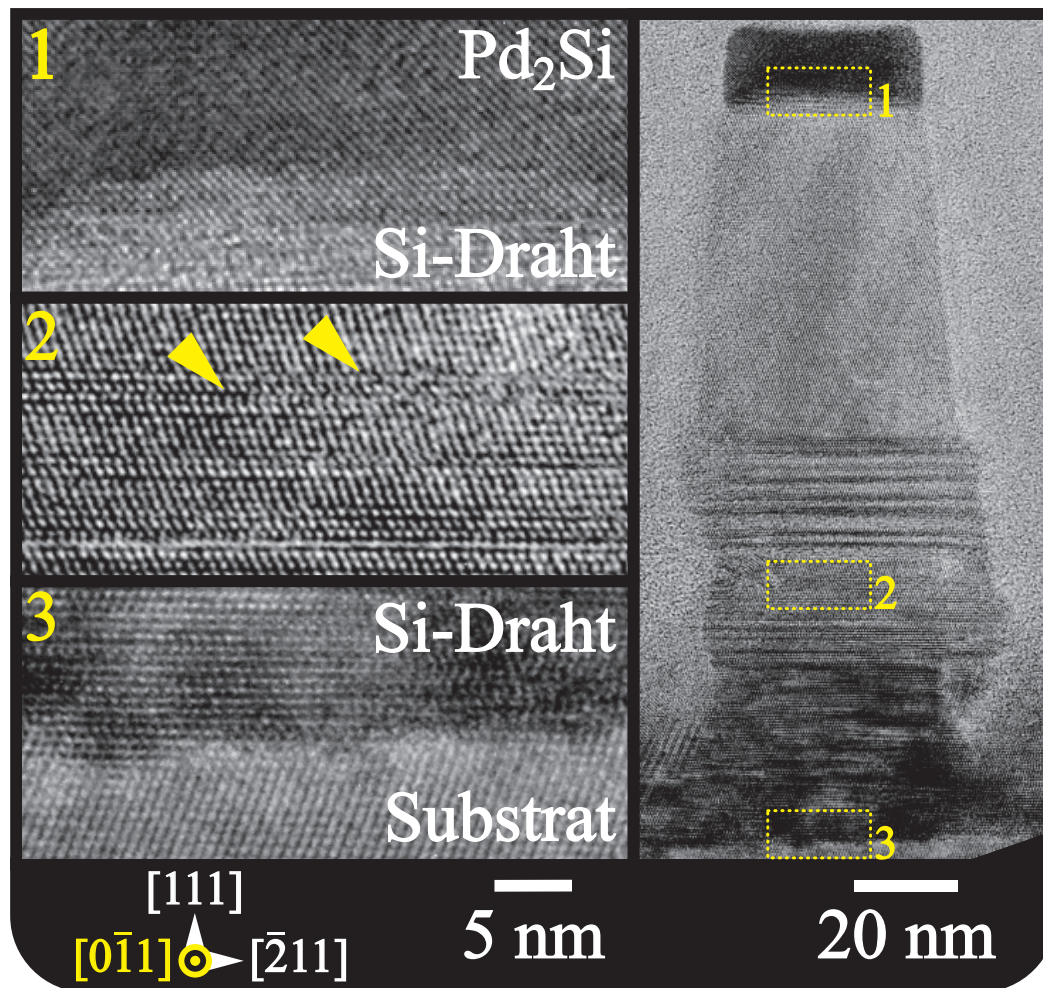


Abbildung B.9. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.7.4 (links).



