



Wachstum und Charakterisierung von InSb-Nanodrahtstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Min. Alexander Vogel

geb.: 29.05.1984 in Hannover

Gutachter/in:

1. Prof. Dr. Georg Schmidt
2. Prof. Dr. Anna Fontcuberta i Morral
3. Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn

Halle (Saale), 05. September 2011

Verteidigt am 12. Dezember 2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum von InSb-Nanodrähten mithilfe der Chemikalienstrahlepitaxie (CBE). InSb hat die höchste Elektronenmobilität unter allen bekannten Halbleitermaterialien und ist deshalb ein sehr vielversprechendes Ausgangsmaterial für potentielle Anwendungen im Bereich der Hochleistungselektronik.

Mithilfe eines selbst entwickelten Wachstumssystems wird zunächst das Wachstumsverhalten der InSb-Nanodrähte bestimmt, um anschließend die gezüchteten Strukturen auf deren Morphologie, strukturellen Aufbau und physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich grob in drei Teilbereiche: i) Aufbau und Funktionsweise der eigens konzipierten CBE, ii) Präsentation und Diskussion der Wachstumsexperimente und iii) die elektrische Charakterisierung der Nanodrähte.

Das CBE-System benötigt ein komplexes UHV-System, dessen Bestandteile und Funktionsweisen im Detail beschrieben werden. Weiterhin werden Aufbau und Funktion einzelner Baugruppen wie des Substratheizers, der Temperaturmessung, der Gasversorgung und der Massenflussregelung dargelegt. Abgeschlossen wird der Teilbereich mit einer kurzen Beschreibung der verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Umfassende systematische Wachstumsuntersuchungen wurden durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Parameter auf den Wachstumsprozess aufzuklären. Aus den Ergebnissen der Wachstumsexperimente konnte abgeleitet werden, dass sich das Nanodrahtwachstum nach Variationen des „vapor-liquid-solid“- beziehungsweise „Gas-Flüssigkeit-Feststoff“- oder VLS-Mechanismus vollzieht. Dies ist zum einen ein „Niedrigtemperatur“-Wachstumsmechanismus, der auf der Verwendung eines flüssigen In-Tropfens basiert und zum anderen ein „Hochtemperatur“-Wachstumsmechanismus, der von einem festen AuIn_2 -Partikel initiiert wird. Die synthetisierten Nanodrähte wurden mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Essentielle Ergebnisse der Untersuchungen sind: i) Die planare Defektdichte innerhalb der Nanodrähte kann über die Wachstumstemperatur beeinflusst werden. Mit steigender Wachstumstemperatur nimmt die Defektdichte kontinuierlich ab, sodass oberhalb einer prozess-spezifischen Temperatur gänzlich defektfreie InSb-Nanodrähte synthetisiert werden können. ii) Über das Massenflussverhältnis der Vorläufermaterialien kann nicht nur eventuell auftretendes parasitäres Schichtwachstum, sondern auch radiales Nanodrahtwachstum unterdrückt werden. Auf Grundlage dieser experimentellen Ergebnisse wurde ein theoretisches Modell postuliert, welches das Nanodrahtwachstum in Abhängigkeit vom Massenflussverhältnis beschreibt.

iii) Durch die Verwendung geeigneter Wachstumsparameter wurden radiale InSb-GaSb-Heterostrukturen erzeugt und analysiert.

Elektrische Messungen an einzelnen Nanodrähten und geordneten Nanodrahtfeldern ermöglichen die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften. Es wurden sowohl einzelne Nanodrähte mithilfe der Elektronenstrahlolithographie als auch großflächig geordnete Nanodrahtfelder mithilfe konventioneller optischer Lithographie kontaktiert und elektrisch vermessen. An den Einzeldrähten wurden zunächst die Kontaktwiderstände bestimmt und der positive Einfluss eines zusätzlichen Reinigungsschrittes mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ demonstriert. Für beide Fälle wurde der spezifische Widerstand der Nanodrähte bei Raumtemperatur bestimmt. Weiterhin konnte an den Nanodrahtfeldern mittels temperaturabhängiger Messungen die energetische Bandlücke des InSb ermittelt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Überblick	1
1.1	Eigenschaften von Indiumantimonid	2
1.2	Anwendungsbereiche von Nanodrähten	3
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Chemical Beam Epitaxy (CBE)	5
2.2	Experimenteller Aufbau der CBE	8
2.2.1	Ladeschleuse	9
2.2.2	Lager und Transfer	10
2.2.3	Wachstumschamber	10
2.2.4	Heizer und Temperaturmessung	13
2.2.5	Gasversorgung und Flussregelung	15
2.3	Charakterisierungsmethoden	18
3	Wachstumsuntersuchungen	21
3.1	Nanodrahtwachstum unter CBE-Bedingungen	22
3.2	Besonderheiten von A ^{III} Sb-Verbindungen	29
3.3	InSb-Nanodrahtwachstum mittels CBE	31
3.4	Fragestellungen und Aufgaben	34
3.5	Alternative Initiatormetalle	36
3.6	Realstruktur von InSb-Nanodrähten	39
3.6.1	Grundlagen zur Realstruktur von A ^{III} B ^V -Nanodrähten	39
3.6.2	Realstruktur von LT-Nanodrähten	42
3.6.3	Realstruktur von HT-Nanodrähten	47
3.7	Verringerung des parasitären Wachstums	49
3.7.1	Einfluss der Wachstumstemperatur	49
3.7.2	Einfluss des V/III-Verhältnisses	55
3.7.3	Einfluss des Substrates	61
3.8	Zeitabhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums	64
3.9	Quantitative Beschreibung des Nanodrahtwachstums	67
3.9.1	Beschreibung des Schichtwachstums	69
3.9.2	Beschreibung des radialen Nanodrahtwachstums	69
3.9.3	Weitere Grundlagen des Modells	70
3.9.4	Anwendung des Modells	72
3.10	Geordnete InSb-Nanodrähte	75

3.11 Komplexe InSb-GaSb-Strukturen	79
3.11.1 Wachstum von InSb-GaSb-Heterostrukturen	80
3.11.2 Charakterisierung von InSb-GaSb-Heterostrukturen	81
3.12 Zusammenfassung der Wachstumsuntersuchungen	84
4 Elektrische Charakterisierung	85
4.1 Bestimmung der Kontaktwiderstände	85
4.2 Messungen an Einzeldrähten	87
4.3 Messungen an geordneten InSb-Nanodrahtfeldern	87
5 Zusammenfassung und Ausblick	90
Anhang	95
A Phasendiagramme	95
B Einfluss des absoluten TMI_n-Flusses	101
C Eigenschaften von InSb	103
Literaturverzeichnis	105

Abkürzungsverzeichnis

Häufig verwendete Abkürzungen

CBE	Chemical Beam Epitaxy; Chemikalienstrahlepitaxie
CVD	Chemical Vapor Deposition; Chemische Gasphasenabscheidung
DMIn	Dimethylindium
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FET	Field-Effect Transistor; Feldeffekttransistor
GaAs	Galliumarsenid
GaSb	Galliumantimonid
HT	Hochtemperatur(-Wachstumsmechanismus)
HV	Hochvakuum
InAs	Indiumarsenid
InSb	Indiumantimonid
LED	Ligth-Emitting Diode; Leuchtdiode
LT	Niedertemperatur(-Wachstumsmechanismus)
MBE	Molecular Beam Epitaxy; Molekularstrahlepitaxie
MMIn	Monomethylindium
MO	metallorganische Verbindung
MOVPE	Metalorganic Vapor Phase Epitaxy; Metallorganische Gasphasenepitaxie
RT	Raumtemperatur
SAD	Selective-Area Diffraction; Feinbereichsbeugung
SEM	Scanning Electron Microscopy; Rasterelektronenmikroskopie
TEGa	Triethylgallium

TESb	Triethylantimon
TMGa	Trimethylgallium
TMin	Trimethylindium
TP	Turbomolekularpumpe
UHV	Ultrahochvakuum
VLS	Vapor-Liquid-Solid; Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Mechanismus
VSS	Vapor-Solid-Solid; Gas-Feststoff-Feststoff-Mechanismus
XRD	X-ray Diffraction; Röntgenbeugung

Symbolverzeichnis

2Θ	Beugungswinkel bei der Röntgenbeugung
ϵ	Emissivität
$\kappa(f)$	Ausdruck für verstärkte Desorption in Abhängigkeit von f
Λ	Konzentration der Vorläufermoleküle auf der Substratoberfläche
λ	Wellenlänge
λ_i	Diffusionslänge
Ω	Atomares Volumen
ϕ	Ankunftsrate der Vorläufermoleküle
τ	Verweilzeit eines Monomers auf der Substratoberfläche
a	Abstand zwischen benachbarten Oberflächenpositionen
a_0	Gitterkonstante
$c_h(f)$	Ausdruck für das schichtwachstum in Abhängigkeit von f
D	Diffusionskoeffizient
D	Nanodrahtdurchmesser
d_0	Anfangsdurchmesser der Nanodrähte
E_A	Aktivierungsenergie
E_g	Bandlücke eines Halbleiters
E_{diff}	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion
F	Einsammelfläche pro Nanodraht

f	V/III-Verhältnis
h	Höhe der parasitären Halbleiterschicht
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{pyro}	Reaktionskonstante der heterogenen Pyrolyse
L	Nanodrahtlänge
N	Teilchenzahl
p	Druck
Q	Gasfluss
R_a	Nanodrahtausseradius
s	Dichte der freien Oberflächenpositionen auf der Substratoberfläche
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
f_i	Ionizität einer Kristallstruktur
f_x	Massenfluss der metallorganischen Vorläufer ($x=TMIn, TMGa, TEGa, TESb$)
T_{Growth}	Wachstumstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
V/III	Massenflussverhältnis der Gruppe-III- und Gruppe-V-Vorläufer

1 Einleitung und Überblick

Eindimensionale Nanostrukturen sind seit einigen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. Es ist seit längerem bekannt, dass sich fundamentale physikalische Eigenschaften ändern, wenn man die Größe eines kristallinen Objektes in mindestens einer Dimension bis auf einige 10 nm reduziert. Diese Tatsache ist die Triebfeder für Forschung im Bereich der Nanotechnologie.

Bis heute basieren fast alle in der Mikroelektronikindustrie verwendeten Bauteile auf Silizium. Ein Grund dafür ist die Güte des sich natürlich bildenden nativen Siliziumoxids. Da die Leistungsfähigkeit von Si an ihre Grenzen kommt, ist man auf der Suche nach alternativen Halbleitern, die langfristig eine bessere Leistungsfähigkeit versprechen. Hierzu zählen Materialien wie Germanium sowie die Gruppe der binären $A^{III}B^V$ - und $A^{II}B^{VI}$ -Halbleiter [Hey09].

Diese Arbeit konzentriert sich auf $A^{III}Sb$ -Verbindungen und im Speziellen auf die Herstellung und Untersuchung von Nanodrähten aus Indiumantimonid. Diese Materialien haben eine direkte Bandlücke und weisen eine besonders hohe Mobilität der jeweiligen Majoritätsladungsträger auf. Dies macht insbesondere InSb zu einem sehr vielversprechenden Kandidaten für hochleistungsfähige elektrische Bauelemente mit einem sehr niedrigen Leistungsverbrauch [Cha05].

Es wurde gezeigt, dass sich die Leistungsfähigkeit mikroelektronischer Bauteile verbessern lässt, wenn die Größe der aktiven Regionen auf einige Nanometer reduziert wird [Xia03]. Eine Möglichkeit, die laterale Ausdehnung von Halbleitermaterialien zu kontrollieren, ist es, diese in Form von Nanodrähten zu synthetisieren. Als Nanodraht definiert man kristalline nadelförmige Strukturen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis. Meist weisen Nanodrähte einen runden oder regulär-polyedrischen Querschnitt in der Größenordnung von einigen 10 nm auf. Die Länge der Drähte kann dabei einige Mikrometer betragen. Nanodrähte sind aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besonders interessant für mögliche Anwendungen im Bereich der Sensorik [Pat06] oder als Katalysatoren für chemische Reaktionen [Car11].

Generell existieren zwei unterschiedliche Verfahren, auf denen die Herstellung von Nanostrukturen basiert. Dies ist zum einen die sogenannte „top-down“-Methode, bei der die Nanostrukturen mittels lithographiegestützter Prozesse aus dem Volumenmaterial herausgelöst werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten „bottom-up“-Technik werden die meist kristallinen Nanostrukturen aus einer gasförmigen, flüssigen oder festen Quelle auf einkristallinen Unterlagen epitaktisch abgeschieden. Der Begriff der „Epitaxie“ beschreibt

an dieser Stelle den Prozess, bei dem die kristallographische Orientierung der kristallinen Unterlage von dem wachsenden Kristall übernommen wird.

So entwickelte sich die Erforschung von epitaktischem Nanodrahtwachstum von Halbleitern zu einem viel bearbeiteten Feld aktueller Forschung. Zu den Hauptaufgaben der Forschung zählt neben der Qualität der Nanodrähte auch die kontrollierbare Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung, des Durchmessers, der Länge und des strukturellen Aufbaus.

1.1 Eigenschaften von Indiumantimonid

Indiumantimonid (InSb) ist ein kristalliner Verbundhalbleiter, der aus Elementen der 3. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut ist. Die Bandlücke beträgt 0,17 eV bei 300 K [Lev96]. Volumenkristalle aus InSb kristallisieren in der kubischen Zinkblendestruktur (Raumgruppe $F4\bar{3}m$) und weisen eine Gitterkonstante $a_0 = 0,648$ nm auf [Lev96]. Abbildung 1.1 zeigt die Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstante für $A^{III}B^V$ -Halbleiter und einige ausgewählte $A^{II}B^{VI}$ - und A^{IV} -Halbleiter.

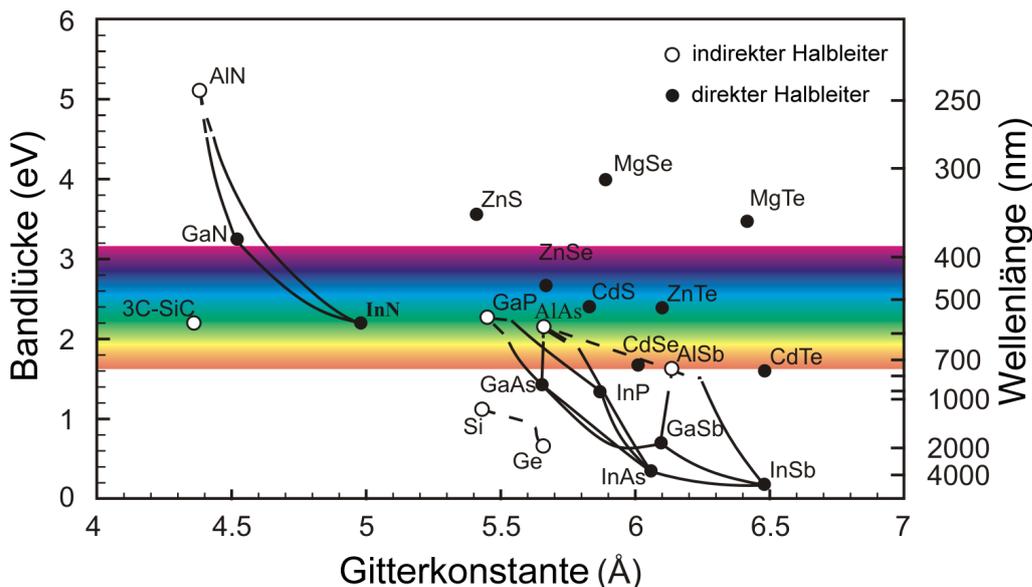


Abbildung 1.1: Bandlücke einiger $A^{III}B^V$ -Halbleiter aufgetragen über deren Gitterkonstante. Ebenfalls gezeigt sind die Bandlücken und Gitterkonstanten einiger ausgewählter $A^{II}B^{VI}$ - und A^{IV} -Halbleiter. Abbildung nach [Mon05].

Eine raumgruppenspezifische Besonderheit ist die Tatsache, dass unterschiedlich terminierte (111) Flächen existieren. So weisen die (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Fläche eine In-Terminierung auf, während die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ und $(11\bar{1})$ Fläche durch Sb terminiert sind. Da die Terminierung der Flächen zum Teil erhebliche Auswirkungen auf das Wachstum von Schichten und Nanodrähten hat, ist eine Differenzierung an dieser Stelle zwingend notwendig. Im Verlauf dieser Arbeit wird folgende Nomenklatur verwendet:

$A^{III}B^V(111)_A$ für Flächen oder Substrate die von den Gruppe-III-Atomen terminiert sind und $A^{III}B^V(111)_B$ für den entsprechend umgekehrten Fall.

Bei Raumtemperatur zeigen InSb-Volumenkristalle die höchste Elektronenmobilität aller bekannten Halbleitermaterialien. Der Wert wird in der Literatur mit $77000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (bei $T = 300 \text{ K}$) angegeben [Rod71]. Dieser Wert resultiert unter anderem aus der sehr geringen effektiven Masse der Elektronen. Die Löchermobilität beträgt $850 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und ist im Vergleich zu anderen Halbleitern recht hoch. Lediglich Galliumantimonid (GaSb) mit Löchermobilitäten von bis zu $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Wil75] und Germanium (Ge) mit $1900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Sin93], weisen an dieser Stelle noch höhere Werte auf. All diese Eigenschaften machen InSb zu einem sehr vielversprechenden Kandidaten für hochleistungsfähige Bauelemente mit einem sehr niedrigen Leistungsverbrauch [Cha05].

Weiterhin ist InSb aufgrund der relativ hohen thermoelektrischen Gütezahl ein interessantes Material für Anwendungen in der Thermoelektrik [Min04, Min06]. Eine weitere sehr interessante Eigenschaft ist ein theoretisch vorhergesagter Halbleiter-Metallübergang, der die Funktionsweise elektronischer Bauelemente signifikant verändern könnte [Zha06].

1.2 Anwendungsbereiche von Nanodrähten

Um aktive elektrische und optoelektronische Bauelemente auf Basis von $A^{III}B^V$ -Nanodrähten zu erzeugen, ist es vorteilhaft, Materialien mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften kombinieren zu können. Um dieses Ziel zu erreichen, existieren verschiedene Ansätze: Zum einen können durch gezieltes Wechseln der Vorläufermaterialien axiale Heterostrukturen in Wachstumsrichtung der Nanodrähte erzeugt werden. Zum anderen können durch gezielte Variation der Wachstumsparameter radiale Heterostrukturen erzeugt werden. Alternativ können durch gezieltes Dotieren der Nanodrahtstrukturen p-n-Übergänge innerhalb der Drähte realisiert werden.

Ein großer Vorteil von Nanodrahtstrukturen ist die Möglichkeit, Mischkristalle und Heterostrukturen zu erzeugen, die sich in 2D-Systemen nur sehr schwer oder gar nicht realisieren lassen. So können Nanodrähten aufgrund ihrer speziellen Geometrie mechanische Verspannungen radial relaxieren, sodass auch Materialsysteme mit sehr großer Gitterfehlpassung miteinander kombiniert werden können [Car09b].

Eine weitere interessante Eigenschaft von Nanodrähten ist die Möglichkeit, die elektrischen und optischen Eigenschaften mithilfe der Größenabhängigkeit der Bandlücke gezielt zu beeinflussen. So wurde von Yoffe *et al.* [Yof02] theoretisch gezeigt, dass sich die Bandlücke von InSb bei Strukturgrößen kleiner gleich 30 nm effektiv vergrößert. Auch experimentelle Beobachtungen dieses Effekts wurden bereits von Shalish *et al.* veröffentlicht [Sha04].

Bis heute wurden bereits eine Vielzahl von elektronischen Bauteilen auf Basis von halbleitenden Nanodrahtstrukturen im Rahmen der Grundlagenforschung realisiert. Hierzu

gehören Feldeffekttransistoren (FETs) [Bry06, Sch06], Einzelelektronentransistoren (SETs) [The03], lichtemittierende Dioden (LEDs) [Min07, Reg11], Einzeldraht-LASER [Joh02, Dua03a] sowie Sensoren für biologische Systeme [Pat06].

Aufbau der vorliegenden Arbeit

In **Kapitel 1** wird eine grobe Übersicht über die Forschung an nanoskopischen Strukturen vermittelt. Es werden die physikalischen Eigenschaften von InSb diskutiert und einige mögliche Anwendungsbeispiele für halbleitende Nanodrahtstrukturen gegeben.

Kapitel 2 - der experimentelle Teil dieser Arbeit - vermittelt Grundlagen und Details zum verwendeten Wachstumssystem. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein eigens konzipiertes CBE-System aufgebaut. Entsprechend wird die Planung und der Aufbau recht ausführlich diskutiert werden. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Vorstellung der verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Im darauf folgenden **Kapitel 3** werden die Ergebnisse der durchgeführten Wachstumsexperimente präsentiert und wissenschaftlich analysiert. Grundsätzlich wurden zwei unterschiedliche Wachstumsmechanismen beobachtet, deren Modellvorstellungen am Anfang des Kapitels diskutiert werden. Anhand dieser Modelle werden im Verlauf des Kapitels die Einflüsse der veränderlichen Wachstumsparameter auf das beobachtete Wachstum der Nanodrähte diskutiert. Zu diesen Parametern zählen vor allem die Wachstumstemperatur, die absoluten Massenflüsse der verschiedenen Vorläufermaterialien und deren Massenflussverhältnis zueinander. Darauf folgend wird ein theoretisches Modell postuliert, anhand dessen die zeitliche Veränderung der Nanodrahtlänge in Abhängigkeit vom Massenflussverhältnis bestimmt werden kann. Abschließend wird das Wachstum von geordneten InSb-Nanodrahtfeldern sowie die Untersuchungen an komplexen InSb-GaSb-Heterostrukturen diskutiert und die Ergebnisse zusammengefasst.

Die verwendeten Wachstumsparameter werden in Kapitel 3 immer dann angegeben, wenn diese verändert wurden. In den eingeschobenen Kästen werden für den nächsten Abschnitt jeweils die konstanten sowie die variierten Parameter angegeben.

In **Kapitel 4** werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierungen diskutiert. So wurden nicht nur einzelne InSb-Nanodrähte auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht, sondern auch großflächig geordnete Nanodrahtfelder direkt auf den halbleitenden Substraten charakterisiert und temperaturabhängig vermessen.

Abschließend wird in **Kapitel 5** eine Zusammenfassung präsentiert und ein Ausblick mit Bezug auf mögliche zukünftige Aktivitäten auf den diskutierten Gebieten gegeben.

2 Experimentelle Methoden

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, mit denen Nanodrähte gezüchtet werden können. Zu diesen zählen unter anderem chemische Transportreaktionen [Cui01, Neb03, Kod06, Akh08], elektrochemische Abscheidungsmethoden [Rou96a, Huc00, Zhe02] und die Abscheidungen in wässriger Lösung [Gre04, Wan06a, Ng11]. Diese Methoden funktionieren zwar in einem Forschungs- oder Laborumfeld, bieten aber nur eine geringe Kontrollier- und Reproduzierbarkeit. Die grundlegende Basis für erfolgreiche Halbleiterzüchtung sind jedoch verlässliche Methoden zur Kristallabscheidung mit definierter Beziehung zwischen gezüchtetem Material und der kristallinen Unterlage (Substrat). Hierzu werden meist hochentwickelte Wachstumsmethoden wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE), die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder neuerdings auch die Chemikalienstrahlepitaxie (CBE) gezählt. All diese Methoden wären wahrscheinlich zulässige Techniken, um das InSb-Nanodrahtwachstum zu untersuchen und letztendlich auch kontinuierlich zu reproduzieren. Aufgrund der Vorteile und aus Gründen der allgemeinen Realisierbarkeit wurde entschieden, im Rahmen dieser Arbeit das Wachstum von InSb-Nanodrähten an einer Eigenbau-CBE zu untersuchen.

Nachdem bereits über mehrere Jahrzehnte mithilfe der MBE, MOVPE und auch der CVD qualitativ hochwertige Halbleiterstrukturen gezüchtet wurden, etablierte sich in den 1980er Jahren die CBE als weitere Methode, da sie einige Vorteile der beiden erstgenannten Techniken zu verbinden wusste. Die speziellen Vorteile der CBE, die Planung, der Aufbau und die Inbetriebnahme sollen in den nächsten Abschnitten ausführlich diskutiert werden. Da der Aufbau und die Inbetriebnahme des CBE-Systems Grundvoraussetzung und wesentlicher Bestandteil der Promotion war, wird der Beschreibung des experimentellen Aufbaus entsprechend viel Platz eingeräumt.

In einem weiteren Abschnitt sollen die im Verlaufe dieser Arbeit genutzten Charakterisierungsmethoden diskutiert werden. Zu jeder Methode wird eine kurze Beschreibung geliefert und der spezielle Nutzen im Hinblick auf die Charakterisierung von Nanodrähten aufgezeigt. Weiterhin werden die physikalischen Grundlagen kurz dargestellt und konkret die verwendeten Geräte mitsamt den verwendeten Konfigurationen genannt.

2.1 Chemical Beam Epitaxy (CBE)

Die CBE ist eine in den 1980er Jahren entwickelte Technik zur kontrollierten (epitaktischen) Abscheidung von A^{IV} - und $A^{III}B^V$ -Halbleitermaterialien. Die CBE kombiniert die

Vorteile, der in einem ballistischen Massentransportregime arbeitenden MBE mit den Vorteilen der MOVPE, die vor allem in der Vielseitigkeit der eingesetzten Gasquellen und den hohen Wachstumsraten liegen. Die Nutzung gasförmiger Gruppe-V-Vorläufer im Ultrahochvakuum (Gas-Source MBE) war ein erster Versuch die Probleme zu umgehen, die mit der Benutzung von festen Quellmaterialien (MBE) einhergehen. In einem letzten Schritt in Richtung CBE wurden neben Gruppe-V- auch Gruppe-III-Quellen durch metallorganische Verbindungen (MOs) ersetzt.

Die Grundidee der CBE ist die Reaktion von molekularen Teilchenstrahlen - die von einem gasförmigen Vorläufer generiert werden - mit der geheizten Oberfläche eines kristallinen Halbleiters (Substrat) unter Hochvakuum-Bedingungen. Die einzelnen Prozesse der CBE können am besten verstanden werden, wenn man sie mit denen der MOVPE und MBE vergleicht.

Die meisten Gasphasenabscheidungssysteme werden bei Reaktordrücken oberhalb von 10 mbar betrieben, so auch bei der MOVPE. Der Fluss der gasförmigen Reaktanten im Reaktor ist idealerweise laminar und die Moleküle erreichen die Substratoberfläche über einen Diffusionsprozess. Wenn man den Druck im Reaktor jedoch ausreichend reduziert, auf Drücke von etwa 10^{-4} mbar, sodass die mittlere Freie Weglänge der Moleküle größer ist als der Abstand zwischen Gaseinlass und Substratoberfläche, wird der Massentransport ballistisch und erfolgt in der Form eines Molekularstrahls. Bei der MBE, die sowohl atomare Teilchenstrahlen (z.B. In, Ga, Al, Si, Ge) als auch molekulare Teilchenstrahlen (z.B. As_2 , As_4 , P_2 , P_4) verwendet, werden die Reaktanten innerhalb der Wachstumskammer erzeugt. Dies geschieht in den meisten Fällen durch Verdampfen von festen (hochreinen) Elementen bei hohen Temperaturen.

Die MOVPE hat sich in den letzten Jahrzehnten zur Standardtechnik der industriellen Herstellung von $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Halbleitersystemen entwickelt. So werden heutzutage auf GaAs-basierende Laser-Strukturen [Gei98, Rie02, Bha04], GaN-LEDs [Jai00, Tad01, She02] und hoch komplexe Solarzellen auf Basis von $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Systemen mittels MOVPE auf industriellem Niveau gefertigt [Bet99, Sta08]. Dies liegt vor allem an der Vielseitigkeit der verwendeten Quellmaterialien, der Skalierbarkeit der Reaktoren, den hohen Wachstumsgeschwindigkeiten und dem damit einhergehenden hohen Durchsatz. Die Tatsache, dass auch ohne die Notwendigkeit eines Ultrahochvakuums Halbleiterstrukturen mit exzellenter Qualität abgeschieden werden können, macht die MOVPE zur präferierten Abscheidungstechnik für industrielle Anwendungen [Moo97, Zeh01].

In MOVPE-Systemen werden die Vorläufermoleküle mithilfe eines Trägergases in die Wachstumskammer transportiert. Auch in CBE-Systemen können die Vorläufer mittels Trägergas transportiert werden, was aber zu einer höheren Gaslast an der Wachstumskammer führt. Alternativ können die Vorläufer aufgrund der Druckdifferenz zwischen Gleichgewichtsdampfdruck des Vorläufers und der Wachstumskammer direkt in die Wachstumskammer „verdampft“ werden. Im hier diskutierten CBE-System werden die Vorläufermoleküle ohne Verwendung eines Trägergases transportiert.

Durch die Verwendung von metallorganischen Vorläufermaterialien muss der Wachstumsprozess des Halbleiters an einer Stelle die Zersetzung der Ausgangsmoleküle beinhalten. Für das Wachstum von A^{III}B^V-Halbleitern werden typischerweise Verbindungen wie Trimethylindium (TMIn), Trimethylgallium (TMGa) oder Triethylgallium (TEGa) als Vorläufermaterial verwendet. Diese Moleküle zersetzen sich ausschließlich auf der geheizten Substratoberfläche. Die Gruppe-V-Elemente können zum einen aus der thermischen Zersetzung von Hydriden wie Arsin oder Phospin in einer Hochtemperatur-“Cracker“-Zelle gewonnen werden. Zum anderen können aber auch metallorganische Verbindungen wie Tertiär-butylarsin (TBAs) oder Triethylantimon (TESb) verwendet werden. Diese bieten den entscheidenden Vorteil, dass sie weitaus ungiftiger sind als die Hydride. Der Cracker produziert in allen Fällen Gruppe-V-Moleküle, wie z.B. As₂, As₄, P₂, P₄ und H₂ beziehungsweise die entsprechenden organischen Reste. Die thermische Zersetzung der Quellmaterialien auf der Substratoberfläche und innerhalb der Cracker wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

Druck	≤ 10 ⁻⁷ mbar	≤ 10 ⁻⁴ mbar	10 – 1000 mbar
Massenfluss		ballistisch	laminar
Gruppe-III-Quelle	fest	gasförmig (metallorganisch)	
Gruppe-V-Quelle	fest	gasförmig (Hydride, metallorganisch)	
	MBE	CBE	MOVPE
Massenfluss-kontrolle	Temperatur (Blende)	Druck (Ventil)	Gasfluss (Ventil)
Wachstumsrate	klein	mittel	groß

Abbildung 2.1: Zusammengefasste Darstellung einiger Vor- und Nachteile der diskutierten Wachstumstechniken. Im Speziellen wurde die CBE, die MBE und die MOVPE betrachtet.

Abbildung 2.1 fasst noch einmal die Vor- und Nachteile der diskutierten Wachstumstechniken zusammen. Die CBE vereint dabei einige wesentliche Vorteile von MBE und MOVPE. Einzig die Tatsache, dass die CBE während des Wachstums ein Hochvakuum voraussetzt, stellt einen Nachteil gegenüber der MOVPE dar. An das Vakuum der CBE wird, im Vergleich zur MBE, ein deutlich geringerer Anspruch gestellt, was jedoch zu Folge hat, dass die Verunreinigung des Halbleitermaterials mit Fremdatomen aus der Umgebung wahrscheinlicher wird.

In den nun folgenden Abschnitten soll das verwendete Eigenbau-CBE-System im Detail diskutiert werden. Es wird mit dem Ultrahochvakuum-Kammersystem begonnen und im Folgenden das Gasversorgungssystem, die verwendeten Quellmoleküle und die Quellchemie diskutiert.

2.2 Experimenteller Aufbau der CBE

Um Kriterien zu definieren, nach denen das CBE-System geplant und gebaut wird, muss zuerst der CBE-Wachstumsprozess diskutiert werden. Die generelle Systemkonfiguration kann in drei Hauptbestandteile unterteilt werden: i) Die Ladeschleuse und das Lager, ii) die Wachstumskammer und iii) das Gasversorgungssystem. Abbildung 2.2 zeigt die Draufsicht des CBE-Systems, welches im Rahmen dieser Arbeit gebaut und in Betrieb genommen wurde.

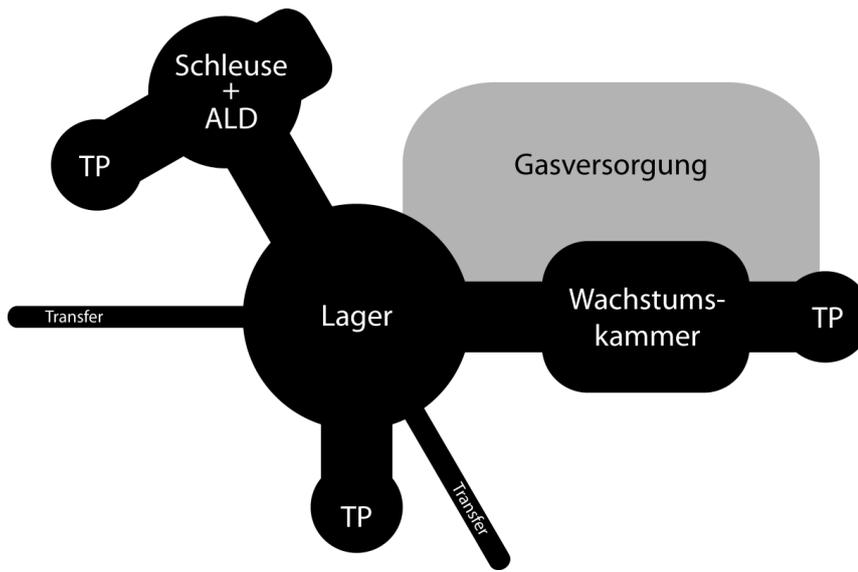


Abbildung 2.2: Schematische Draufsicht des CBE-Systems. Das System besteht aus drei Hauptbestandteilen: Dem Schleusen- und Lagerbereich, der Wachstumskammer und dem Gasversorgungssystem.

Die Grundidee der CBE ist die Reaktion von atomaren oder molekularen Teilchenstrahlen mit einer geheizten Oberfläche unter HV-Bedingungen. Das HV ist Voraussetzung für den ballistischen Teilchentransport der Vorläufermoleküle zur geheizten Substratoberfläche, da dafür gesorgt werden muss, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als der Abstand zwischen Gaseinlass und Substrat. Dieser Abstand beträgt in dem hier diskutierten System etwa 18 cm. Daraus ergibt sich ein maximaler Prozessdruck von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} mbar. Diese Anforderungen an das Vakuumniveau, kombiniert mit der kontinuierlichen Gaslast, die an der Prozesskammer anliegt, macht ein Pumpensystem mit hoher Saugleistung notwendig. Im Gegensatz dazu wäre zum Beispiel für ein MBE-System, durch die geringeren Massenflüsse im System, ggf. ein statisches Pumpensystem (wie zum Beispiel Ionengetterpumpen), aufgrund des niedrigeren Basisdrucks, vorteilhafter.

Die Teilchenstrahlen werden in den Gaseinlässen, den sogenannten „Inlets“, generiert, wobei die Inlets, je nach Quellmaterial, wahlweise auf bis zu 1000°C geheizt werden können. Ein weiterer essentieller Teil der Gasversorgung stellt die Kontrolle der absoluten Massenflüsse in die Wachstumskammer dar. Für das hier diskutierte System fiel die Wahl auf elektronische Massenflussregler.

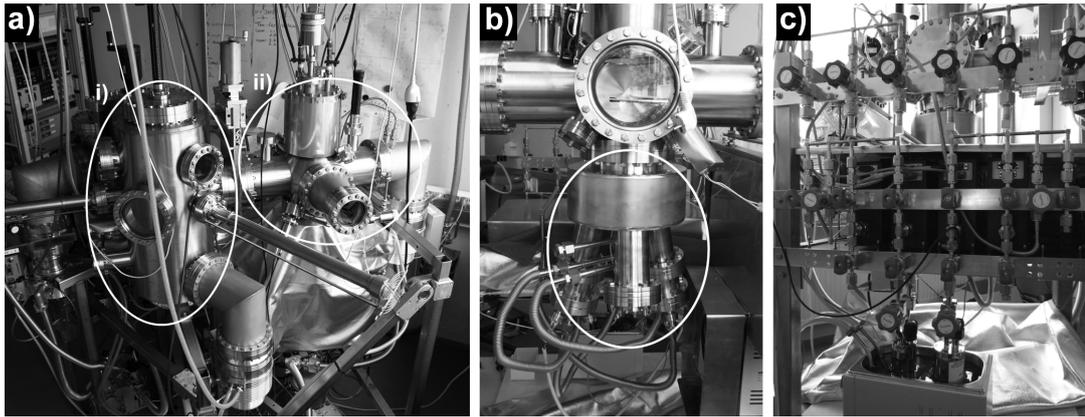


Abbildung 2.3: Fotografien des CBE-Systems. a) Zeigt i) die Lagerkammer und die ii) Prozesskammer. Das Gasversorgungssystem befindet sich direkt unter/hinter der Prozesskammer. b) Zeigt eine Detailaufnahme der Inlets und den Probenhalter innerhalb der Prozesskammer. c) Zeigt das Gasversorgungssystem und die Edelstahlbehälter mit den Vorläufermaterialien.

Im Folgenden sollen nun die einzelnen Bauteile des CBE-Systems diskutiert werden. Abbildung 2.3 zeigt Fotografien des fertig gebauten CBE-Systems, um anschaulich die einzelnen Teile des System vorzustellen. Es wird mit der Ladeschleuse begonnen.

2.2.1 Ladeschleuse

Für UHV-Systeme werden ganz besondere Anforderungen an die Sauberkeit der Vakuummkammern gestellt. Die Basisdrücke in solchen Systemen liegen typischerweise deutlich unterhalb von 10^{-9} mbar. Dies führt dazu, dass diese Systeme modular aufgebaut werden und die einzelnen Kammern durch große Schieberventile getrennt sind. Da die Anforderungen an das Vakuum in einem CBE-System deutlich geringer sind¹, kann auf ein aufwendiges Schleusen-System mit zwischengelagerten Heizkammern verzichtet werden. Eine vertikale Konfiguration des Transfer- und Lagersystems ist vorteilhaft, da die Wafer oder ein Probenhalter mit Waferstückchen in einer horizontalen, nach unten gewandten Position bewegt werden können. So können die Proben einfach von einer Lagerkassette in der Ladeschleuse in das eigentliche Lager transferiert werden. Das hier präsentierte System ist für die Verwendung von 100 mm Wafern ausgelegt. Alternativ wurden 100 mm große Probenhalter gefertigt, die Probenstückchen von ca. 10 mm×16 mm aufnehmen können. Durch die große verfügbare Fläche wurden auch Probenhalter gefertigt, die mehr als ein Probenstück aufnehmen können. Abbildung 2.4a zeigt den Blick in die Ladeschleuse und auf das dort installierte Probenmagazin. Dieses hat Platz für insgesamt drei Proben. Das Magazin ist an einem horizontalen Manipulator befestigt, über dessen Bewegung die Proben auf der Transfergabel abgelegt oder aufgenommen werden können.

Die Ladeschleuse hat ein vergleichbar kleines Volumen und wird mittels einer Kombina-

¹Die Reinheit des Systems wird durch die Reinheit der verwendeten metallorganischen Vorläufermaterialien und derer Zersetzungsprodukte bestimmt, da diese das Vakuum deutlich stärker belasten, als die hochreinen Elemente, die in MBE-Systemen eingesetzt werden.

tion aus Turbomolekularpumpe (TP) und Drehschieberpumpe evakuiert. Zum Belüften der Schleuse auf Atmosphärendruck kann die Turbopumpe mittels Schieberventil vom Kammer-System getrennt werden. Das Fluten der Kammer geschieht mit Stickstoff. Das Evakuieren der Schleuse auf einen Druck kleiner als 10^{-6} mbar dauert insgesamt ca. 60 Minuten.

2.2.2 Lager und Transfer

Abbildung 2.4b zeigt den Blick in die Lagerkammer. Gut zu erkennen ist das Probenmagazin mit Platz für insgesamt 8 Proben. Auch dieses Probenmagazin ist an einem Manipulator aufgehängt, über dessen Bewegung die einzelnen Proben auf den Transfersgabeln abgelegt oder von diesen aufgenommen werden können.

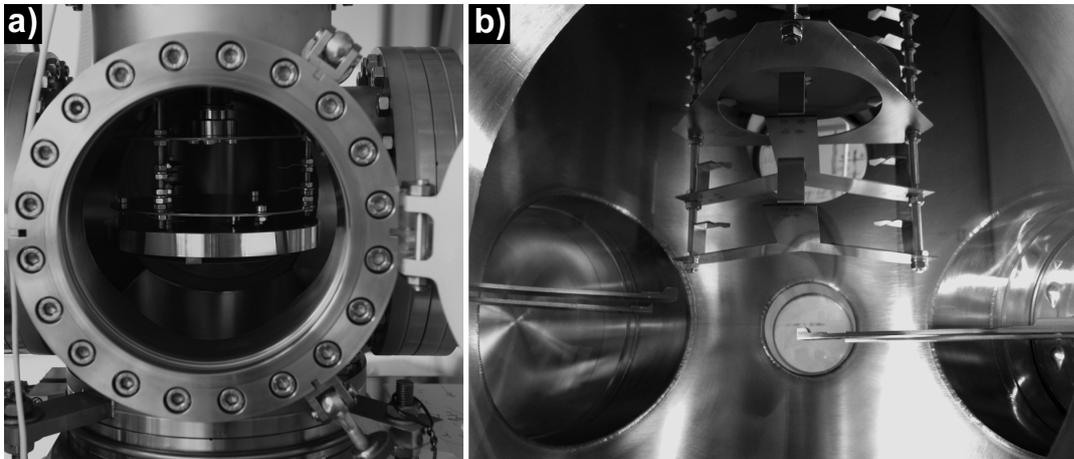


Abbildung 2.4: Die Fotografien zeigen a) einen Blick auf das Probenmagazin in der Ladeschleuse mit Platz für insgesamt drei Proben und b) einen Blick in die Lagerkammer. Dort ist Platz für insgesamt acht Proben. Auch zu erkennen sind die Transfersgabeln zur Aufnahme einzelner Proben zum Transfer aus der Ladeschleuse (links) beziehungsweise in die Prozesskammer (rechts).

Vom Lager können die Proben entweder zurück in die Ladeschleuse transferiert werden oder in die Wachstumskammer, um dort den Wachstumsprozess zu starten. Alle Einzelteile des Transfersystems (Transfersgabeln, Probenmagazin, etc.) wurden von der Feinmechanik-Werkstatt des Max-Planck-Instituts in Halle gefertigt und wurden anschließend im CBE-System verbaut. Die Lagerkammer wird von einer weiteren Turbomolekularpumpe TURBOVAC MAG600iP in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe TRIVAC D4B evakuiert, beide von der Firma Oerlikon-Leybold.

2.2.3 Wachstumskammer

In der Wachstumskammer sind der Substratheizer, ein Pyrometer zur Temperaturkontrolle, ein Probenmanipulator und die Inlets installiert. Der Substratheizer und die Einrichtungen zur Temperaturkontrolle werden in Abschnitt 2.2.4 im Detail diskutiert. Der Probenhalter ist kompatibel mit den restlichen Transfermechanismen und lässt sich vertikal

bewegen, um die Probe vom Kammermittelpunkt (der Transferachse) kurz unter den Substratheizer zu bewegen.