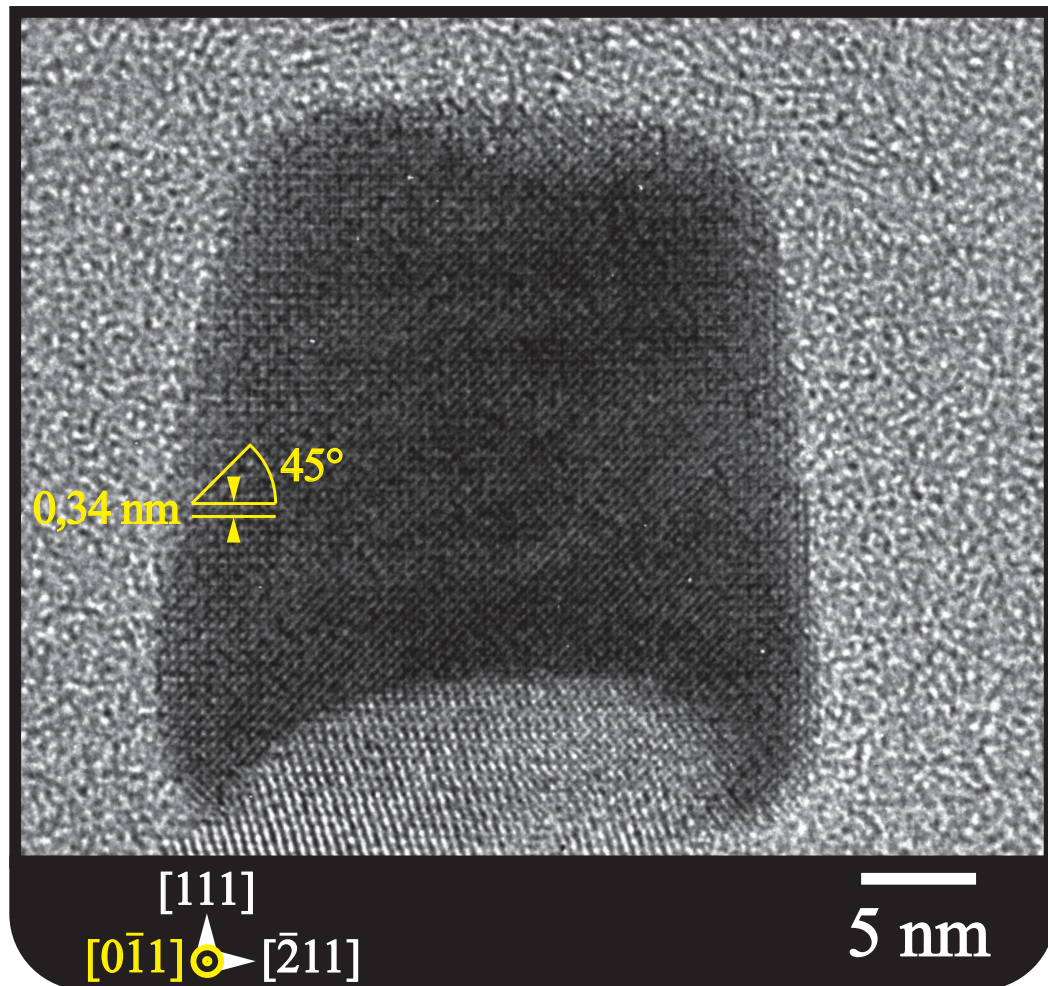


Abbildung B.10. Vergrößerte HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 2.7.4 (rechts).

## Anhang C

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AAO</b>	Anodized Aluminum Oxide; anodisiertes Aluminiumoxid (Membran)
<b>APT</b>	Atom-Probe Tomography; Atomsonden Tomographie
<b>CALPHAD</b>	Calculation of Phase Diagrams (Methode); Berechnung von Phasendiagrammen
<b>CMOS</b>	Complementary Metal Oxide Semiconductor; komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition; chemische Gasphasenabscheidung
<b>EBL</b>	Electron Beam Lithography; Elektronenstrahlolithographie
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>FET</b>	Feldeffekttransistoren
<b>HAADF</b>	High-Angle Annular Dark-Field (Detektor)
<b>HRTEM</b>	High Resolution Transmission Electron Microscopy; Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
<b>HV</b>	Hochvakuum
<b>IGP</b>	Ionengerätetpumppe
<b>ITRS</b>	International Technology Roadmap for Semiconductors
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>LIL</b>	Laser-Interferenz-Lithografie
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy; Molekularstrahlepitaxie
<b>MFC</b>	Mass Flow Controller; Massendurchflussregler
<b>MOSFET</b>	Metal Oxide Semiconductor FET; Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
<b>NP</b>	Nanopartikel
<b>NSL</b>	Nanosphären-Lithografie
<b>RCA</b>	Radio-Corporation-of-America (Methode)
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>SPE</b>	Solid Phase Epitaxy; Festphasenepitaxie
<b>SLS</b>	Solution-Liquid-Solid (Methode); Lösung-Flüssigkeit-Festkörper
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy; Raster-Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy; Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TMP</b>	Turbomolekularpumpe
<b>TRXF</b>	Total Reflection X-Ray Fluorescence (Spectroscopy); Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum

<b>VB</b>	Valenzband
<b>VLS</b>	Vapor-Liquid-Solid (Mechanismus)
<b>VLSI</b>	Very-Large-Scale Integration (Integrationsgrad)
<b>VSS</b>	Vapor-Solid-Solid (Mechanismus)
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Photoelektronenspektroskopie