Die Vorläufergaseinlässe

Die Inlets für die Gruppe-III-Vorläufer sind von unten senkrecht auf das Substrat gerichtet, da davon ausgegangen wird, dass die Wachstumsrate der Halbleiterstrukturen durch die Gruppe-III-Elemente limitiert wird. Dies unterscheidet sich von MBE-Systemen, bei denen die Inlets in einem definierten Winkel um die Kammerachse verteilt sind. Durch die senkrechte Geometrie kann auf eine Rotation der Probe verzichtet werden und es wird trotzdem eine hohe Homogenität der Abscheidung auf der Probe erreicht. Wachter und Heinecke berichten sogar von verringertem Wachstum auf den Seitenfacetten der Strukturen beim selektiven Wachstum von Halbleiterstrukturen [Wac96]. Im Gegensatz dazu sind die aktiv geheizten Hochtemperatur-“Cracker“-Zellen, über die die Gruppe-V-Vorläufer in die Wachstumskammer eingelassen werden, um ca. 13° gegenüber der vertikalen Kammerachse geneigt. Das System wurde so ausgelegt, dass insgesamt drei Gruppe-III-Quellen und drei Gruppe-V-Quellen installiert werden können. Alternativ können auch Gruppe-II oder Gruppe-VI-Vorläufer als Dotierstoffquellen installiert werden.

Die Inlets der Gruppe-III-Vorläufer werden aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Vorläufer nicht aktiv geheizt, um Zersetzungsreaktionen der Vorläufermaterialien zu verhindern, bevor sie das geheizte Substrat erreichen. Dennoch darf das Rohr nicht kälter sein als die Gasleitungen, die zur Kammer führen, um die Kondensation der Vorläufer in den Rohren zu verhindern. Während eines Wachstumsprozesses beträgt die Temperatur der Inlets etwa 75°C. Diese Inlets können auch ein simples Rohr sein, das auf die Substratunterseite gerichtet ist. Um jedoch die Auftreffverteilung der Vorläufermaterialien zu verbessern, wurden spezielle Aufsätze entwickelt, die eine homogenere Teilchenstrahlverteilung erzeugen sollen. Die Aufsätze wurden aus Kupferblöcken gefertigt und werden einfach auf die Einlassrohre geklemmt. In jeden Aufsatz wurden gleichmäßig radial verteilt sechs Löcher gebohrt (Durchmesser = 3,2 mm, Länge = 14 mm), die gegenüber der Rohrachse um ca. 6° geneigt sind. Das Durchmesser-zu-Längen-Verhältnis der Bohrungen sowie der Winkel wurden so gewählt, dass die Verteilung der auftreffenden Vorläufermoleküle innerhalb eines 100 mm Wafers nur um wenige Prozent variiert (vergleiche [Ste78]).

Thermische Zersetzung der Gruppe-V-Vorläufer

Für manche Vorläufermaterialien reicht die Temperatur der geheizten Substratoberfläche nicht aus, um einen genügend hohen Zersetzungsgrad zu erreichen. Triethylantimon (TESb) gehört zu diesen Vorläufermaterialien. Es wurde berichtet, dass die oberflächenunterstützte Pyrolyse von TESb erst bei Temperaturen von etwa 400°C einsetzt [Bah08, Car09b]. Ein Zersetzungsgrad von nahezu 100% ist erst bei Temperaturen von

über 550°C erreicht [Bah08]. Da der Schmelzpunkt von InSb bei 527°C liegt, ist eine Zersetzung von TESb auf der Substratoberfläche nicht praktikabel. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Zersetzung von beiden Vorläufermaterialien (TMIn und TESb) auf der Substratoberfläche zu unerwünschten Wechselwirkungseffekten führen würde [Str89]. Aus diesen Gründen wurden insgesamt drei aktiv geheizte Hochtemperatur-“Cracker“-Zellen installiert. Die Cracker wurden betriebsfähig von der Firma Riber gekauft.

Bei den von uns verwendeten Crackern handelt es sich im Wesentlichen um ein Molybdän-Rohr, das auf einem CF63-Flansch montiert ist und durch einen Wolframglühfaden auf bis zu 1000°C geheizt werden kann. Auf der gesamten sich im Vakuum befindenden Länge ist der Cracker mit einem Tantal-Hitzeschild ausgestattet, um das Aufheizen der umliegenden Anlagenteile zu minimieren. Auf der Eingangsseite befinden sich ein Standard-VCR-Anschluss und jeweils eine Durchführung für die Stromquelle sowie ein Typ-K Thermoelement, welches mittig auf der Außenseite des Molybdän-Rohres montiert ist. Somit ist es möglich, jeden der Cracker in einen PID-Regelkreis zur Temperaturkontrolle zu integrieren.

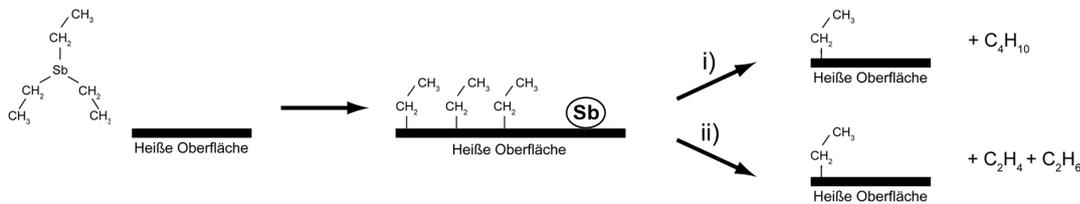


Abbildung 2.5: Mechanismus der TESb-Pyrolyse. Elementares Sb hat einen derartig hohen Dampfdruck, dass es schnell von der heißen Seitenwand des Crackers verdampft und zum Wachstum von InSb beitragen kann. Nebenprodukte der Pyrolyse sind *n*-Butan, Ethen und Ethan. Abbildung nach [Bah08].

Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Pyrolyse-Prozess von TESb innerhalb des Crackers nach [Bah08]. Es wurde gezeigt, dass die Molybdän-Oberfläche des Crackers die thermische Zersetzung von Gruppe-V-Vorläufern unterstützt [Lee86, Gar87]. Es wird davon ausgegangen, dass TESb durch den Verlust einer Ethylgruppe dissoziativ an der heißen Molybdän-Oberfläche adsorbiert. Durch den weiteren Verlust von Ethylgruppen entsteht an die Oberfläche gebundenes, elementares Sb und ebenfalls an die Oberfläche gebundene Ethylgruppen. Sehr ähnlich verhält sich TESb auf GaAs (100) Oberflächen, wie von Heitzinger *et al.* berichtet wurde [Hei95]. Zwei an die Oberfläche gebundene Ethylgruppen können entweder zu *n*-Butan rekombinieren oder durch Disproportionierung Ethan und Ethen bilden. Der Cracker wird, falls nicht anderweitig beschrieben, bei 620°C betrieben. Der Dampfdruck von elementarem Sb beträgt bei dieser Temperatur 0,3 mbar, sodass Sb von der heißen Oberfläche verdampft und als sehr reaktives Sb₂- oder Sb₄-Molekül das geheizte Substrat erreicht, auf dem es zum InSb-Wachstum beiträgt. Es wurde jedoch auch berichtet [Foo97], dass die Alkyl-Reste, die den Cracker verlassen, das Wachstum beeinflussen können, indem sie auf der Substratoberfläche zu parasitären Reaktionen führen. Diese parasitären Reaktionen nehmen mit steigender Cracker-Temperatur zu, sodass diese nicht höher als notwendig gewählt werden sollte.

Pumpsystem und Druckmessung

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Wachstumskammer sind die Einrichtungen zur Druckmessung. Es sind insgesamt zwei Drucksensoren an die Wachstumskammer angeschlossen. Dies ist zum einen ein Standarddruckmesser bestehend aus einer Kombination aus Pirani und Ionisationsdruckmesser. Dieser arbeitet in einem Druckbereich von 1000 mbar bis 5×10^{-9} mbar. Da diese Arten der Druckmessung extrem sensibel auf die Gasart reagieren, können diese Sensoren nicht zur Druckmessung genutzt werden während die Vorläufermoleküle in die Wachstumskammer eingelassen werden. Darum wurde als Erweiterung ein gasartunabhängiger, kapazitiver Drucksensor installiert. Dabei handelt es sich um ein „BARATRON“ Typ 626B der Firma MKS. Die Druckmessung basiert bei diesem Sensor auf der Auslenkung einer beweglichen Membran in Relation zu einer starren Elektrode. Ändert sich die geometrische Lage der Membran durch die Änderung des Absolutdrucks, führt dies zu einer Veränderung der messbaren Kapazität des Kondensators. Durch die Kontrolle des Absolutdrucks kann sichergestellt werden, dass der Druck gering genug ist, sodass die mittlere freie Weglänge der Vorläufermoleküle größer ist als der Abstand zwischen Inlet und Substrat.

Als letzter Punkt soll nun das Pumpsystem der Wachstumskammer diskutiert werden. Das Saugvermögen der zu verwendenden Pumpe muss groß genug sein, um die Wachstumskammer, trotz Gasballast durch die Vorläufergase und durch Reaktionen entstehende Nebenprodukte, auf etwa 10^{-5} bis 10^{-4} mbar zu evakuieren. In dem hier diskutierten CBE-System wurde eine Turbomolekularpumpe (TMP) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe genutzt, um die Wachstumskammer zu evakuieren. Der Basisdruck des Systems liegt im Ruhezustand bei etwa 8×10^{-9} mbar. Die verwendeten Pumpenmodelle sind eine TURBOVAC MAG600iP in Verbindung mit einer TRIVAC D4B, beide von der Firma Oerlikon-Leybold. Ein magnetisch gelagertes TP-Modell wurde gewählt, um eine Beschädigung der mechanischen Bauteile durch die Vorläufermoleküle zu verhindern und somit die Servicezyklen möglichst gering zu halten. Zusätzlich wurde die TP dauerhaft mit 36 sccm N_2 gespült, um die Prozessgase bereits in der TP zu verdünnen und Ablagerungen zu verhindern. Die oben genannte TP war am Ende dieser Arbeit insgesamt zwei Jahre in Betrieb, ohne dass eine Einschränkung der Funktion oder eine Verschlechterung des Vakuums beobachtet werden konnte. Die Vorpumpe (Enddruck etwa 2×10^{-2} mbar) wurde zusätzlich mit einem Ölabscheider und einem Sicherheitsventil ausgestattet. Auf der Abgasseite der Vorpumpe wurde ein Absorber der Firma Centrotherm installiert, um nicht zersetzte Prozessgase und die entstandenen Nebenprodukte zu filtern, bevor die Abgase ins Laborabgassystem geleitet werden.

2.2.4 Heizer und Temperaturmessung

Die homogene Heizung des Substrats und die exakte Temperaturkontrolle sind essentiell für kontrolliertes und vor allem reproduzierbares Wachstum. Daher ist der selbstgebaute

Substrateheizer die aufwändigste Konstruktion des CBE-Systems. Das Kernstück des Heizers ist eine Heizwendel, mit einem Durchmesser von 120 mm, aus pyrolytischem Graphit. Diese hängt, umgeben von mehreren Hitzeschilden aus Molybdän, Titan und Edelstahl (von innen nach außen), zentral in der Wachstumskammer. Betrieben wird der Heizer von einer Stromversorgung „SM 30-100-D“ der Firma Delta Elektronik, die maximal 3000 W Leistung bei 30 V liefert. Zusätzlich sind die elektrischen Durchführungen in die Wachstumskammer aktiv wassergekühlt, um die entstehende Wärme an dieser Stelle effektiv abzuführen.

Direkt über der Heizwendel, in gleichem Abstand zur Heizwendel wie das Substrat auf der anderen Seite, ist ein Typ-K-Thermoelement installiert. Mithilfe einer PID-Regelung kann der Heizer so komplett automatisch betrieben werden. Abbildung 2.6 zeigt eine Fotografie der Wachstumskammer und die Position des Heizers. Ebenfalls dargestellt ist eine schematische Zeichnung der Wachstumskammer. Deutlich zu erkennen ist die zentrale Position des Heizers über dem Substrat.

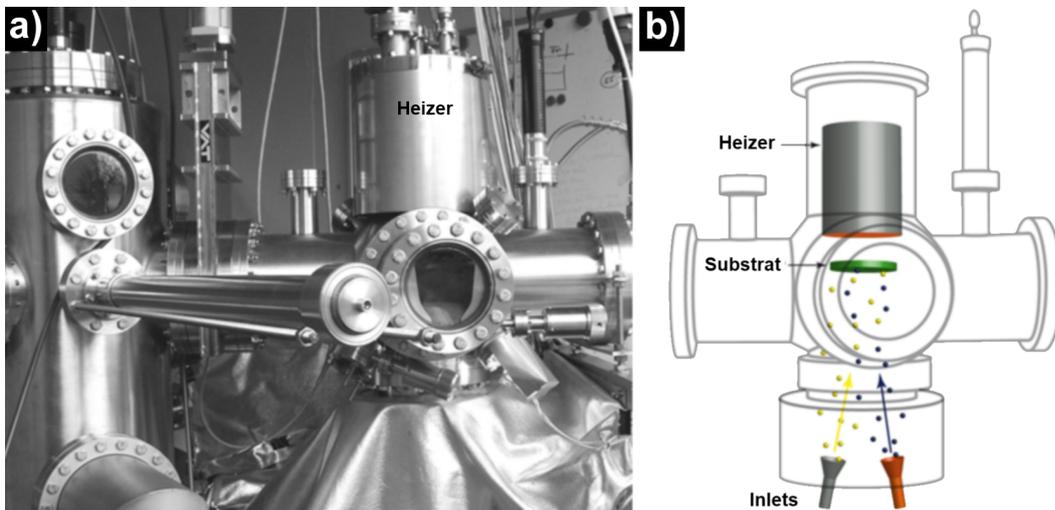


Abbildung 2.6: Fotografie (links) und eine schematische Abbildung (rechts) der Wachstumskammer. Der Heizer ist zentral über dem Substrat montiert, welches wiederum direkt über den Inlets positioniert ist. Abbildung nach [Sch10a].

Eine erste Eichung der eigentlichen Substrattemperatur wurde mithilfe eines Typ-K-Thermoelements durchgeführt, welches auf ein Stück des entsprechenden Substrates geklebt wurde, um es dann auf einem Probenträger montiert in die Wachstumskammer einzuschleusen. So konnte die angezeigte Temperatur des Heizers mit der wahren Temperatur der Probe korreliert werden. Diese Prozedur wurde für alle verwendeten Substrattypen wiederholt.

Zusätzlich wurde an eine der freien Durchführungen mit Blick auf die Unterseite des Substrates ein optisches Pyrometer installiert. Mit diesem Pyrometer ist es möglich, die Temperatur der halbleitenden Substrate kontaktlos zu messen. Wenn ein einkanalgiges Pyrometer mit einer mittleren sensitiven Wellenlänge λ_{pyro} mit Blick auf die Probe positioniert wird, ist die Intensität der IR-Strahlung, die das Pyrometer erreicht, fast ausschließ-

lich von der Emissivität und der Temperatur der Probe bestimmt. Das von uns verwendete Pyrometer ist sensitiv auf IR-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{pyro} = 1,6 \mu\text{m}$. Um die Temperatur zu bestimmen, muss also zunächst ein ungefährender Wert für die Emissivität angenommen werden. Nach Leveque *et al.* [Lev98] ergibt sich der Fehler der Temperaturmessung zu:

$$\Delta T \approx T - T_{meas} \approx \frac{\lambda_{pyro} T^2}{C} \ln \left[\frac{\epsilon_{approx}}{\epsilon_{true}} \right] \quad (2.1)$$

Mit C als Konstante (mit dem Wert $C = 1,44 \times 10^4 \mu\text{mK}$), einer wirklichen Emissivität von $\epsilon_{true} = 0,5$, einer angenommenen Emissivität von $\epsilon_{true} = 0,7$ (dies entspricht einer Änderung der Emissivität um 40%) und einer Pyrometerwellenlänge von $\lambda_{pyro} = 1,6 \mu\text{m}$ ergibt sich bei einer Temperatur $T = 800 \text{ K}$ ein Fehler von bis zu $\Delta T = 25 \text{ K}$. Die Emissivität von InSb ist in der Literatur [Lev98] mit $\epsilon_{InSb} = 0,61$ angegeben. Die so ermittelten Werte stimmen sehr gut mit den Werten überein, die in der ersten Eichung ermittelt wurden. Die Emissivität von InSb ist in erster Näherung nicht von der Temperatur abhängig (es wird eine Änderung von kleiner 1% bei einer Temperaturänderung von 300 K auf 800 K berichtet [Lev98]), sodass der zusätzliche Fehler an dieser Stelle gering ist. Da auch die Dotierung der Substrate einen Einfluss auf die Absorption und die Emissivität und somit auch auf die Temperatur der Substrate hat, wurden für Substrate mit unterschiedlicher Dotierung separate Eichungen vorgenommen.

Diese Methode der Temperaturmessung kann nur für Substrate angewandt werden, deren optische Bandlücke kleiner ist als die Wellenlänge des verwendeten Pyrometers ($E_{pyro} = 0,76 \text{ eV}$). Dies ist der Fall für InSb ($E_g = 0,17 \text{ eV}$), InAs ($E_g = 0,36 \text{ eV}$) und GaSb ($E_g = 0,7 \text{ eV}$).

Die Temperaturmessung und Kontrolle ist einer der kritischen Punkte des entwickelten CBE-Systems. Unter Berücksichtigung der Fehlerabschätzung, sowie sekundärer Effekte, wie zum Beispiel die Transparenz der Probe, wird davon ausgegangen, dass die Genauigkeit der Temperaturmessung innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 15 \text{ K}$ liegt.

2.2.5 Gasversorgung und Flussregelung

Das Gasversorgungssystem umfasst die Lagerung der flüssigen beziehungsweise festen Vorläufermaterialien, die Gasflusskontrolle, den Transport der gasförmigen Vorläufermaterialien in die Wachstumskammer und die Möglichkeit, schnell zwischen verschiedenen Vorläufern hin und her zu schalten. Das Gasversorgungssystem ist in Abbildung 2.3c gezeigt. Diese Konfiguration ist für maximal sechs verschiedene Vorläufermaterialien ausgelegt. Alle Rohrleitungen, Ventile und Verbindungen sind entweder Standardbauteile der Firma „Swagelok“ mit UHV-tauglichen VCR-Verbindungen oder VCR-kompatible Spezialanfertigungen. Die gezeigte Konfiguration lässt es zu, jeden Vorläufer zur Abscheidung von Halbleiterkristallen und/oder zur Dotierung der gezüchteten Strukturen zu verwenden.

Generell gibt es in CBE-Systemen zwei unterschiedliche Möglichkeiten die Vorläufer in die Wachstumskammer zu transportieren: Entweder werden die Vorläufer direkt in die

Kammer „verdampft“ oder mithilfe eines Trägergases, typischerweise N_2 oder H_2 , transportiert. Um die Gaslast an der Wachstumskammer möglichst gering zu halten, wurde in dem hier diskutierten System auf die Verwendung eines Trägergases verzichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Vorläufer Trimethylindium (TMIn), Triethylgallium (TEGa) und Triethylantimon (TESb) eingesetzt. Dies sind die Standardvorläufer für CBE- und MOVPE-Systeme und sind auch in großen Mengen kommerziell erhältlich. Bei diesen Molekülen handelt es sich um flüchtige Gruppe-III-Alkyle mit, im Vergleich zu den festen Elementen, hohen Dampfdrücken bei Raumtemperatur. Des Weiteren sind die Moleküle relativ temperaturstabil (unterhalb von 100°C) und weisen nur eine geringe Toxizität auf. Die Temperaturstabilität ist notwendig, damit sich die Moleküle nicht schon innerhalb des Gasversorgungssystem zersetzen. Auf der anderen Seite sollte die minimale Zersetzungstemperatur (für TMIn ca. 300°C) nicht zu hoch liegen, damit das Wachstum auch bei niedrigen Substrattemperaturen möglich ist. So erhält man eine größere Freiheit bei der Wahl der Wachstumsparameter. Bei Raumtemperatur sind alle Ausgangsmaterialien flüssig, bis auf TMIn, welches bei Raumtemperatur als poröser Feststoff vorliegt. Die Materialien werden in kleinen Edelstahlkanistern unter ihrem Gleichgewichtsdampfdruck gelagert.

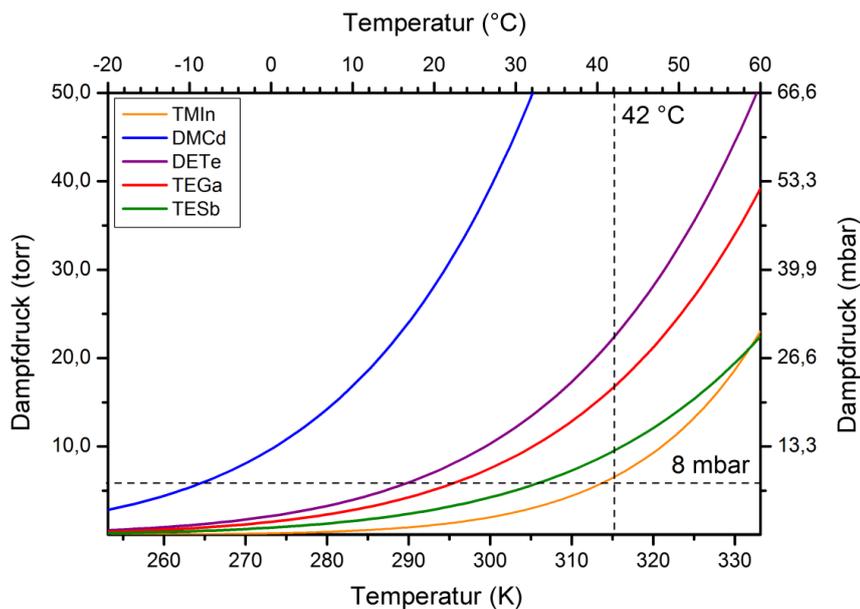


Abbildung 2.7: Gleichgewichtsdampfdrücke der verwendeten Vorläufermaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Markiert ist ein Dampfdruck von 8 mbar, der für den Betrieb der MFCs mindestens notwendig ist. Für alle Vorläufer ist dieser Dampfdruck bei 42°C erreicht. Alle Angaben nach Akzo Nobel GmbH, Deutschland.

Die Dampfdruckkurven der Quellen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Um die Temperatur der Ausgangschemikalien konstant zu halten, werden die Edelstahlkanister in einem Wasserbad gelagert. Die Temperatur des Wasserbades kann dabei zwischen 15°C und 60°C variiert werden.

Um den Massenfluss zum Substrat zu kontrollieren, wird eine spezielle Variante eines

Massenflussreglers (MFC) eingesetzt, der statt auf einer Temperaturdifferenzmessung auf einer Druckdifferenzmessung basiert. Konventionelle MFCs basieren auf der Messung einer Temperaturdifferenz, die durch den Wärmetransport entsteht, wenn ein Gas durch ein geheiztes Rohr strömt. Bei dieser Methode muss der Druck auf der Eingangsseite allerdings genügend hoch sein, typischerweise oberhalb von 100 mbar.

Zur Massenflussregelung werden sechs MFCs Typ 1150C der Firma MKS verwendet. Diese MFCs sind eine kommerzialisierte Weiterentwicklung der klassischen druck-basierten Massenflussreglern in den ersten diskutierten CBE-Systemen [Foo97]. Die Massenflussregelung basiert auf der Quelldruckkontrolle mithilfe eines hoch-sensitiven Drucksensors vor einer definierten Verengung innerhalb der Leitung zur Wachstumskammer. Die erste Annahme ist, dass der Fluss durch die Verengung linear von dem Druck in der Leitung, die zu der Verengung führt, abhängt.

$$Q = C_1 (p_{up} - p_{down}) \quad (2.2)$$

In der Tat ist der Fluss Q durch die Verengung in guter Näherung durch das Produkt aus Durchlässigkeit der Verengung C_1 und dem Druckabfall $p_{up} - p_{down}$ innerhalb der Verengung gegeben. Hierbei ist p_{up} der Druck in der Leitung, der zu der Verengung führt und p_{down} der Druck hinter der Verengung. Ist der Fluss durch die Verengung laminar, ist auch die Durchlässigkeit der Verengung C_1 druckabhängig, was zu einer quadratischen Abhängigkeit des Flusses Q vom Druck führt. Für eine Verengung mit kleinem Durchmesser (im Vergleich zum Durchmesser des Rohres) und einem sehr niedrigen Druck hinter der Verengung, in diesem Fall Hochvakuum, kommt es statt viskosem zu ballistischem Teilchentransport durch die Verengung. Für diesen Fall wird die Durchlässigkeit der Verengung unabhängig vom Druck. Der Massenfluss durch die Verengung hängt dann nur noch vom Druck in der Leitung ab, die zur Verengung führt [Pan85, Car93].

Der interne Aufbau eines MFCs, der auf Druckmessungen basiert, besteht also aus einem elektrisch steuerbaren Ventil zur Druckregulierung, einem Drucksensor und einer definierten Verengung in der Leitung. Schematisch ist dies in Abbildung 2.8 dargestellt. Der große Vorteil dieser kommerziell erhältlichen MFCs ist die sehr einfache Installation und Inbetriebnahme sowie die komfortable Bedienung der Steuergeräte. Um die MFCs benutzen zu können, wird jedoch ein minimaler Eingangsdruck (Quelldampfdruck) vorausgesetzt. Für die hier verwendeten Modelle, mit einem regelbaren Bereich von 0,05 bis 3 sccm, ist ein Wert mit 8 mbar spezifiziert. Um für alle Quellen diesen Dampfdruck zu erreichen, müssen die Edelstahlbehälter mithilfe eines Wasserbades auf mindestens 42°C erhitzt werden.

Dies zieht jedoch einige gravierende Probleme nach sich. Um die Kondensation der Quellgase in den Leitungen und den MFCs zu verhindern, muss ein positiver Temperaturgradient von den Edelstahlbehältern bis zur Prozesskammer realisiert werden. Da das separate Heizen jeder einzelnen Rohrleitung zu aufwändig gewesen wäre, wurde das gesamte Gasversorgungssystem in feuerfestem Stoff verpackt und während eines Prozesses mithilfe

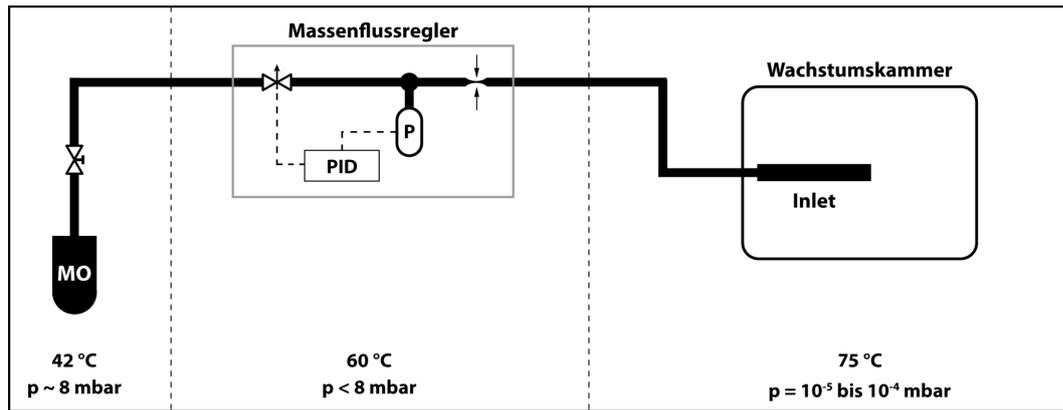


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Gasleitung vom Edelstahlbehälter mit dem Vorläufer bis zur Wachstumskammer. Ebenfalls dargestellt ist die schematische Funktionsweise eines MFCs, der auf der Druckmessung innerhalb der Gasleitung basiert.

eines ausreichend dimensionierten Heizlüfters auf eine Temperatur zwischen 55 °C und 75 °C abhängig vom Abstand zum Heizlüfter erhitzt. Auch die MFCs besitzen eine eingebaute Heizung, mit deren Hilfe die MFCs dauerhaft auf ca. 60 °C geheizt werden können.

2.3 Charakterisierungsmethoden

Um die Morphologie und Eigenschaften der gezüchteten Strukturen zu verstehen, müssen die Proben mit unterschiedlichen Methoden auf ihre strukturellen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden. In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Charakterisierungsmethoden kurz diskutiert werden. Es wird darauf verzichtet, jede Methode im Detail zu behandeln; es soll vielmehr die Aufgabe jeder Methode im Kontext dieser Arbeit dargestellt werden.

Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) gibt erste Aufschlüsse über die Morphologie der gezüchteten Strukturen. Durch das Abrastern der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl und dem Auslösen von Sekundärelektronen nahe der Oberfläche entsteht eine topografische Abbildung der Probe. Eine Besonderheit des SEM ist die, im Vergleich zu anderen Mikroskopen, wie zum Beispiel dem Lichtmikroskop, besonders hohe Schärfentiefe. Weiterhin arbeitet das SEM zerstörungsfrei und setzt keine aufwändige Probenpräparation voraus. Die Aufnahmen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Jeol JSM 66701F, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode und einem “in-plane” Sekundärelektronendetektor, aufgenommen. Falls nicht anders angegeben, sind die Proben um 60° geneigt, um neben dem Durchmesser auch die Länge der gezüchteten Nanodrähte zu bestimmen. Ausführliche theoretische Grundlagen in Bezug auf die Charakterisierung von Halbleiterstrukturen mittels SEM liefern Holt *et al.* [Hol89].

Weiterführende strukturelle Charakterisierungen wurden an mehreren Transmissions-elektronenmikroskopen (TEM) durchgeführt. Im Gegensatz zum SEM wird die zu untersuchende Probe im TEM von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Dies setzt eine aufwendige Probenpräparation voraus, bei der die Probe auf wenige hundert Nanometer abgedünnt wird, damit sie für den Elektronenstrahl transparent wird. Alternativ können die Nanodrähte auch auf ein Kupfernetz transferiert werden, was aber dazu führt, dass die Orientierung der Drähte zum Elektronenstrahl variieren kann. Die Arbeiten fanden an einem Jeol JEM 4010, einem Phillips CM20FEG und einem FEI TITAN200 statt. Die Besonderheit des TITANs ist die Möglichkeit, lateral hoch-aufgelöste EDX-Untersuchungen durchzuführen, um neben der Struktur auch die chemische Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Theoretische Details zum TEM liefern Williams *et al.* [Wil09].

Die TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gestalteten sich insgesamt als schwierig, da InSb aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes sehr schnell vom Elektronenstrahl des TEM beschädigt wird. So wurden teilweise ganze InSb-Nanodrähte innerhalb von Sekunden aufgeschmolzen. Ein weiteres Hindernis stellte die konventionelle TEM-Probenpräparation dar, da InSb ein sehr weiches und brüchiges Material ist und die Nanodrahtstrukturen beim Abdünnen mithilfe eines Ionenstrahls leicht zerstört werden können.

Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Phasenanalyse von Mineralien, Metallen und Einkristallschichtsystemen (theoretische Details liefern Dinnebier *et al.* [Din08]). Durch asymmetrische Messungen können auch Orientierungsbeziehungen zwischen zwei kristallinen Phasen bestimmt werden. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Phillips Analytical Materials Research Diffractometer durchgeführt. Gearbeitet wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 50 kV und einem Kathodenstrom von 40 mA. Einer der größten Vorteile der Röntgendiffraktometrie ist es, dass die Probe ohne jegliche Vorbehandlung oder Präparation vermessen werden kann, und die Methode zudem zerstörungsfrei arbeitet.

Elektrische Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung der Nanodrähte wurden zwei unterschiedliche Aufbauten verwendet. Der eine befindet sich am MPI für Mikrostrukturphysik und wurde von Dr. Johannes de Boor betreut. Mit diesem Aufbau wurden die Messungen an den geordneten Nanodrahtfeldern durchgeführt. Das Messsystem befindet sich in einem Zweikammersystem, welches auf 10^{-5} mbar evakuiert und mithilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann. Die Temperaturregelung („Lakeshore 332“) arbeitet auf $\pm 0,01$ K exakt. Zur elektrischen Charakterisierung wurden ein Nanovoltmeter („Keithley 2182“), eine Stromquelle („Keithley 6221 AC/DC“) und ein digitales Multimeter („Keithley 3706“) verwendet.

Ein zweiter experimenteller Aufbau zur Charakterisierung von einzelnen Nanodrähten befindet sich in der MLU Halle-Wittenberg und wird von Bastian Büttner betreut. Die elektrische Charakterisierung wurde an einem selbst aufgebauten Spitzenmessplatz durchgeführt. Damit sind 4-Punkt Messungen möglich, die Fehler durch Kontaktwiderstände ausschließen. Basis des Messplatzes ist ein PC, der mit einer Spannungskarte „Adlink 6208V“ und einer GPIB-Karte zur Kommunikation mit dem Nanovolt-/Microohmmeter „Agilent 34420A“ ausgerüstet ist. Die Messungen werden über ein selbstgeschriebenes LabVIEW Programm gesteuert.

3 Wachstumsuntersuchungen

Die Zeit der intensiven Untersuchungen zum Wachstum von $A^{III}B^V$ -Nanodrähten und deren potentiellen Anwendungen begann maßgeblich Anfang der 1990er Jahre (siehe Übersichtsartikel von Joyce *et al.* [Joy11] und den Zitaten darin). Seitdem stieg die Anzahl der Veröffentlichungen bis heute stetig [Rou96b, Bjo02, Gud02, Dua03b, Per04a, The06]. Aber erst im Jahr 2001 gab es die ersten Veröffentlichungen zum Wachstum von $A^{III}B^V$ -Nanodrähten mittels CBE. Diese Untersuchungen wurden fast ausschließlich an der Universität Lund (Schweden) durchgeführt [Ohl01, Ohl02, Per04b, Per07]. Die dort durchgeführten Arbeiten konzentrieren sich jedoch auf die Untersuchung von arsen- und phosphorhaltigen $A^{III}B^V$ -Nanodrähten.

Trotz einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse und Veröffentlichungen ist eine abschließende vollständige Beschreibung der grundlegenden Prozesse beim Nanodrahtwachstum bis heute Gegenstand laufender Untersuchungen. Dies liegt zum einen an der Schwierigkeit, das Wachstum direkt *in-situ* zu untersuchen, zum anderen an der Fülle von Parametern, die das Wachstum beeinflussen.

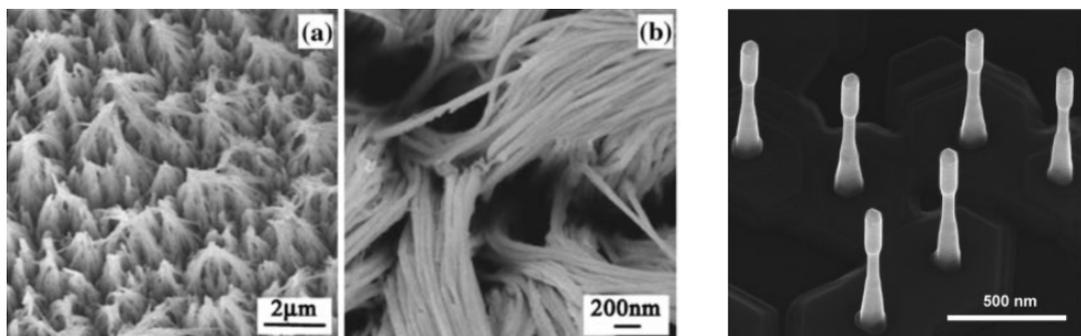


Abbildung 3.1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum InSb-Nanodrahtwachstum. Gezeigt sind Nanodrähte, die mithilfe elektrochemischer Methoden (links) und mittels MOVPE (rechts) hergestellt wurden. [Ful04, Car08].

Zum jetzigen Zeitpunkt existiert nur sehr wenige Veröffentlichungen zum Wachstum von InSb-Nanodrähten [Ful04, Zha05, Seo07, Car08, Car09b, Erc09]. Aufgrund der interessanten Eigenschaften von InSb, beschäftigen sich immer mehr Gruppen mit der kontrollierbaren und reproduzierbaren Synthese dieses Materials. Abbildung 3.1a und b zeigt InSb-Nanodrähte, die mithilfe elektrochemischer Methoden abgeschieden wurden. Mittels MOVPE wurde InSb in Form von Heterostruktur-Segmenten auf InAs-Nanodrahtstämmen präsentiert [Car08, Car09b] (siehe Abbildung 3.1c).

Folglich liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit und dieses Kapitels im Speziellen auf der Untersuchung und der Optimierung des Wachstums von InSb-Nanodrähten mittels CBE. Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei der Beziehung von Struktur und Morphologie der Nanodrähte zu den verschiedenen Wachstumsparametern. Spezielle Aufmerksamkeit gilt unter anderem der Wachstumstemperatur, den absoluten Massenflüssen der Vorläufermaterialien und dem Massenflussverhältnis der verschiedenen Vorläufer.

In dem nun folgenden Abschnitt werden weiterhin die Wachstumsmechanismen von Nanodrähten ganz allgemein erläutert. Hierzu zählt zum einen der sogenannte „VLS-Mechanismus“ sowie die einzelnen Teilschritte des Wachstumsprozesses (Abschnitt 3.1). Zum andern werden die Besonderheiten von A^{III}-Sb-Verbindungen geschildert (Abschnitt 3.2) und abschließend eine Modellvorstellung des InSb-Nanodrahtwachstums unter CBE-Bedingungen postuliert.

Es wird im Folgenden dargelegt, dass sich InSb-Nanodrahtwachstum per CBE durch zwei unterschiedliche Mechanismen vollziehen kann. Für ein besseres Verständnis der Mechanismen und vor allem der Einflüsse diverser Parameter auf das Wachstum werden die Mechanismen bereits vor der Diskussion der experimentellen Ergebnisse diskutiert (Abschnitt 3.3). Im weiteren Verlauf soll der Einfluss verschiedener Parameter auf das Nanodrahtwachstums anhand dieser Modellvorstellung erläutert werden.

Darauf folgend werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsexperimente und deren Ergebnisse wissenschaftlich analysiert. Die Einflüsse der verschiedenen Parameter, wie zum Beispiel Wachstumstemperatur, Massenflüsse und Substratmaterialien werden erörtert (Abschnitte 3.5 bis 3.8). Ebenso wird die Realstruktur der gezüchteten Nanodrähte diskutiert. Aus den gesammelten Erkenntnissen wurde ein Modell zur quantitativen Beschreibung des InSb-Nanodrahtwachstums entwickelt, das direkt im Anschluss an die experimentellen Ergebnisse diskutiert wird (Abschnitt 3.9).

Weiterhin wird das Wachstum von geordneten InSb-Nanodrahtstrukturen (Abschnitt 3.10), sowie das Wachstum von InSb-GaSb-Heterostrukturen erörtert (Abschnitt 3.11). Abschließend werden die diskutierten Ergebnisse zum InSb-Nanodrahtwachstum zusammengefasst (Abschnitt 3.12).

3.1 Nanodrahtwachstum unter CBE-Bedingungen

Bevor das InSb-Nanodrahtwachstum im Speziellen diskutiert werden kann, sollen die grundlegenden Prozesse des Nanodrahtwachstums unter verschiedenen experimentellen Bedingungen diskutiert werden. Begonnen wird mit der Diskussion des sogenannten VLS-Mechanismus, um anschließend das InSb-Nanodrahtwachstum unter CBE-Bedingungen zu erörtern.

Der VLS-Mechanismus

Häufig werden Nanodrähte mithilfe des sogenannten VLS-Mechanismus gezüchtet. Die Abkürzung „VLS“ steht in diesem Zusammenhang für „Vapor-Liquid-Solid“, also „Gas-Flüssigkeit-Feststoff“. Dieser Mechanismus wurde 1964 von Wagner und Ellis postuliert [Wag64], um sogenanntes „Whisker“-Wachstum zu erklären. Bei den Whiskern handelte es sich um nadelförmige Siliziumkristalle, die meist Durchmesser von mehreren Mikrometern aufwiesen. Weiterführende Untersuchungen zum VLS-Mechanismus wurden unter anderem in den 1970er Jahren von Givargizov *et al.* [Giv71, Giv73, Giv75] durchgeführt. Im Jahr 1981 stellte Maas [Maa81] *in-situ* Untersuchungen an GaP-Nanodrähten vor. Darauf folgten in den 1990ern Veröffentlichungen von Hiruma *et al.* [Hir93, Hir95] zu Untersuchungen an GaAs- und InAs-Drähten mit Durchmessern in der Größenordnung von einigen zehn Nanometern.

Seither befassen sich viele Gruppen weltweit mit der Herstellung und Charakterisierung von Nanodrähten, meist unter der Verwendung des VLS-Mechanismus. Das VLS-Wachstum wurde mittlerweile für eine Vielzahl von Materialsystemen demonstriert, darunter Si, Ge und die meisten der $A^{III}B^V$ - und $A^{II}B^{VI}$ -Halbleiter.

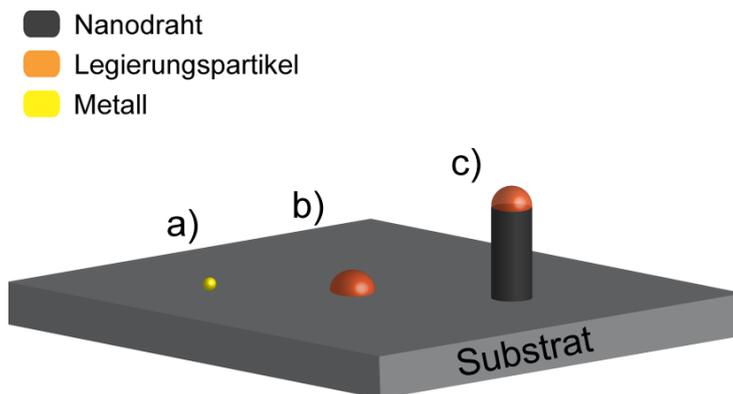


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des VLS-Mechanismus. Aus einem Metallpartikel (a) entsteht durch Reaktion mit dem Substrat oder den Vorläufern aus der Gasphase ein Legierungspartikel (b). Unter dem Partikel kommt es dann zur Kristallisation des Nanodrahtes (c).

Der VLS-Mechanismus basiert auf der Erzeugung einer flüssig-fest Phasengrenze in einer auf Gasphasenabscheidung basierenden Wachstumstechnik. Schematisch ist dies in Abbildung 3.2 dargestellt. Für diesen Zweck werden flüssige, zumeist Goldhaltige, Legierungstropfen verwendet. Das Au reagiert beim Heizen auf Wachstumstemperatur mit dem Substrat und bildet so ein flüssiges Legierungspartikel. Alternativ kann die Reaktion mit den Vorläufermolekülen aus der Gasphase dazu dienen, ein ähnliches Partikel zu formen. Beide Wechselwirkungen können in erster Näherung mithilfe der entsprechenden Phasendiagramme beschrieben werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Phasendiagramme sind in Anhang A dargestellt.

Damit ein flüssiges Legierungspartikel entsteht, ist es also notwendig, dass das Phasendiagramm

gramm von Metall und Halbleiter und/oder Quellmaterial ein Eutektikum aufweist. Des Weiteren muss eine Wachstumstemperatur oberhalb dieses Eutektikums gewählt werden. Werden die Quellmaterialien in die Gasphase eingelassen, und ist deren Partialdruck in der Gasphase ausreichend hoch, kommt es zur Übersättigung des Legierungstropfens. Da der übersättigte Tropfen den Gleichgewichtszustand anstrebt, kommt es zur Kristallisation des festen Halbleitermaterials. Die Kristallisation findet bevorzugt an der flüssig-fest Phasengrenze unter dem Partikel statt. Da das Kristallwachstum nur unmittelbar unter dem Partikel stattfindet, entspricht der Durchmesser des Drahtes idealerweise dem Durchmesser des Metallpartikels. Während des Wachstums bleibt das Partikel stets auf dem Nanodraht und das Metall wird (idealerweise) nicht in den Draht eingebaut.

Es gibt verschiedene Methoden diese Metallpartikel auf dem Substrat zu erzeugen. Zu den üblichen Methoden zählt das Aufdampfen einer dünnen Metallschicht (typischerweise wenige Nanometer dick), die durch das Heizen auf die Wachstumstemperatur und die daraus resultierende Ostwaldreifung "aufreißt" und Metallpartikel mit variierenden Durchmessern bildet. Alternativ können metallische Partikel aus einer wässrigen Suspension oder direkt aus der Gasphase [Mes09b, Mes09a] auf das Substrat aufgebracht werden.