## Anhang D

### Formelsymbole

$A_{Dr}$	Drahtoberfläche
$\alpha$	Inklinationswinkel der Drahtflanke
$\alpha_A$	Ausgangswinkel, Fitparameter nullter Ordnung
$\beta$	Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Draht
$\beta_0$	initialer Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat
$\beta_\infty$	Kontinuumskontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat
$C_B$	Fitparameter für Term erster Ordnung
$C_C$	Fitparameter für Term zweiter Ordnung
$d$	Partikeldurchmesser des Elementgemisches
$E_i$	Bandmittenenergie
$G$	Gibbs-Energie
$G^{gesamt}$	Gibbs-Energie aus Volumen- und Oberflächenterm
$\tilde{G}$	Gibbs-Energie eines binären Volumenmaterials
$G^\phi$	Gibbs-Energie einer reinen Komponente
$G_{Mix}^{Ideal}$	Gibbs-Energie des idealen Mischungsterms
$G_{Mix}^{Überschuss}$	Überschussenergie hervorgerufen durch Mischung
$G^{Oberfl}$	Gibbs-Energie der Oberfläche
$\theta$	Winkel zwischen Substratoberflächennormale und Lichtstrahl
$I^{rel}$	relative Zählrate
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$L$	Drahtlänge
$\lambda$	Wellenlänge der Lichtquelle
$m$	Masse der reinen Komponente
$M$	Molgewicht der reinen Komponente
$\mu$	chemisches Potential
$\mu_{Gas}$	chemisches Potential der Gasphase
$\mu_{Schmelze}$	chemisches Potential des Tropfens
$\mu_{Dr}$	chemisches Potential des Drahtes
$\mu_0$	chemisches Potential des Substrats
$n$	Teilchenzahl der reinen Komponente
$N_{St}$	Störstellendichte
$\Xi$	Volumenkontraktion durch Temperaturveränderung
$p$	Druck
$r$	Drahtradius
$r_0$	Radius der Drahtbasis
$r_{final}$	Kontinuumsdrahtradius
$\tilde{r}$	Grenzflächenradius nach der Volumenzunahme $dV$

$R$	Tropfenradius
$R_0$	initialer Tropfenradius
$R^n$	allgemeine Gaskonstante
$\rho^{RT}$	Dichte eines Elements bei Raumtemperatur
$\rho$	Spezifischer Widerstand
$\sigma$	spezifische Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung
$\sigma^{Schmelze}$	spezifische Oberflächenenergie der geschmolzenen Elemente
$\sigma^{fest}$	Oberflächenspannung der festen Phase
$\sigma_s$	spezifische Oberflächenenergie des Silizium-Drahtes/Substrats
$\sigma_{ts}$	spezifische Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen Tropfen und Silizium-Draht
$\sigma_l$	spezifische Oberflächenenergie des Katalysatortropfens
$\Delta\sigma$	Nettooberflächenenergie zwischen Oberflächen und Grenzflächen
$\sigma_n$	Elektronenrekombinationsquerschnitt
$\sigma_h$	Lochrekombinationsquerschnitt
$T$	Temperatur
$T_{eut}$	eutektische Temperatur
$T^{RT}$	Raumtemperatur (293,15 K)
$T^{Schmelze}$	Schmelzpunkttemperatur
$\tau$	Linienspannung der Drei-Phasen-Grenzlinie
$U$	Rekombinationsrate
$V$	Molvolumen
$V^{fest}$	Molvolumen der festen Phase
$V^{Schmelze}$	Molvolumen der Schmelze
$V_{Dr}$	Drahtvolumen
$V_{Tr}$	Volumen des Katalysatortropfens
$v_{th}$	thermische Geschwindigkeit
$W$	Wechselwirkungsparameter der Überschussenergie
$X$	Molenbruch, Konzentration
$X_{eut}$	Halbleiter-Konzentration beim Eutektikum
$X_{mK}$	maximale Halbleiter-Konzentration in der $\alpha$ -Phase
$X_i$	intrinsische Ladungsträgerdichte
$X_n$	Elektronenkonzentration
$X_p$	Löcherkonzentration
$\Omega$	Volumen pro Silizium-Atom