Weiterhin existieren Variationen des VLS-Mechanismus. Es kommt ebenfalls zum Nanodrahtwachstum, wenn das Partikel fest ist. Dieser dann VSS ("Vapor-Solid-Solid") genannte Mechanismus ist für das Si-Ge-Materialsystem nachgewiesen worden [Wen09]. Für $A^{III}B^V$ -Nanodrähte wird die Existenz eines VSS-Mechanismus ebenfalls vorgeschlagen und ausgiebig diskutiert [Per04b, Dic05]. Weiterführend wurde für das $A^{III}B^V$ -Nanodrahtwachstum auch eine Kombination aus VLS- und VSS-Mechanismus vorgeschlagen [Bau10].

Ein weiterer Sonderfall stellt das sogenannte "selbst-initiierte" Wachstum dar. Dabei besteht das Initiatorpartikel aus dem Gruppe-III-Element des zu züchtenden $A^{III}B^V$ -Halbleiters. So kann zum Beispiel ein In-Tropfen InAs- und ein Ga-Tropfen GaAs-Nanodrahtwachstum initiieren und vorantreiben [Col08].

Modellvorstellung des Nanodrahtwachstums

Der Wachstumsprozess von Nanodrähten mit seinen Teilschritten ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Folgenden sollen die einzelnen Teilprozesse (in Abbildung 3.3 mit i) bis v) bezeichnet) diskutiert werden:

i) Adsorption der Vorläufermoleküle Gruppe-III-Vorläufermoleküle - in diesem Fall $TMIn$ - die auf das geheizte Substrat treffen, physisorbieren in einem ersten Schritt auf der Substratoberfläche, da keine freien Elektronen für eine chemische Bindung zur Verfügung stehen. Die Physisorption ist in der Regel ein reversibler Prozess und somit kann ein $TMIn$ -Molekül mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder desorbieren, bevor es sich zersetzt hat. Bleibt das $TMIn$ jedoch auf der Substratoberfläche, kann es weitere Methylgruppen

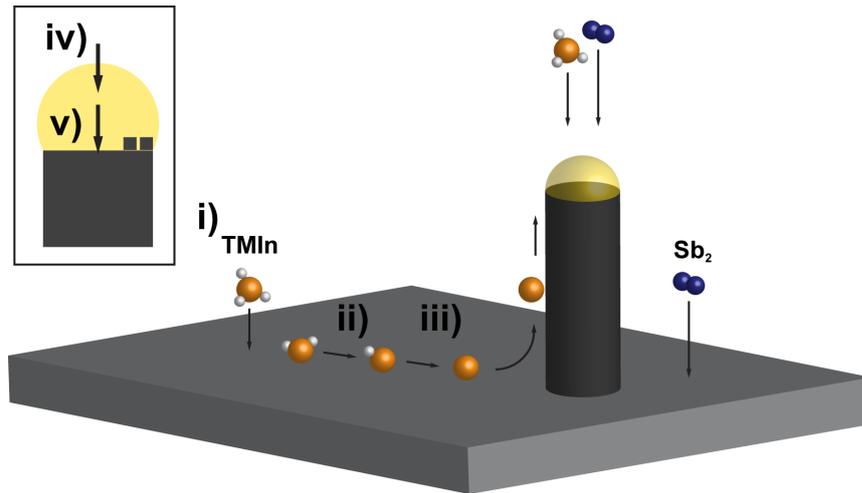


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des InSb-Nanodrahtwachstums. TMIn adsorbiert auf der Substratoberfläche (i) und bewegt sich mittels Diffusion auf der Substratoberfläche (ii), parallel kommt es zur thermischen Zersetzung der Vorläufer (iii). Das Material muss weiterhin durch den Legierungstropfen diffundieren (iv), bevor es in den Festkörper eingebaut werden kann (v).

abspalten (ii) und auf der Oberfläche diffundieren (iii), bevor es zum Nanodrahtwachstum beiträgt (iv und v) oder desorbiert.

ii) Pyrolyse der Gruppe-III-Vorläufer Da es sich bei dem hier verwendeten Wachstumssystem um einen „cold-wall“-Reaktor handelt und die Temperatur der Leitung und des Gruppe-III-Einlassrohrs unter der minimalen Zersetzungstemperatur von TMIn liegt, findet die Pyrolyse der Gruppe-III-Vorläufer fast ausschließlich auf der geheizten Substratoberfläche statt. Abbildung 3.4 stellt diesen Prozess schematisch dar. Die Abspaltung der Methylgruppen findet dabei schrittweise statt. Die Zwischenprodukte sind Dimethylindium (DMIn) und Monomethylindium (MMIn) [McC91, Bah08].

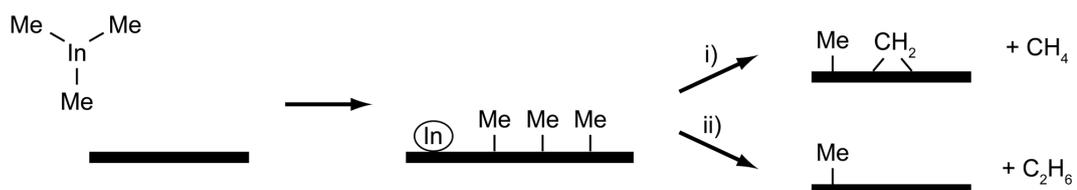


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der thermischen Zersetzungsreaktion von TMIn auf der geheizten Substratoberfläche. Produkte sind elementares Indium sowie CH₄ beziehungsweise C₂H₆. Me – Methylgruppe.

Die TMIn-Moleküle adsorbieren durch die Abspaltung einer Methylgruppe auf der Substratoberfläche. Im Gegensatz zur Physisorption ist dies in der Regel kein reversibler Prozess. Durch die thermische Energie die den Zwischenprodukten von dem geheizten Substrat zugeführt wird, spalten sich schrittweise auch die beiden verbleibenden Methylgruppen vom In-Atom ab, bis elementares In auf der Substratoberfläche vorliegt. Die Pyrolyse ist ein thermisch aktivierter Prozess, der das Nanodrahtwachstum kinetisch limitiert.

Nach Bahlawane *et al.* [Bah08] kann davon ausgegangen werden, dass die thermische Zersetzung von TMI_n oberhalb von 400°C abgeschlossen ist und hauptsächlich elementares Indium auf der Substratoberfläche vorliegt. Indium kann nun auf der Substratoberfläche diffundieren und zum Kristallwachstum beitragen oder desorbieren. Zur Desorption von elementarem Indium auf Si(111) berichten [Bu92], dass diese bei Temperaturen von etwa 500°C einsetzt. Die Desorption der Zwischenprodukte DMI_n und MMI_n sollte aufgrund der höheren Dampfdrücke bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzen.

Die Zahl der pyrolysierten Vorläufermoleküle $\frac{d[N]}{dt}$ auf der Oberfläche kann mit

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{pyro} \Lambda s \quad (3.1)$$

beschrieben werden [Str89]. Dabei ist $k_{pyro} \propto e^{-\frac{E_{pyro}}{k_B T}}$ die Reaktionskonstante der heterogenen Pyrolyse auf der Substratoberfläche, Λ beschreibt die Konzentration der Vorläufermoleküle auf der Substratoberfläche und ist proportional zum Partialdruck des entsprechenden Vorläufermoleküls in der Wachstumskammer. Der Wert s beschreibt die Dichte der freien Oberflächenpositionen auf der Substratoberfläche, an die sich ein Vorläufermolekül binden kann, um zu pyrolysieren.

Die heterogene Pyrolyse auf der Substratoberfläche setzt somit voraus, dass das Molekül an einer freien Oberflächenposition adsorbiert ist. Diese Annahme suggeriert, dass die Zersetzung der Vorläufermoleküle stark von der Anzahl der freien Bindungen auf der Substratoberfläche abhängt, die sich wiederum mit einer möglichen Oberflächenrekonstruktion des Substrates stark ändern kann.

iii) Diffusion auf der Substratoberfläche In CBE-Systemen erreichen die Monomere, beziehungsweise die metallorganischen Vorläufermoleküle, das geheizte Substrat in Form eines Molekularstrahls. Somit ist der erste Schritt des Wachstumsprozesses die Adsorption der Vorläufermoleküle auf der Substratoberfläche. Die nun folgenden Betrachtungen basieren auf [Mar03]. Das Verhältnis aus ankommendem Material und auf der Substratoberfläche verweilendem Material wird durch den Haftkoeffizienten beschrieben. Dieser hängt sowohl von Art und Eigenschaften des ankommenden Materials als auch von der Art der Substratoberfläche ab. Ist das Molekül auf der Oberfläche adsorbiert, kann es diffundieren, bis es entweder desorbiert oder in den kristallinen Festkörper eingebaut wird. Wie einfach sich ein Monomer auf der Substratoberfläche bewegen kann, beschreibt der Diffusionskoeffizient

$$D = a^2 \nu_{hop} = a^2 \nu_{lat} e^{-\frac{E_{diff}}{kT}}. \quad (3.2)$$

Dabei ist kT die thermische Energie, ν_{hop} die Frequenz, mit der sich ein Monomer von einer Oberflächenposition zur nächsten bewegt und a die Entfernung zwischen Nachbarpositionen. ν_{lat} ist die Frequenz der lateralen Vibration der Atome in der Kristallstruktur

des Substrates [Mar03] und E_{diff} beschreibt die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses auf der Substratoberfläche. Die Beziehung zwischen der Verweilzeit eines Monomers auf der Substratoberfläche τ und der durchschnittlichen Distanz λ_i , die ein Monomer auf der Substratoberfläche zurücklegt wird durch den Diffusionskoeffizienten D beschrieben:

$$\lambda_i^2 = D\tau. \quad (3.3)$$

Die Verweilzeit τ ist entweder durch die Desorption τ_{des} oder durch den Einbau in den Festkörper τ_{inc} limitiert. Wird eine konstante Monomerkonzentration angenommen und keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monomeren, ist der Diffusionsprozess völlig zufällig und jeder Schritt unabhängig vom vorherigen. Unter Annahme dieser Rahmenbedingungen ergibt sich

$$\lambda_i = ae^{\frac{(E_{des}-E_{diff})}{2kT}}. \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 beschreibt auf sehr einfache Weise, wie die Diffusion eines Monomers von dem Abstand zweier Oberflächenpositionen a abhängt. Da angenommen werden kann, dass λ_i größer gleich a , muss E_{des} größer sein als E_{diff} . Daraus ergibt sich die Aussage, dass die Diffusionslänge mit steigender Temperatur abnimmt, da die Diffusionslänge durch die Desorption limitiert ist. Bei niedrigen Temperaturen, wenn die Desorption vernachlässigt werden kann, wird die durchschnittliche Verweilzeit τ eines Monomers auf der Substratoberfläche durch den Einbau in den kristallinen Festkörper (z.B. durch zusätzliches Schichtwachstum) und nicht mehr durch die Desorption limitiert.

Teilchentransport durch den Legierungstropfen (iv) und Einbau in den kristallinen Festkörper (v) Die Kristallisation des Halbleitermaterials findet statt, solange die Vorläuferkonzentration im Tropfen größer ist als die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration bei der entsprechenden Temperatur. Diese Gleichgewichtskonzentration kann aus dem entsprechenden Phasendiagramm abgelesen werden. Das Wachstum kann also über die chemische Potentialdifferenz der Vorläufer zwischen der Gasphase, des Legierungstropfens und des kristallinen Drahtes thermodynamisch beschrieben werden. Solange die Gasphase ein höheres chemisches Potential als der Legierungstropfen besitzt, lösen sich die Vorläufer im Legierungstropfen. Dies wiederum führt zu einem höheren chemischen Potential des Tropfens in Relation zum kristallinen Draht, was durch die Kristallisation an der flüssig-fest-Phasengrenze ausgeglichen wird. Das gesamte System versucht also, den Gleichgewichtszustand zu erreichen, indem Teilchen von der Phase mit den höchsten chemischen Potential zu der Phase mit dem geringsten chemischen Potential transportiert werden.

Da unter CBE-Bedingungen die Vorläufer den Legierungstropfen fast ausschließlich über einen Diffusionsprozess auf der Oberfläche erreichen und nicht über die Gasphase, ist im Fall der CBE der Konzentrationsunterschied zwischen Substratoberfläche und Legierungstropfen die antreibende Kraft, die letztendlich zur Diffusion der Vorläufer führt.

Der Teilchentransport durch den Tropfen hängt im Wesentlichen von dem Aggregatzustand, der Struktur und der Zusammensetzung des Tropfens ab. So erreichen die Vorläufer die Wachstumsfront mittels Diffusion durch eine Flüssigkeit (VLS) oder einen Festkörper (VSS). Je nach Geschwindigkeit dieses Diffusionsprozesses kann dieser Schritt die Wachstumsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflussen [Bau09].

In den letzten Jahren gab es massive Anstrengungen, den eigentlichen Kristallisationsprozess beim VLS-Wachstum und dessen Einfluss auf Morphologie, Struktur und Eigenschaften der Nanodrähte besser zu verstehen [Har05, Gla07, Sch08, Wac09, Alg11]. Eine übliche Vorstellung ist die Annahme, dass der Nanodraht Monolage für Monolage wächst, wobei eine neue Monolage des Halbleitermaterials an der Dreiphasengrenze des Systems nukleiert. Aufgrund der experimentellen Unzugänglichkeit, ist eine abschließende Beschreibung der Prozesse im Tropfen Gegenstand aktueller Forschung.

Geschwindigkeitsbestimmender Teilprozess

Beim Nanodrahtwachstum unter CBE-Bedingungen handelt es sich also um einen Wachstumsprozess, der durch verschiedene Teilprozesse limitiert werden kann. So nimmt die Wachstumsrate im ersten Moment mit steigender Temperatur zu, da die kinetisch limitierte Pyrolyse der Vorläufer verstärkt wird. Ist die Temperatur jedoch hoch genug, um die Zersetzungsrate der Vorläufer auf 100% zu erhöhen, wird das Wachstum durch den Massentransport zum Tropfen beziehungsweise durch den Tropfen oder durch den Kristallisationsprozess im Tropfen limitiert. Wird die Wachstumstemperatur weiter erhöht, kann das Wachstum auch durch die Desorption der Vorläufermoleküle limitiert werden und die Wachstumsrate nimmt mit steigender Temperatur wieder ab.

Da all diese Teilprozesse (Pyrolyse, Diffusion, Massentransport, Kristallisation, Desorption) auf unterschiedliche Art von der Temperatur abhängen und prinzipiell parallel stattfinden, ist es sehr schwierig, einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu bestimmen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass sekundäre Effekte, wie zum Beispiel die Oberflächenrekonstruktion des Substrates, die wiederum vom Gruppe-V-Partialdruck abhängig ist (vergleiche Abschnitt 3.7.2), einzelne Teilprozesse zum Teil stark beeinflussen.

Parasitäres Schichtwachstum

Werden die Wachstumsparameter nicht optimal gewählt, kann durch eine größere Potentialdifferenz zwischen Gasphase (beziehungsweise der Vorläuferkonzentration auf der Substratoberfläche) und einer planaren kristallinen Schicht das Schichtwachstum dem Nanodrahtwachstum vorgezogen werden.

Unter MOVPE-Bedingungen werden $A^{III}B^V$ -Nanodrähte bevorzugt in einem kinetisch limitierten Temperaturbereich gezüchtet, da in diesem Regime die Abscheidung einer parasitären Schicht, durch die niedrigen Wachstumstemperaturen, weitgehend vermieden

werden kann. Das Nanodrahtwachstum wird in diesem Regime durch die Verwendung eines Initiatorpartikels ermöglicht. Das MOVPE-Wachstum ist im kinetisch limitierten Bereich jedoch fast ausschließlich durch die Pyrolyse der Gruppe-V-Vorläufer limitiert, da diese in der Regel deutlich höhere Zersetzungstemperaturen aufweisen als die verwendeten Gruppe-III-Vorläufer [Str89].

Aufgrund des sehr niedrigen Schmelzpunktes von InSb, dieser liegt bei etwa $T_m = 527^\circ\text{C}$, sind die möglichen Wachstumstemperaturbereiche, im Speziellen bei der MOVPE, sehr eingeschränkt. So können InSb-Strukturen nicht unterhalb von 420°C gezüchtet werden, da das Wachstum durch die homogene Pyrolyse der Sb-Vorläufer (in der Regel TMSb) limitiert wird. Diese 420°C liegen bereits deutlich oberhalb der optimalen Wachstumstemperatur von InSb-Schichten [Vog11a]. So berichten sowohl Caroff *et al.* [Car08] als auch Ercolani *et al.* [Erc09] von massivem parasitärem Schichtwachstum bei dem Versuch, InSb-Nanodrähte mittels MOVPE und CBE zu züchten. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die InSb-Strukturen nicht direkt auf dem Substrat, sondern auf vorher gezüchteten InAs-Stämmen gezüchtet (vergleiche [Car08] und Abbildung 3.5).

Da in CBE-Systemen die Gruppe-V-Vorläufer typischerweise vor dem Eintritt in die Wachstumskammer thermisch vorbehandelt werden, kann davon ausgegangen werden, dass unter CBE-Bedingungen das Schichtwachstum bereits bei vergleichbar niedrigen Temperaturen einsetzt und eine Selektivität zwischen Schicht- und Nanodrahtwachstum über die Wachstumstemperatur deutlich schwieriger zu realisieren ist als in der MOVPE [Ohl02, Per04b, Per04a]. Allerdings können in der CBE aufgrund der thermischen Vorbehandlung der Gruppe-V-Vorläufer auch deutliche niedrigere Wachstumstemperaturen verwendet werden, was zu einer deutlich größeren Flexibilität bei der Wahl der Wachstumstemperaturen führt.

3.2 Besonderheiten von A^{III}Sb-Verbindungen

In der Literatur beziehen sich die Diskussionen der Wachstumsmodelle zum größten Teil auf das Wachstum von arsen- und phosphorhaltigen A^{III}B^V-Nanodrähten. Obwohl nur wenige Daten über das Wachstum von A^{III}Sb-Verbindungen zur Verfügung stehen, zeigt sich, dass sich das Wachstum von A^{III}Sb-Verbindungen zum Teil deutlich vom „klassischen“ Nanodrahtwachstum unterscheidet. Einige der offensichtlichsten Unterschiede sollen nun kurz diskutiert werden.

Löslichkeit von Sb in Au

Wenn das Wachstum von A^{III}B^V-Nanodrähten mithilfe eines Au-Partikels anhand der entsprechenden Phasendiagramme diskutiert wird, werden meist nur die binären Au-A^{III}-Phasendiagramme in Betracht gezogen. Dies wird damit begründet, dass die sonst üblichen B^V-Komponenten, Arsen beziehungsweise Phosphor, nur eine extrem geringe Löslichkeit in Au aufweisen. Dies vereinfacht die Betrachtung in diesen Systemen

zum Teil erheblich, auch wenn die Betrachtung des VLS-Wachstums, eines Nicht-Gleichgewichtprozesses, mithilfe der Gleichgewichtsphasendiagramme generell mit Fragezeichen behaftet ist.

Im Fall der $A^{III}Sb$ -Verbindungen ist diese vereinfachte Vorstellung, bei der nur die A^{III} -Löslichkeit betrachtet wird, nicht zwangsläufig zulässig, da Sb in Au auch in großen Mengen löslich ist und das binäre Au-Sb-Phasendiagramm (s. Anhang A) sogar intermediäre AuSb-Phasen aufweist. Will man also das VLS-Wachstum von Sb-haltigen $A^{III}B^V$ -Nanodrähten mithilfe der Phasendiagramme diskutieren, sollte das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm (s. Anhang A) berücksichtigt werden.

Das Verhalten von Sb auf der Substratoberfläche

Beim Wachstum von arsen- und phosphorhaltigen Verbindungen mittels CBE wird immer davon ausgegangen, dass die durchschnittliche Verweilzeit von Arsen- und Phosphormolekülen auf der Substratoberfläche derartig kurz ist, dass es nicht zur Diffusion auf der Substratoberfläche kommen kann. Arsen oder Phosphor werden somit entweder direkt in einen kristallinen Festkörper - Nanodraht oder parasitäre Schicht - eingebaut oder desorbieren. Untersuchungen zur durchschnittlichen Verweilzeit von Sb auf $InSb(111)_{In}$, $InSb(111)_{Sb}$ und $InSb(100)$ zeigten jedoch, dass diese Annahme für das Wachstum von $A^{III}Sb$ -Verbindungen nicht zwangsläufig zulässig ist [Nor81]. So wurde die durchschnittliche Verweilzeit auf InSb-Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur und der kristallographischen Orientierung der Substrate bestimmt. Die Verweilzeit beträgt auf den untersuchten InSb-Substraten zwischen 1 und 100 s für Temperaturen zwischen 400°C und 300°C. Die Aktivierungsenergie wurde mit $64 \text{ K}\cdot\text{cal}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Sublimationsenthalpie ($62,7 \text{ K}\cdot\text{cal}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) von atomarem Sb überein.

Die lange Verweilzeit von Sb auf den InSb-Substraten impliziert, dass Sb auch auf der Substratoberfläche diffundieren kann, anstatt sofort wieder zu desorbieren. Die daraus resultierende hohe Sb-Konzentration auf der Substratoberfläche führt dazu, dass eine Sb-basierte Oberflächenrekonstruktion der Substratoberfläche wahrscheinlich ist [Nor81]. Eine stabile auf Sb basierende Oberflächenrekonstruktion ist sogar auf einer Vielzahl verschiedener Substrate [Sch95, Fri02] möglich, so z.B. GaSb [Rig05], InAs [Bet98, Nos99, Nos01], GaAs [Mae93, Mor96] und auch Si [Jen96].

Radiales Nanodrahtwachstum

Caroff *et al.* [Car08] und Jeppsson *et al.* [Jep08b, Jep08a] berichten vom Wachstum axialer Heterostrukturen, bei denen von einem As-haltigen Nanodraht auf einen Sb-haltigen Draht gewechselt wird. Beide berichten von parasitärem Schichtwachstum unter MOVPE-Bedingungen und einer deutlichen Zunahme des Nanodrahtradius, wenn vom As-Vorläufer auf den Sb-Vorläufer gewechselt wird. Die Zunahme des Durchmessers ist

auf den TEM- beziehungsweise SEM-Aufnahmen in Abbildung 3.5 deutlich zu erkennen. Diese Vergrößerung wurde auf eine deutliche Zunahme des In-Gehalts im Initiatorpartikel zurückgeführt, wenn Sb-haltige Nanodrähte gezüchtet werden. So berichtet [Joh09] von einem In-Gehalt von etwa 35 at% beim Wachstum von InAs-Nanodrähten. Beim Wachstum von InSb wurde jedoch nach dem Wachstum ein In-Gehalt von etwa 66,6 at% nachgewiesen. Vergleichbare Effekte wurden beim Wachstum von GaSb-Nanodrähten beobachtet [Jep08b, Jep08a].

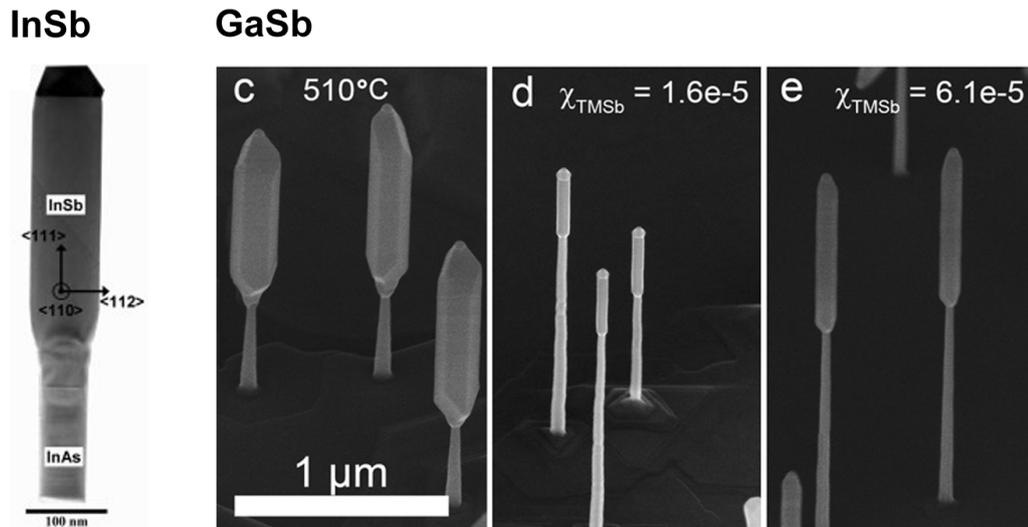


Abbildung 3.5: TEM- beziehungsweise SEM-Aufnahmen von InSb- und GaSb-Nanodrähten, die mittels MOVPE abgeschieden wurden. In beiden Fällen ist eine deutliche Zunahme des Nanodrahtradius beim Wechsel auf die Sb-haltigen Nanodrähte zu beobachten. Abbildung übernommen aus [Car08] beziehungsweise [Jep08b].

Zieht man jedoch zusätzlich die Tatsache in Betracht, dass Sb - im Gegensatz zu As und P - wahrscheinlich auch auf der Substratoberfläche diffundiert, kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der hohen In- und Sb-Konzentration auf der Substratoberfläche die Nukleation von parasitärem InSb immer wahrscheinlicher wird.

Aus energetischen Gesichtspunkten wird die Nukleation am wahrscheinlichsten am Fuß des Nanodrahtes, zwischen Substrat und Seitenfacette, stattfinden, da dort die geringste Menge an neuer Oberfläche gebildet werden muss [Mar03]. Ist jetzt das Wachstum auf der Seitenfacette des InSb-Nanodrahtes energetisch mindestens genauso günstig wie das Wachstum auf der Substratoberfläche, kommt es an diesem Punkt zu einem sehr stark ausgeprägtem radialem Wachstum der $\text{A}^{\text{III}}\text{Sb}$ -Nanodrähte oder Nanodrahtsegmente.

3.3 InSb-Nanodrahtwachstum mittels CBE

Die ersten Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Au-Partikeln aus einer kolloidalen Suspension (40 nm Durchmesser) auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ durchgeführt. SEM-Aufnahmen von typischen Ergebnissen sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Dabei wurde festgestellt, dass abhängig von den verwendeten Parametern, vor allem der Wachstumstemperatur, zwei sehr

unterschiedliche Wachstumsregime existieren. Das Wachstum in diesen beiden Regimen vollzieht sich über zwei sehr unterschiedliche Mechanismen. Diese beiden Mechanismen sollen an dieser Stelle diskutiert werden.

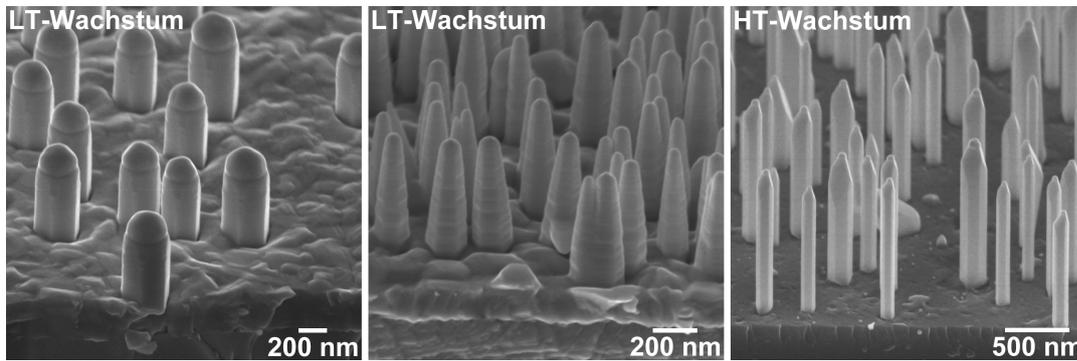


Abbildung 3.6: Typische SEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten, die im LT- beziehungsweise HT-Wachstumsregime gezüchtet wurden.

Wachstum bei „niedrigen“ Temperaturen

InSb-Nanodrähte, die bei Temperaturen zwischen 300°C und 400°C gezüchtet wurden, sind von einer zum Teil sehr dicken parasitärwachsenden InSb-Schicht umgeben, siehe Abbildung 3.6a. Des Weiteren sind die Nanodrähte zum Teil stark konisch verformt (Abbildung 3.6b) und weisen einen sehr viel größeren Initiator tropfen auf, als aufgrund des anfänglichen Au-Partikeldurchmessers erwartet wurde (s. Abbildung 3.6a). Auch können sehr unregelmäßige Seitenfacetten beobachtet werden, die auf eine hohe strukturelle Defektdichte innerhalb der Drähte hinweisen können, was durch entsprechende TEM-Untersuchungen verdeutlicht wurde.

Weiterführende Experimente, die im Detail in den folgenden Kapiteln diskutiert werden, haben gezeigt, dass das InSb-Nanodrahtwachstum bei diesen niedrigen Temperaturen von einem nahezu vollständig aus In bestehenden, flüssigen Tropfen vorangetrieben wird. Das Au-Partikel hat dabei die Aufgabe, die initiale Nukleation des In-Tropfens zu unterstützen. Von anderen Gruppen wird zu diesem Zweck zum Beispiel eine dünne Oxidschicht verwendet [Col08, Man11].

Es handelt sich also um eine Variante des VLS-Mechanismus, das sogenannte „selbst-initiierte“ Nanodrahtwachstum. Dieser In-unterstützte Wachstumsmechanismus wird im Verlauf dieser Arbeit aufgrund der niedrigen Wachstumstemperaturen auch als „Low-Temperature“- oder LT-Mechanismus bezeichnet.

Wachstum bei „hohen“ Temperaturen

Bei Wachstumstemperaturen oberhalb von 410°C kommt es auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ hingegen zum Wachstum von freistehenden InSb-Nanodrähten ohne parasitäres Schichtwachs-

tum. Das Wachstum einer parasitären Schicht kann nur bei der Verwendung ganz bestimmter Parameter beobachtet werden. Die InSb-Nanodrähte zeigen eine hexagonale Morphologie mit glatten {110} Seitenfacetten. Dies ist ein erster Hinweis auf eine geringe planare Defektdichte innerhalb der Nanodrähte. Untersuchungen nach dem Wachstum zeigen, dass bei diesen Temperaturen ein AuIn_2 -Partikel das Wachstum vorantreibt. Dieser AuIn_2 -unterstützte Wachstumsmechanismus wird aufgrund der im Vergleich hohen Wachstumstemperaturen auch als „High-Temperature“- oder HT-Mechanismus bezeichnet.

Abschließende Bemerkungen: Schematisch sind beide Mechanismen in Abbildung 3.7 dargestellt. Beim LT-Wachstum wird ein Au-Partikel auf das Substrat aufgebracht, das vermutlich die Bildung eines flüssigen In-Tropfens ermöglicht. Laut binärem Au-In-Phasendiagramm sind bei den verwendeten Wachstumstemperaturen einige Atomprozent Au in flüssigem In löslich, sodass das LT-Wachstum von einem flüssigen Indium:Gold-Tropfen vorangetrieben wird. Nach dem Wachstum kann ein polykristalliner Tropfen auf dem Draht beobachtet werden, der fast vollständig aus Indium besteht.

Auch beim HT-Wachstum wird zuerst ein Au-Partikel auf dem Substrat erzeugt. Durch die hohen Wachstumstemperaturen kommt es schon vor dem eigentlichen Wachstumsprozess zur Legierungsbildung und zur InSb-Kristallisation unter dem Partikel. Nach dem Wachstum befindet sich ein AuIn_2 -Partikel an der Spitze der Nanodrähte.

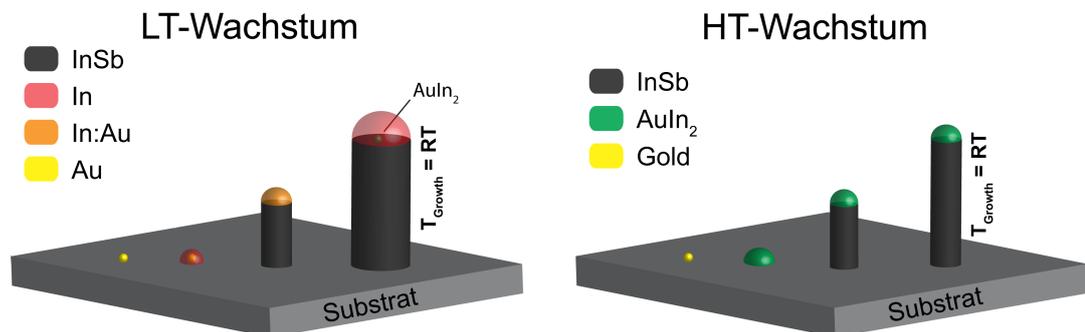


Abbildung 3.7: Abgebildet sind die beiden Wachstumsmechanismen, über die das InSb-Nanodrahtwachstum stattfindet. Beim LT-Wachstum wird das Nanodrahtwachstum von einem flüssigen In:Gold-Tropfen vorangetrieben. Beim HT-Wachstum kann nach dem Wachstum ein AuIn_2 -Partikel an der Spitze der Nanodrähte beobachtet werden.

Die Existenz der zwei unterschiedlichen Wachstumsmechanismen lässt sich näherungsweise unter Berücksichtigung des ternären Au-In-Sb-Phasendiagramms nachvollziehen. Es soll an dieser Stelle jedoch explizit darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dem Phasendiagramm um ein Gleichgewichtsphasendiagramm handelt. Die vorliegende Abweichung vom Gleichgewichtszustand - die Übersättigung, welche das Nanodrahtwachstum antreibt - kann mithilfe des Phasendiagramms nicht hinreichend beschrieben werden.

Abbildung 3.8 zeigt schematisch das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm, gezeigt ist der isotherme Schnitt bei Raumtemperatur. Zusätzlich sind die Kristallisationspfade des LT-

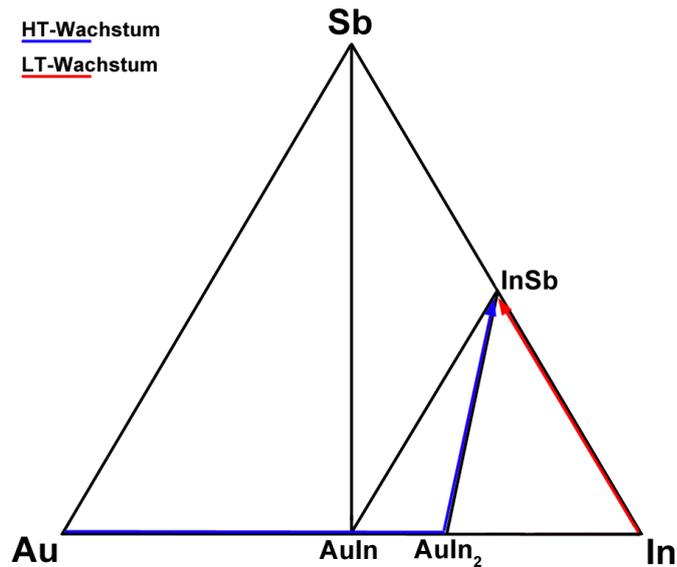


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des ternären Au-In-Sb Phasendiagramms. Ein-gezeichnet ist der Weg der Kristallisation, nach dem der HT- und LT-Wachstumsmechanismus wahrscheinlich stattfindet.

und HT-Wachstums eingezeichnet. So ist für das LT-Wachstum davon auszugehen, dass ein flüssiger In:Au-Tropfen mit dem bereitgestellten elementaren Sb zu kristallinem InSb reagiert.

Anders verhält es sich jedoch beim HT-Wachstum. In diesem Fall ist die Wachstumstemperatur hoch genug, sodass es zur Reaktion zwischen Au und In kommt und sich intermediäre Phasen wie z.B. AuIn und AuIn₂ bilden können. Diese beiden Phasen, und nur diese beiden Phasen, weisen eine pseudo-binäre Verbindung zur stöchiometrischen InSb-Phase auf, sodass eine Übersättigung dieser beiden Phasen mit In und Sb zur Kristallisation von InSb führt. Da nach dem Wachstumsprozess AuIn₂ auf den Drähten nachgewiesen werden konnte und aufgrund der Tatsache, dass die feste AuIn₂-Phase und InSb nahezu die gleiche Gitterkonstante aufweisen, wird davon ausgegangen, dass die InSb-Kristallisation über diesen Weg stattfindet.

Folgt man dieser Interpretation und berücksichtigt die eutektische Temperatur des pseudo-binären AuIn₂-InSb-Phasendiagramms, diese liegt bei etwas 478°C, in Bezug auf die verwendeten Wachstumstemperaturen, muss davon ausgegangen werden, dass das HT-Wachstum von einem festen AuIn₂-Partikel vorangetrieben wird. Die Erläuterungen der verwendeten Phasendiagramme sind in Anhang A zu finden.

3.4 Fragestellungen und Aufgaben

Aus den oben beschriebenen Beobachtungen ergeben sich nun die folgenden Fragestellungen und Aufgaben, die im Verlauf dieser Arbeit diskutiert und beantwortet werden.

- (i) Au ist zwar das am weitesten verbreitetste Initiator­metall für $A^{III}B^V$ -Nanodrähte, doch bringt der Gebrauch von Au auch einige Nachteile mit sich, die im entsprechenden Abschnitt dieser Arbeit besprochen werden. Daraus ergibt sich die Frage, ob auch andere Metalle, außer Au, das InSb-Nanodrahtwachstum vorantreiben können. Im Verlauf dieser Arbeit wird mit Au, Ag und ansatzweise mit Pd gearbeitet.
- (ii) Wie sieht die Realstruktur der Nanodrähte aus? Da sich bereits angedeutet hat, dass zumindest die LT-Nanodrähte planare Defekte aufweisen, stellt sich die Frage, wie die Defektdichte verringert werden kann.
- (iii) Sowohl die theoretische Betrachtung der CBE als auch die ersten Wachstumsexperimente haben gezeigt, dass parallel zu den Nanodrähten auch eine parasitäre InSb-Schicht entstehen kann. Es soll somit die Fragestellung bearbeitet werden, wie das Schichtwachstum verringert beziehungsweise ganz unterdrückt werden kann.
- (iv) Interessante Eigenschaften treten bei Nanodrähten mit geringen Durchmessern auf. Daher soll also versucht werden, Nanodrähte mit möglichst hohen Aspektverhältnissen zu erzeugen.
- (v) Um aktive elektrische und optoelektronische Bauelemente auf Basis von $A^{III}B^V$ -Nanodrähten zu erzeugen, ist es notwendig, Materialien mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zu kombinieren. Es soll somit versucht werden, das von Wachstum InSb-GaSb-Heterostrukturen zu optimieren.
- (vi) Um eine höhere Homogenität des InSb-Nanodrahtwachstums zu erreichen, soll untersucht werden, möglichst großflächige Areale von geordneten Nanodrahtfeldern zu erzeugen.

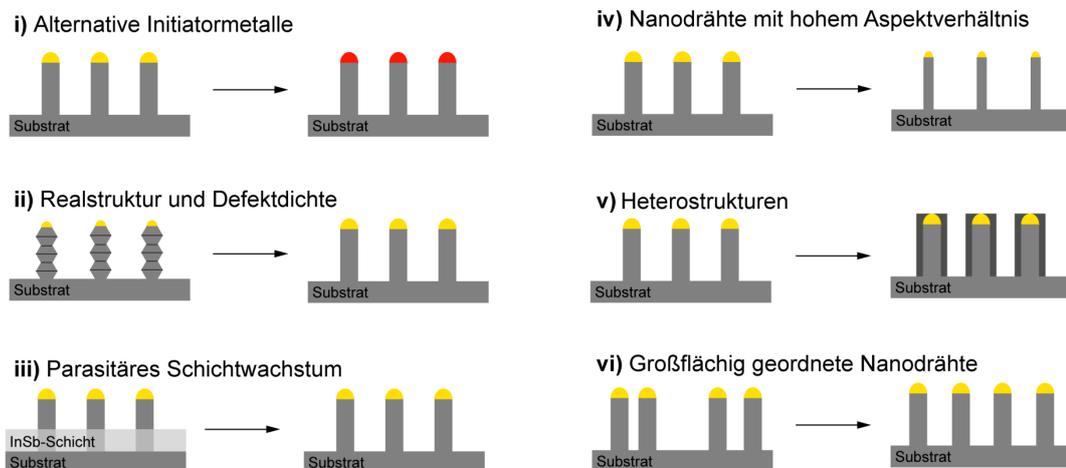


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Aufgaben und Fragestellungen, die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet worden sind.

3.5 Alternative Initiatormetalle

Obwohl sich Au aus Sicht des Wachstums als Initiatormetall bewährt hat, gibt es dennoch Gründe, die gegen die Verwendung von Au als Initiatormetall sprechen. So ist Au in der notwendigen Reinheit (99,999%) vergleichsweise teuer. Ein weiterer Grund ist, dass A^{III}B^V-Halbleiterstrukturen in absehbarer Zukunft in die aktuelle komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter-Technologie (CMOS), die ausschließlich auf Silizium basiert, integriert werden soll. Anwendungen im Bereich der Mikroelektronik müssen Verunreinigungen mit Fremdmetallen im Allgemeinen und mit Au im Speziellen unbedingt vermieden werden.

Einige Gründe für die Inkompatibilität von Au mit aktueller CMOS-Technologie sind die schnelle Diffusion von Au in Silizium [Sze81] und die eingeschränkten (bis nicht vorhandenen) Möglichkeiten, Goldverunreinigungen nasschemisch zu entfernen. Hinzu kommt, dass Goldverunreinigungen in Silizium Rekombinationszentren erzeugen, die die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger signifikant verringern. Die Effektivität einer solchen Störstelle ist umso größer, je näher sie an der Mitte der Energiebandlücke des Siliziums liegt. Au erzeugt ein Akzeptorniveau 0,54 eV unterhalb des Leitungsbandes und ein Donatorniveau 0,29 eV oberhalb des Valenzbandes innerhalb der 1,12 eV großen Energie-lücke des halbleitenden Siliziums [Sze81]. Das Akzeptorniveau, welches nur 0,02 eV unterhalb der Bandlückenmitte des Siliziums liegt, reduziert die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger also erheblich.

Es wurden daher in den vergangenen Jahren vermehrt Anstrengungen unternommen, halbleitende Nanodrähte, meist auf Basis von Silizium, mithilfe alternativer Initiatormetalle zu züchten [Wag64, Mor98, Neb03, Wan06b, Sch09, Wit10a, Wit10b, Sch10b]. Aber auch erste A^{III}B^V-Nanodrähte wurden mit alternativen Initiatormetallen dargestellt [Heu10, Hil11]. Für das Wachstum von InSb-Nanodrähten existieren jedoch noch keine veröffentlichten Daten über das Wachstum mit anderen Metallen als Au. Es ist daher eine interessante und wichtige Fragestellung, ob es möglich ist, auch InSb-Nanodrähte unter der Verwendung alternativer Initiatoren zu züchten. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Ag und Au - und den folglich ähnlichen binären Phasendiagrammen mit Indium - wurden erste Versuche mit Ag als alternativem Initiatormetall durchgeführt.

Die verwendeten Wachstumsparameter werden im Folgenden immer dann angegeben, wenn diese verändert wurden. In den eingeschobenen Kästen werden für den nächsten Abschnitt jeweils die konstanten sowie die variierten Parameter angegeben.

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 360^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,175 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 0,35 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: *Initiatormetalle*

Die Versuche wurden im LT-Wachstumsregime mit den oben genannten Parametern durchgeführt. Abbildung 3.10 zeigt SEM-Aufnahmen von Nanodrähten, die auf

InSb(111)_{Sb} gezüchtet wurden. Zunächst ist ersichtlich, dass das Wachstum im LT-Wachstumsregime sowohl mit Au als auch mit Ag als Initiatormetall möglich ist. Die Morphologie der Drähte unterscheidet sich in beiden Fällen nur geringfügig. Auch parasitäres InSb-Schichtwachstum kann in beiden Fällen beobachtet werden. Die geringen Unterschiede bei den Ergebnissen sind durchaus verständlich, da das Wachstum in diesem Parameterbereich von einem sehr In-reichen Tropfen vorangetrieben wird (vergleiche Abschnitt 3.1). Bezogen auf das Gesamtvolumen des Legierungstropfens hat die Menge an gelöstem Fremdmetall an dieser Stelle wahrscheinlich nur einen geringen Einfluss auf das Nanodrahtwachstum.