# Danksagung

Ich möchte mich bei denen bedanken, die mich bei der Arbeit an der Dissertation in den letzten drei Jahren unterstützt haben.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Ulrich Gösele für seine wohlwollende Betreuung und engagierte Förderung. Er hatte immer hilfreiche Ideen und aufmunternde Worte parat. Er war großartig. Ich danke Herrn Prof. Ralf Wehrspohn für die unkomplizierte Übernahme der Betreuung meiner Arbeit und für die konstruktive Kritik an der Dissertation. Ich bin meinem Ratgeber und Freund Herrn Dr. Volker Schmidt für seine fachliche Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft dankbar. Gleichsam möchte ich meinen Dank Herrn Dr. Stephan Senz für die hilfreichen Ratschläge in allen experimentellen Belangen ausdrücken und ihm für die Nutzung, des von ihm betreuten Labors für die Drahtsynthese danken. Meinen Dank möchte Herrn Prof. Dr. Taeghwan Hyeon, Herrn Dr. Yuanzhe Piao und Herrn Dr. Andreas Kipke für die Herstellung der verschiedenen Palladium-Nanopartikel aussprechen. Ich danke Herrn Johannes de Boor für Anfertigung der Laser-Interferenz-Lithographie-Masken. Außerdem danke ich Herrn Wolfram Münchgesang und Herrn Dr. Eckhard Pippel für die diversen Röntgen-Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. Dietrich Hesse, Herrn Dr. Peter Werner und Herrn Dr. Wilfried Erfurth danke ich für die gründlichen Einweisungen an den Elektronen-Mikroskopen. Ein besonderer Dank geht an Frau Sigrid Hopfe für die Präparation der Transmissions-Elektronen-Mikroskopieproben. Ich möchte auch Herrn Dr. Oussama Moutanabbir für die fachlichen Diskussionen über die Aluminium-Drahtkatalyse bedanken. Für die kritische Durchsicht und das Korrekturlesen des Manuskripts danke ich Herrn Dr. Stephan Senz, Herrn Dr. Volker Schmidt, Herrn Hilmar Straube und meinem Vater. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Dr. Volker Schmidt und Herrn Dr. Stephan Senz für die freundschaftliche Atmosphäre, die vielen Gespräche und Diskussionen und vielfältige experimentelle Unterstützung. Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Dong Jun Park, Herrn Dr. Tomohiro Shimizu, Herrn Alexander Vogel und Herrn Zhang Zhang. Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für die vielfältigen Hilfestellungen, besonders Herrn Jochen Barthel, Herrn Dr. Michael Becker, Frau Julia Ducke, Herrn Zafer Dunbay, Frau Mareike Herrmann und Frau Kornelia Sklarek. Ich danke ausdrücklich allen ehemaligen und aktiven TAB-Mitgliedern vom Institut und der Martin-Luther-Universität für deren langjährige kritische Unterstützung. Obendrein möchte ich meinen Studienfreunden aus Würzburg und Halle für eine Unterstützung über das Fachliche hinaus danken, insbesondere Herrn Dr. Jan Bauer, Herrn Hendrik Bentmann, Frau Esther Griesing und Herrn Erik Hinze. Mein ganz spezieller Dank geht an meine Familie, besonders an meine Eltern und meine Schwester, die mich immer förderten und stets ein Rückhalt für mich waren.





# Lebenslauf

**Jörg Vitus Wittemann**

## **Persönliche Daten**

Geburtsdatum 30. Januar 1981  
Geburtsort Rothenburg ob der Tauber  
Familienstand ledig  
Nationalität deutsch

## **Werdegang**

seit 10/07 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,  
Halle an der Saale; Thema: „Einflüsse von Katalysatoren auf  
das Wachstum von Silizium-Nanodrähten“

08/07 Master of Science an der University at Albany, State University  
of New York, USA; Thema: „Effects of molybdenum as  
ultra-thin liner material on nucleation, wetting, surface  
scattering and grain growth of copper interconnects“

09/06 - 08/07 Hauptstudium der Physik an der University at Albany, State  
University of New York, USA

10/05 - 07/06 Hauptstudium der Physik an der Bayerischen  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

10/05 Vordiplom in Physik an der Bayerischen  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

09/03 - 12/01 Unterbrechung des Studiums mit Universitätserlaubnis

10/05 - 10/01 Grundstudium der Physik an der Bayerischen  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

07/01 Abitur am Reichsstadt-Gymnasium Rothenburg ob der Tauber

07/01 - 09/92 Besuchs des Reichsstadt-Gymnasiums Rothenburg ob der  
Tauber

Jörg V. Wittemann  
Halle an der Saale, November 2010



# Publikationsliste

Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties; V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 2681-2702.

Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires; V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 361-388.

Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching; J. de Boor, N. Geyer, J. V. Wittemann, U. Gösele, V. Schmidt, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 095302.

Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition; J. V. Wittemann, W. Münchgesang, S. Senz, V. Schmidt, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 096105.

Citrate-stabilized palladium nanoparticles as catalysts for sub-20 nm epitaxial silicon nanowires; J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, V. Schmidt, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 023105-3.

Ag-assisted CBE growth of ordered InSb nanowire arrays; A. T. Vogel, J. de Boor, M. Becker, J. V. Wittemann, S. Mensah, P. Werner, V. Schmidt, *Nanotechnology*, angenommen.

Accommodation of Lattice Misfit in Semiconductor Heterostructure Nanowires; V. Schmidt, J. V. Wittemann, *Mechanical Stress on the Nanoscale*, M. Hanbuecken, P. Mueller, R.B. Wehrspohn (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, eingereicht.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich meine Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Die wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet und den entnommenen Werken zugeordnet. Die Arbeit ist in vorliegender oder ähnlicher Form bei keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines Doktorgrades eingereicht worden.

Jörg Vitus Wittemann,  
Halle an der Saale, November 2010