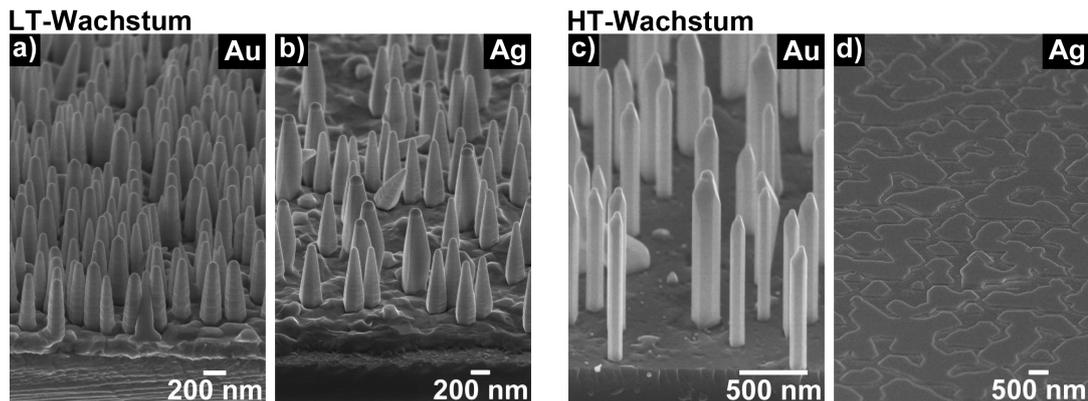


Abbildung 3.10: SEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten, die auf InSb(111)_{Sb} gezüchtet wurden. Die Aufnahmen zeigen Ergebnisse von Versuchen, die im LT- und im HT-Wachstumsregime durchgeführt wurden, jeweils mit Au und Ag als Initiatormetall.

Das heterogene Metallpartikel scheint die Bildung eines flüssigen Legierungstropfens nur initial zu unterstützen und wird dann, laut binärem Phasendiagramm, komplett im flüssigen In gelöst. Für den eigentlichen Wachstumsprozess scheint es irrelevant zu sein, um welches Metall es sich dabei handelt. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurden bereits erste erfolgreiche Vorversuche mit Pd als Initiatormetall durchgeführt.

Experimente ohne Metallpartikel auf der Substratoberfläche führten jedoch nicht zum Wachstum von Nanodrähten. Auch in Fällen, in denen der TmIn-Fluss nicht zusammen mit dem TESb-Fluss, sondern einige Sekunden früher eingeschaltet wurde, konnte kein Nanodrahtwachstum beobachtet werden. In diesen Fällen wurde experimentell ausschließlich InSb-Schichtwachstum beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass im Fall des LT-Wachstums von InSb-Nanodrähten das Metallpartikel auf der Substratoberfläche die In-Tropfenbildung ermöglicht, indem sich In-Atome an diesem Partikel anlagern können, um so einen stabilen In-Tropfen zu bilden.

In der Literatur wurde berichtet, dass sich In- und auch Ga-Tropfen bei tiefen Temperaturen nicht stabil auf einer A^{III}B^V-Substratoberfläche bilden können, sondern das Substrat homogen benetzen oder sich sehr schnell über das Substrat bewegen [Col08, Man10, Man11]. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, und dennoch mithilfe von

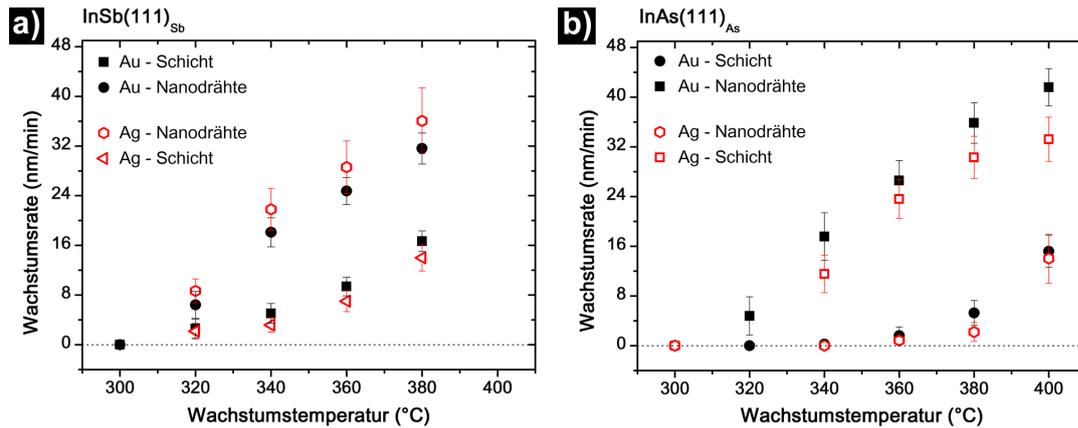


Abbildung 3.11: Wachstumsraten von InSb-Nanodrähten und der InSb-Schicht in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Verglichen werden das Au- und Ag-initiierte LT-Wachstum, jeweils auf InSb(111)_{Sb} und InAs(111)_{As}.

Gruppe-III-Tropfen A^{III}B^V-Nanodrähte zu züchten, ist das Aufbringen einer dünnen Oxidschicht, um so die Tropfenbildung zu unterstützen [Col08].

Die bisher präsentierten Resultate legen nahe, dass man im LT-Wachstumsregime das Initiatormetall sehr flexibel wählen kann. Um zu untersuchen, ob die Verwendung eines alternativen Initiatormetalls Einfluss auf die Kinetik des Wachstums hat, wurden die Wachstumsraten der Nanodrähte und der InSb-Schicht in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur für das Wachstum mit Au und Ag bestimmt und aufgetragen. Dargestellt in Abbildung 3.11 sind die Wachstumsraten sowohl auf InSb(111)_{Sb} als auch auf InAs(111)_{As}.

Für das Wachstum auf den unterschiedlichen Substratmaterialien wird weder das parasitäre Schichtwachstum noch das Nanodrahtwachstum von dem alternativen Initiatormetall (innerhalb der Fehlergrenzen) beeinflusst. Dieses Ergebnis unterstreicht die Annahme, dass im LT-Wachstumsregime die Art des Initiatormetalls keinen oder - wenn überhaupt - nur sehr geringen Einfluss auf den eigentlichen Wachstumsprozess hat.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 440^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,1 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 1,5 \text{ sccm}$, InSb(111)_{Sb}

Varierte Parameter: Initiatormetalle

Versuche mit Ag wurden, wie in Abbildung 3.10 bereits gezeigt, auch im HT-Wachstumsregime durchgeführt. Die Wachstumsparameter wurden entsprechend angepasst (siehe Kasten). Demnach war es bei hohen Temperaturen nicht möglich, InSb-Nanodrähte mithilfe von Ag-Partikeln darzustellen. Auch eine teilweise signifikante Variation der Wachstumsparameter innerhalb des HT-Wachstumsregimes führte nicht zur erfolgreichen Synthese von Nanodrähten unter der Verwendung von Ag-Initiatorpartikeln.

Da im HT-Wachstumsregime die Wachstumstemperaturen in der Regel hoch genug sind, damit die verwendeten Metalle mit In und/oder Sb reagieren und stabile intermediäre Phasen bilden können, hat ein Wechsel der Initiatormetalle in diesem Fall eine größere

Auswirkung auf das Nanodrahtwachstum. Es soll nun anhand der entsprechenden Phasendiagramme diskutiert werden, warum es mit Au zum HT-Wachstum von InSb kommt, und warum bei der Verwendung von Ag das Nanodrahtwachstum ausbleibt.

Im Fall des Au-unterstützten HT-Wachstums von InSb bildet sich die, bei typischen Wachstumstemperaturen feste, AuIn_2 -Phase, unterhalb derer, aufgrund der Übersättigung, InSb in Form eines Nanodrahtes kristallisiert. Das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm (siehe Anhang A) zeigt, dass die binäre AuIn_2 -Phase über eine pseudo-binäre Verbindungslinie mit der stöchiometrischen InSb-Phase verbunden ist. So kann mithilfe einer übersättigten AuIn_2 -Phase entlang des pseudo-binären Schnitts InSb abgeschieden werden.

Im binären Ag-In-Phasendiagramm hingegen, welches das Ag-unterstützte HT-Nanodrahtwachstum beschreibt, existieren zwei intermediäre Phasen, bei denen es sich im Speziellen um die Ag_2In - und AgIn_2 -Phase handelt. Zwischen diesen beiden Phasen existieren jedoch, im Gegensatz zum Au-In-Sb-System, keine pseudo-binären Verbindungen zum InSb, entlang derer es zur Kristallisation von InSb kommen kann. Laut ternärem Ag-In-Sb-Phasendiagramm (siehe Anhang A) führt die Übersättigung von Ag_2In oder AgIn_2 zur Bildung von elementarem flüssigem In. Dies wäre dem Kristallisationspfad des LT-Wachstums sehr ähnlich, der im HT-Wachstumsregime aufgrund der hohen V/III-Verhältnisse nicht zum Wachstum von InSb-Nanodrähten führt.

Abschließende Bemerkungen: Im Fall des LT-Wachstums ist die Wahl des Initiatormetalls nebensächlich, da das Wachstum maßgeblich von einem nur leicht verunreinigten flüssigen In-Tropfen vorangetrieben wird. Dennoch wird ein heterogenes Metallpartikel benötigt um die In-Tropfenbildung zu initiieren. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Wahl des Metalls im HT-Wachstumsregime das Wachstum erheblich. Durch Analyse der entsprechenden ternären Phasendiagramme kann erklärt werden, warum das Wachstum mit Au möglich ist, die Verwendung von Ag hingegen nicht zur erwünschten Kristallisation von InSb führt.

3.6 Realstruktur von InSb-Nanodrähten

In diesem Kapitel werden Grundlagen zur Kristallographie und Realstruktur von $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Halbleitern diskutiert. Basierend auf diesen Grundlagen wird die Realstruktur und die Defektdichte der InSb-Nanodrähte diskutiert. Dies geschieht jeweils für Nanodrähte, die jeweils im LT- als auch im HT-Wachstumsregime gezüchtet worden sind. Die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Nanodrähte wurde mittels Hellfeld-TEM, HR-TEM, EDX und XRD bestimmt.

3.6.1 Grundlagen zur Realstruktur von $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Nanodrähten

Es existieren zwei polytype Kristallstrukturen, in denen $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Volumenkristalle kristallisieren können. Dementsprechend wurden auch in $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Nanodrähten die Zinkblendestruktur (ZB) [Joy10, Ye10], die Wurtzitstruktur (WZ) [Wal11] oder eine Kombination aus

beiden Strukturen nachgewiesen [Car09a, Dic10a, Dic10b]. Die Zinkblendestruktur basiert auf einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, während die Wurtzitstruktur auf einem hexagonalen Gitter aufbaut. Wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist, basieren beide Strukturen auf Doppellagen, die in der kubischen ZB-Struktur in $[111]$ -Richtung gestapelt werden. In der WZ-Struktur entspricht dies einer $[0001]$ -Stapelrichtung. Die einzelnen Doppellagen sind in beiden strukturellen Konfigurationen identisch und bestehen aus jeweils einer Monolage der entsprechenden Elemente der III- und V-Hauptgruppe. Jede Monolage entspricht in erster Näherung einer zweidimensionalen dichtesten Kugelpackung. Stapelt man dichtgepackte Kugellagen aufeinander, ergeben sich für jede neue Lage zwei mögliche Positionen. Man beschreibt die Position der Doppellagen (oder auch der jeweils separaten Monolagen) mit den Buchstaben A, B und C.

Die WZ- und die ZB-Kristallstruktur unterscheiden sich ausschließlich in der Stapelfolge der einzelnen Doppellagen. Die kubische ZB-Struktur lässt sich mit der Stapelfolge „ABCABC“ beziehungsweise genauer „AaBbCcAaBbCc“ beschreiben. Ein Großbuchstabe beschreibt dabei die Lage einer Monolage des einen Atomtyps, während ein kleiner Buchstabe die Lage des entsprechend anderen Atomtyps beschreibt. Nach dieser Nomenklatur lässt sich die hexagonale WZ-Struktur durch die Stapelfolge „ABABAB“ beziehungsweise „AaBbAaBb“ beschreiben. Obwohl sich die beiden Strukturen nur in der Stapelfolge unterscheiden, weisen Sie unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. So wurde gezeigt, dass sich für GaAs die optischen und elektrischen Eigenschaften (Bandlücke, optische Eigenschaften) zum Teil signifikant unterscheiden [Wal11].

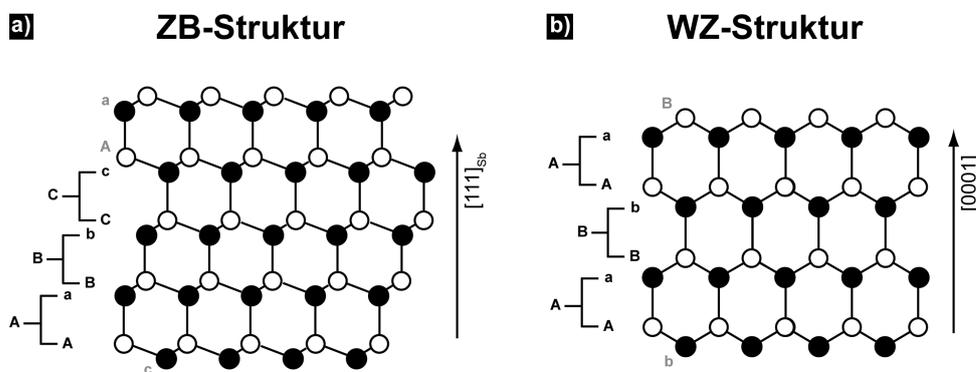


Abbildung 3.12: Stapelfolge der Zinkblende- beziehungsweise Wurtzitstruktur betrachtet entlang der $[110]$ -Richtung. Weiß dargestellt sind die In-Atome, schwarz eingezeichnet sind die Sb-Atome. Die Klein- beziehungsweise Großbuchstaben repräsentieren jeweils eine Atomlage des entsprechenden Elements.

Welche Struktur im Volumenkristall unter Standardbedingungen stabil ist, wird meist anhand der Ionizität der chemischen Bindungen diskutiert [Yeh92b, Ito07]. Die Ionizität eines Kristalls gibt an, ob die chemischen Bindungen im Kristall ionischen oder kovalenten Charakter haben. Mithilfe von *ab-initio* Rechnungen bestimmten Yeh *et al.* [Yeh92a, Yeh92b] die effektive Ionizität. Mit zunehmender Ordnungszahl der Gruppe-III-Elemente nimmt die Ionizität zu. Hingegen nimmt die Ionizität mit zunehmender Ordnungszahl der Gruppe-V-Elemente ab. Typische Werte sind $f_{i,GaAs} = 0,218$, $f_{i,InAs} = 0,29$,

$f_{i, \text{InSb}} = 0,19$ und $f_{i, \text{GaSb}} = 0,15$. Je niedriger die Ionizität ist, desto stabiler wird die ZB-Struktur angenommen. Es werden für die ZB-Struktur Stabilitätsbereiche $0 < f_i < 0,38$ und für die WZ-Struktur von $0,38 < f_i < 1,2$ angegeben [Aki06]. Für eine intermediäre Ionizität von $f_i = 0,38$ wird dementsprechend eine intrinsische ZB-WZ-Energiedifferenz von $\Delta E^{\text{ZB-WZ}} \approx 0$ meV/Atom angenommen. Für InSb findet sich in der Literatur eine errechnete Energiedifferenz von $\Delta E^{\text{ZB-WZ}} = 8,2$ meV/Atom. Nur AlSb (9,5 meV/Atom) und ALSb (9,9 meV/Atom) weisen noch höhere Werte auf. In $A^{\text{III}}\text{Sb}$ -Volumenkristallen ist die ZB-Struktur nicht nur stabiler als die WZ-Struktur, sondern auch deutlich stabiler als in anderen gängigen $A^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Halbleitern wie GaAs, GaP oder InAs, InP. In Konsequenz ist die benötigte Energie, um in InSb-Nanodrähten einen Stapelfehler zu erzeugen, erheblich, sodass es prinzipiell leichter sein sollte defektfreie InSb-Nanodrähte zu erzeugen.

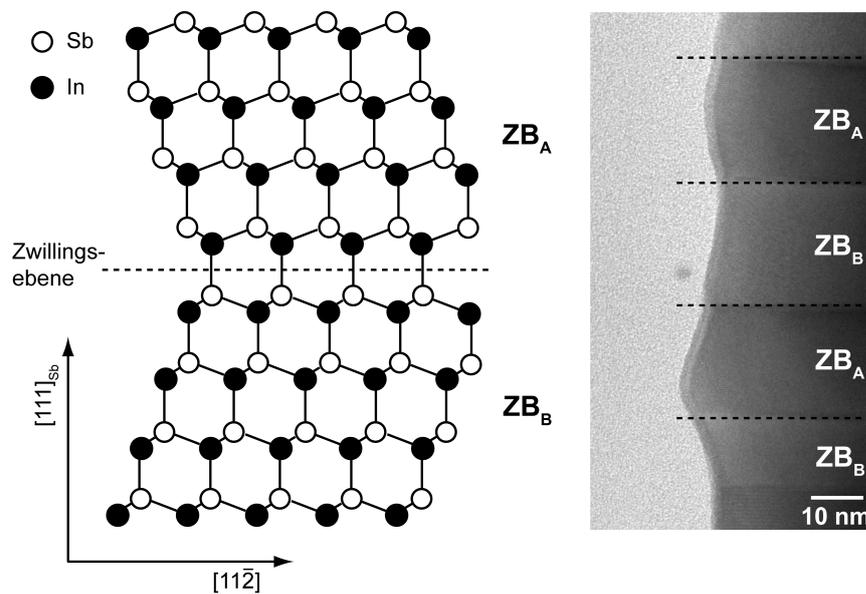


Abbildung 3.13: Zwei unterschiedlich orientierte (entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{Sb}}$ -Wachstumsrichtung um 60° gedreht) Kristallsegmente, die durch eine Spiegelung an der Zwillingsebene ineinander überführt werden können. Ebenfalls gezeigt ist eine HRTEM-Aufnahme eines InSb-Nanodrahtes mit den beobachteten Zwillingsebenen.

Stapelfehler und Zwillinge sind die am häufigsten beobachteten strukturellen Defekte in Nanodrähten. Ein Stapelfehler ist, in Bezug auf die Stapelfolge, eine „falsche“ Doppellage, die die perfekte Abfolge der Doppellagen unterbricht. Diese falsche Doppellage kehrt die Stapelfolge um und kann in der kubischen ZB-Struktur als Spiegelung an eben dieser Lage interpretiert werden: ABCACBA (vgl. Abbildung 3.13). Dieser Stapelfehler beziehungsweise diese Zwillingsebene führt weiterhin zu einer Rotation der Kristallstruktur um 60° , was sich entsprechend in der Morphologie des Drahtes widerspiegelt. Alternativ kann dieses falsche Segment (in Fett dargestellt) auch als ein kurzes Segment mit hexagonaler WZ-Struktur interpretiert werden.

In der hexagonalen WZ-Struktur führt ein Stapelfehler zu der folgenden Stapelfolge: ABABABCBCB . Auch im Fall der hexagonalen WZ-Struktur führt ein Stapelfehler zu einem sehr kurzen Segment der kubischen ZB-Struktur. Diese Tatsache macht deutlich, wie

ähnlich sich beide Strukturen sind und wie schwierig es ist, phasenreine Nanodrähte zu züchten.

Der strukturelle Aufbau eines Nanodrahtes kann mithilfe der HRTEM - hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie - untersucht werden. Es ist jedoch zwingend notwendig, drauf zu achten, dass TEM-Aufnahmen entlang der [110]-Zonenachse aufgenommen werden, da planare Defekte senkrecht zur [111]-Wachstumsrichtung nur in dieser azimuthalen Orientierung der Probe zu beobachten sind [Dic08, Car09a].

3.6.2 Realstruktur von LT-Nanodrähten

In diesem Abschnitt soll die Realstruktur von InSb-Nanodrähten diskutiert werden, die bei Temperaturen zwischen 300°C und 400°C gezüchtet wurden. Des Weiteren wird die chemische Zusammensetzung und Struktur des Initiatorpartikels analysiert. Abschließend wird die Realstruktur und Defektdichte innerhalb des Drahtes in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur untersucht und diskutiert. Die hier diskutierten Proben wurden auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ und $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$ mithilfe von 20 nm Au-Partikeln gezüchtet.

Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 3.14 zeigt Hellfeld-TEM-Aufnahmen - Strahlrichtung entlang der [110]-Zonenachse - von InSb-Nanodrähten auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ und auf $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$. Auf InSb ist die zusätzlich gewachsene InSb-Schicht zu erkennen. Die weiße Linie zeigt die Grenzfläche zwischen Substrat und der zusätzlich gewachsenen InSb-Schicht. Die Kontraständerungen innerhalb der Schicht sind ein Indiz für eine hohe Defektdichte innerhalb der Schicht. Deutlich sind auch planare Defekte innerhalb des Drahtes zu erkennen. Diese sind perfekt senkrecht zur Wachstumsrichtung des Drahtes ausgerichtet. Auf $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$ hingegen ist keine parasitäre InSb-Schicht zu erkennen. Aber auch hier sprechen die häufigen Kontrastwechsel innerhalb der Drähte für eine hohe planare Defektdichte.

Um Indizien für die chemische Zusammensetzung des Initiatorpartikels während des Wachstums zu sammeln, wurden folgende Experimente durchgeführt: Direkt nach dem Wachstum der Nanodrähte wurde die Probe im Vakuum abgekühlt; das bedeutet, dass beide Vorläufer sofort nach dem Wachstum abgeschaltet wurden. In einem zweiten, separaten Experiment, wurde nach dem Wachstum das TESb unverändert in die Wachstumskammer eingelassen, bis die Probe auf 250°C abgekühlt war. Die Probe wurde somit unter Sb-reicher Atmosphäre abgekühlt. Abbildung 3.15a zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme (Blick entlang der [110]-Zonenachse) von Nanodrähten, die im Vakuum abgekühlt wurden. Deutlich ist ein großer metallischer Tropfen am oberen Ende der Drähte zu erkennen. Ein EDX-Punktskan im SEM bestätigt, dass es sich um In handelt. Obwohl es sich wahrscheinlich um einen In:Au-Tropfen handelt, konnten keine weiteren Elemente mittels EDX nachgewiesen werden.

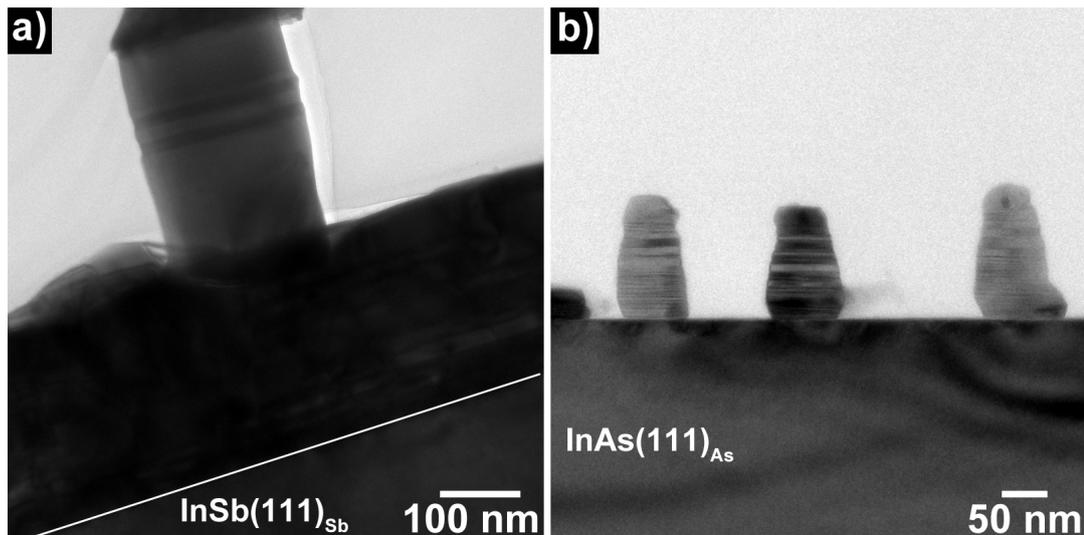


Abbildung 3.14: Hellfeld-TEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ (a) und auf $\text{InAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{As}}$ (b). Auf InSb ist deutlich die zusätzlich gewachsene InSb-Schicht zu erkennen. Die Kontraständerungen innerhalb der Schicht sind ein Indiz für eine sehr hohe Defektdichte. Weiterhin sind planare Defekte innerhalb des Drahtes zu erkennen. Auf InAs ist keine parasitäre InSb-Schicht zu erkennen. Aber auch hier sprechen die Kontrastwechsel innerhalb der Drähte für eine hohe planare Defektdichte.

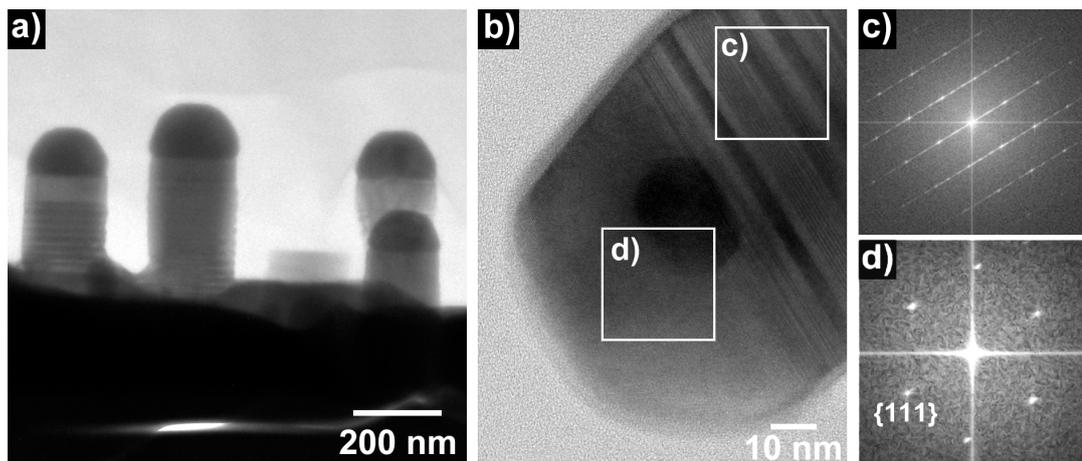


Abbildung 3.15: (a) Hellfeld-TEM Aufnahme von InSb-Nanodrähten, die nach dem Wachstum in Vakuum abgekühlt wurden. (b) HRTEM-Aufnahme von einem Nanodraht der nach dem Wachstum in einer Sb-reichen Atmosphäre abgekühlt wurde. (c) und (d) zeigen mittels FFT berechnete Beugungsbilder der beiden gekennzeichneten Bereiche in der HRTEM-Aufnahme.

Abbildung 3.15b zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Drahtes, der unter Sb-reichen Bedingungen abgekühlt wurde. Zuerst fällt auf, dass sich kein In an der Spitze des Nanodrahtes befindet, sondern ausschließlich kristallines InSb. Die per FFT berechneten Beugungsbilder der HRTEM-Aufnahme (s. Abbildung 3.15c + d) bestätigen dies. Durch das kontinuierliche Angebot von Sb aus der Gasphase ist die wahrscheinlichste Erklärung, dass der In:Au-Tropfen, der das Nanodrahtwachstum antreibt, während des Abkühlvorgangs als InSb und AuIn_2 auskristallisiert. Somit handelt es sich bei dem dunklen Partikel in Abbil-

dung 3.15b wahrscheinlich um AuIn_2 . Da InSb und AuIn_2 fast identische Gitterkonstanten aufweisen, sind im Beugungsbild keine zusätzlichen Beugungspunkte zu erwarten, die mehr Informationen über die Zusammensetzung des Partikels liefern würden.

Deutlich ist ein Unterschied zwischen dem InSb zu erkennen, welches während des Abkühlvorgangs auskristallisiert ist und dem Teil des Nanodrahtes, welcher während des Wachstumsprozesses kristallisiert ist. Interessanterweise ist der obere Teil des Drahtes komplett defektfrei kristallisiert (diskrete Beugungspunkte im entsprechenden Beugungsbild), während der eigentliche Draht eine Vielzahl von planaren Defekten aufweist. Dies äußert sich in dem gerichteten „Verschmieren“ der Beugungspunkte im Beugungsbild. Die Tatsache, dass Material, welches während des Abkühlens kristallisiert, strukturell von dem eigentlichen Draht unterscheidet, ist ein häufig beobachtetes Phänomen bei $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Nanodrähten [Bau09, Bau10]. Es wurde gezeigt, dass die Defektdichte in Nanodrähten von der Übersättigung im Initiatorpartikel abhängen kann [Car09a, Dic10a, Joy10]. Da mit dem Abschalten den TMI-In-Flusses auch die Übersättigung verschwindet, kristallisierte das zusätzliche InSb unter quasi-Gleichgewichtsbedingungen. Dies ist ein eindeutiges Indiz, dass die Übersättigung die Defektdichte in den Drähten beeinflussen kann.

Chemische Zusammensetzung

Es bleibt noch zu klären, was mit dem initialen Au-Kolloid während des Wachstums passiert. In Abbildung 3.15b ist ein dunkler Kontrast im Inneren des zusätzlich kristallisierten InSb zu erkennen. Um die Zusammensetzung von diesem Bereich zu bestimmen, wurde im STEM-Modus sowohl eine EDX-Linienanalyse entlang des Drahtes gemacht als auch eine EDX-Punktanalyse an eben jener Stelle mit dem maximalen dunklen Kontrast. Die Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die auf $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$ gezüchtet wurden, um zwischen Substrat und Nanodraht differenzieren zu können.

Abbildung 3.16b zeigt eine STEM-Aufnahme des Drahtes, der mithilfe des EDX im TEM untersucht wurde. Die EDX-Linienanalyse ist in Abbildung 3.16c gezeigt. Deutlich ist der scharfe Übergang vom InAs -Substrat zum InSb -Nanodraht zu erkennen. Die Intensität des In- und Sb-Signals nimmt über die Nanodrahtlänge durch den sich verringernden Durchmesser ebenfalls kontinuierlich ab. Im Vergleich dazu ist die Integrationszeit während der Linienanalyse deutlich kürzer als während einer EDX-Punktanalyse. Dadurch war es nicht möglich Au innerhalb der Nanodrahtspitze eindeutig nachzuweisen, obwohl sich ein Au-Peak andeutet. Es wurde deshalb zusätzlich eine EDX-Punktanalyse durchgeführt. Das Spektrum ist in Abbildung 3.16a abgebildet. Deutlich ist neben dem In- und Sb-Signal, das Au-Signal zu erkennen.

Alle bisher gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass im LT-Wachstumsregime eine flüssige In:Au-Legierung das Nanodrahtwachstum antreibt. Laut binärem Au-In-Phasendiagramm sind bei typischen Wachstumstemperaturen einige Atomprozent Au in flüssigem In löslich. Beim Abkühlen im Vakuum kristallisiert diese sehr In-reiche Legierung in Form eines polykristallinen Partikels (vergleiche Abbildung 3.17a). Aufgrund der

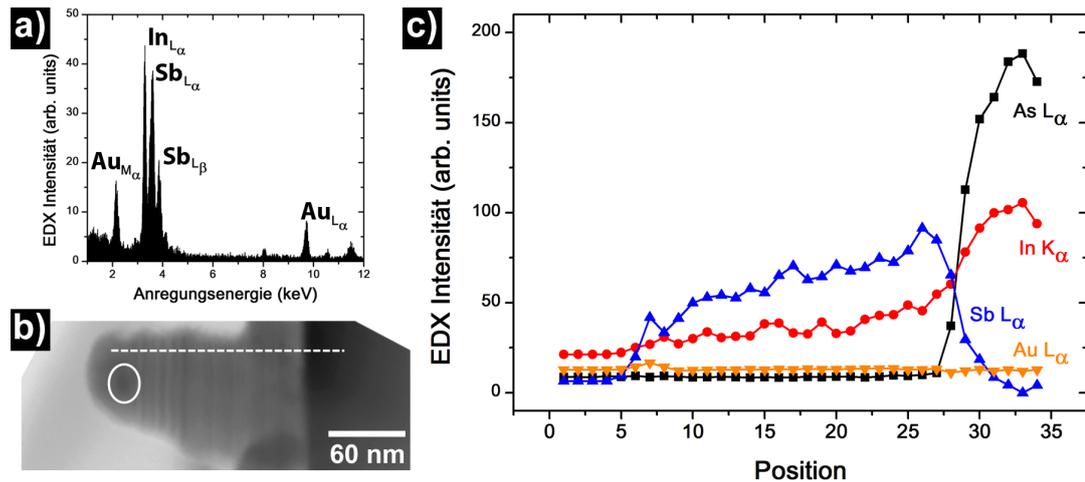


Abbildung 3.16: a) Zeigt eine EDX-Punktanalyse des Nanodrahtes der in (b) dargestellt ist. Der Ort der Punktanalyse ist mit einem Kreis markiert. (c) zeigt eine EDX-Linienanalyse entlang der eingezeichneten Linie in (b).

Limitierungen der verwendeten Methoden kann in diesem Fall jedoch ausschließlich In nachgewiesen werden. Beim Kühlen unter Sb-reichen Bedingungen kristallisiert der Legierungstropfen als InSb und $AuIn_2$ aus.

Da die EDX-Analyse nur an einzelnen Drähten möglich ist, soll eine weitere Methode zur großflächigen Analyse der Proben die bisherigen Ergebnisse bestätigen. Abbildung 3.17a zeigt die XRD-Analyse einer Probe, die im Vakuum abgekühlt wurde (rote Kurve) und einer Probe, die unter Sb-reichen Bedingungen auf 250°C abgekühlt wurde (schwarze Kurve). Beide Kurven zeigen den starken 222 Peak des InSb-Substrates bei 48,534°, der als innerer Standard dient um die Kurven zu eichen. Im Fall der ersten Probe, die im Vakuum abgekühlt wurde, sind neben dem Substrat-Peak zwei weitere Peaks zu erkennen, die beide metallischem, polykristallinem Indium zugeordnet werden können. Im zweiten Fall, in dem die Probe unter Sb-reichen Bedingungen abgekühlt wurde, sind diese beiden Peaks nicht mehr zu finden. Die XRD-Untersuchungen bestätigen also die TEM- und EDX-Experimente, nach denen das flüssige Indium, welches das Nanodrahtwachstum antreibt, durch das Abkühlen unter Sb-reichen Bedingungen als InSb auskristallisiert.

Da es bei einer symmetrischen XRD-Aufnahme nicht möglich ist, zwischen dem InSb-Substrat und den InSb-Nanodrähten zu differenzieren, wurden zusätzliche asymmetrische Messungen durchgeführt. Dabei wird die Probe aus der Geräteebene gekippt (Psi-Winkel), der 2θ -Winkel auf den Netzebenenabstand fixiert, der gemessen werden soll, und die Probe um 360° gedreht (Phi-Winkel). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 3.17b gezeigt. Dargestellt ist der Scan um den 220 (rote Kurve) und den 311 (schwarze Kurve) Reflex vom (111) orientierten InSb-Substrat. Gemäß der Raumgruppe von InSb ist die 120°-Symmetrie in beiden Fällen deutlich zu erkennen. Im Fall der InSb-Nanodrähte auf $InSb(111)_{Sb}$ ist hingegen eine 60° Symmetrie zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Nanodrähte in zwei unterschiedlichen azimuthalen Orientierungen auf dem Substrat aufwachsen können. Die Orientierungsbeziehung an der Grenzfläche zwischen

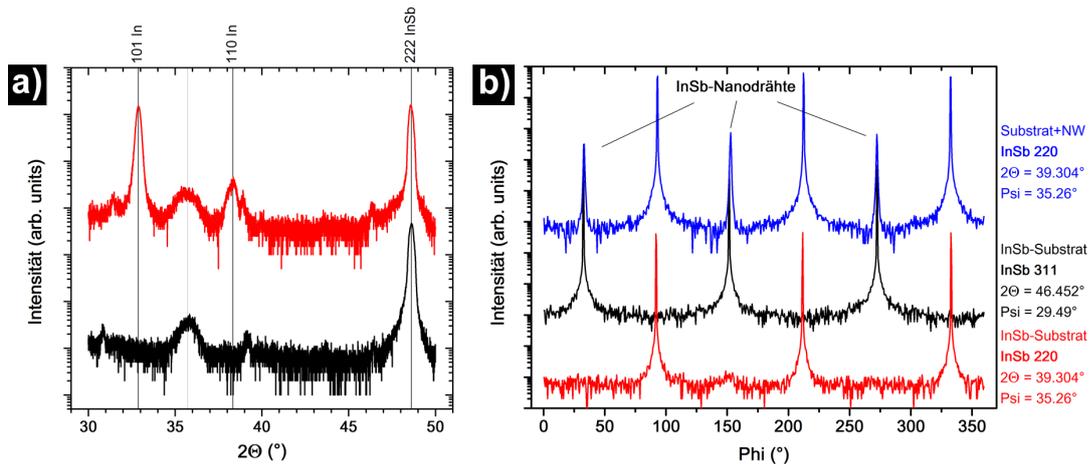


Abbildung 3.17: a) zeigt eine XRD-Analyse von einer Probe, die im Vakuum abgekühlt wurde (rote Kurve) und einer Probe die unter Sb-reichen Bedingungen abgekühlt wurde (schwarze Kurve). b) Zeigt einen Phi-Scan, der die Orientierung der Nanodrähte in Bezug auf das Substrat zeigt.

Draht und Substrat entspricht hier der Orientierungsbeziehung eines Zwillings in einem einzelnen Nanodraht. Auf diese Art und Weise ist es also möglich, zwischen InSb-Substrat und InSb-Nanodrähten zu differenzieren und die Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Drähten zu bestimmen.

Einfluss der Temperatur auf die Defektdichte

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $f_{TMIn} = 0,175 \text{ sccm}$, $f_{TESb} = 0,35 \text{ sccm}$, $InSb(111)_{Sb}$

Varierte Parameter: $T_{Growth} = 340^\circ\text{C}$ bis $T_{Growth} = 380^\circ\text{C}$

Es wurden Nanodrähte bei zwei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen gezüchtet, um den Einfluss der Temperatur auf die planare Defektdichte innerhalb der Nanodrähte zu untersuchen. Abbildung 3.18a zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Nanodrahtes, der bei $T_{Growth} = 340^\circ\text{C}$ gezüchtet wurde. Deutlich ist die hohe Anzahl an Stapelfehlern und Zwillingen zu erkennen. Die planare Defektdichte beträgt etwa ein Defekt pro 6 nm. Abbildung 3.18b zeigt das entsprechende mittels FFT berechnete Beugungsbild der HRTEM-Aufnahme. Aufgrund der hohen Defektdichte sind die diskreten Spots kaum noch zu erkennen.

Erhöht man die Wachstumstemperatur auf 380°C , verringert sich die Defektdichte deutlich. Die Auswertung der HRTEM-Aufnahmen ergibt eine Defektdichte von etwa einem Defekt pro 30 nm. Eine Änderung der Wachstumstemperatur um nur ca. 20 K reduziert die Defektdichte um einen Faktor 20. Eine entsprechende HRTEM-Aufnahme zusammen mit dem dazugehörigen Beugungsbildern (mittels FFT berechnet) ist in Abbildung 3.18c und d gezeigt. Bei diesen Temperaturen kommt es nicht mehr zu ungeordneter Stapelfehlerbildung, sondern es entstehen idiomorphe Zwillingssegmente, die durch einzelne Stapelfehler separiert werden. Dies spiegelt sich auch in dem entsprechenden Beugungsbild

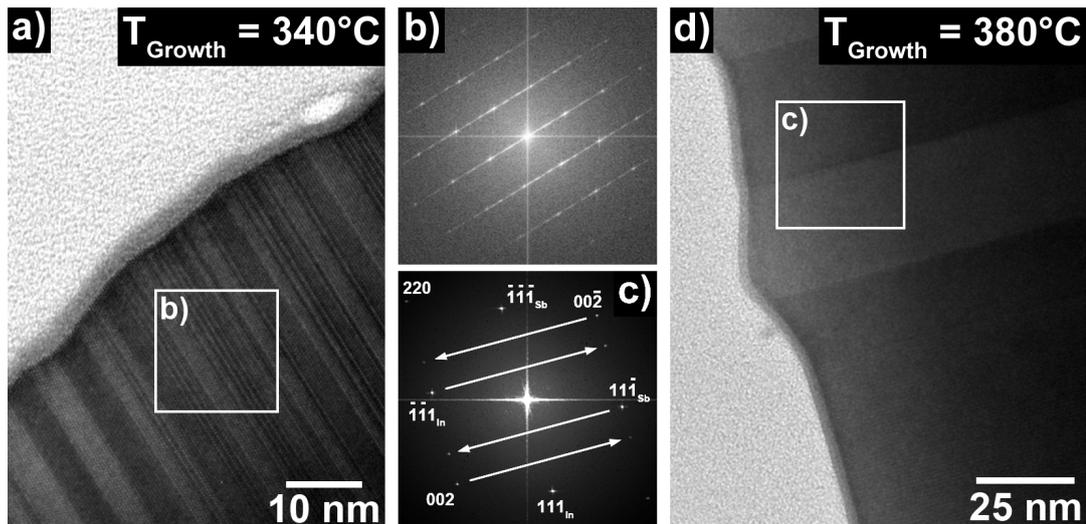


Abbildung 3.18: HRTEM-Aufnahmen von Nanodrähten, die bei $T_{\text{Growth}} = 340^\circ\text{C}$ (a) und bei $T_{\text{Growth}} = 380^\circ\text{C}$ (d) gezüchtet wurden. Auch gezeigt sind die entsprechenden mittels FFT berechnete Beugungsbilder der HRTEM-Aufnahmen (b und c).

wider, indem die gleiche Spiegelsymmetrie zu erkennen ist wie in der originalen HRTEM-Aufnahme.

3.6.3 Realstruktur von HT-Nanodrähten

Im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten Nanodrähten wurde bei Drähten, die oberhalb von 411°C gezüchtet wurden, keine Stapelfehler und damit auch keine Zwillingbildung beobachtet. Da davon ausgegangen wird, dass in diesem Wachstumsregime die Zusammensetzung des Initiatorpartikels stark von der Zusammensetzung des Partikels im LT-Wachstumsregime abweicht, soll der Fokus nun auf der chemischen und strukturellen Charakterisierung eben jenes Partikels liegen.

Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 3.19a zeigt eine konventionelle TEM-Aufnahme eines InSb-Nanodrahtes, der bei $T_{\text{Growth}} = 438^\circ\text{C}$ auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ gezüchtet wurde. Die Drähte wurden nach dem Wachstumsprozess von den Substraten abgelöst und in eine leicht flüchtige Lösung überführt. Mithilfe dieser Lösung wurden die Drähte anschließend auf einen TEM-Probenträger aufgebracht. Es ist somit nicht mehr möglich die Beziehung zwischen Nanodraht und Substrat zu bestimmen. Bereits in dieser Aufnahme sind keine Kontraständerungen zu beobachten, die auf planare Defekte innerhalb des Drahtes hinweisen. Weiterhin ist festzuhalten, dass keine konusförmige Verformung des Drahtes zu erkennen ist. Als drittes kann festgestellt werden, dass der Durchmesser des Initiatorpartikels deutlich kleiner ist als der Durchmesser des Drahtes.

In Abbildung 3.19b ist eine HRTEM-Aufnahme (entlang der $[110]$ -Zonenachse) des gerade diskutierten Drahtes zu sehen. Der Fokus liegt dabei auf der Grenzflächen zwischen dem

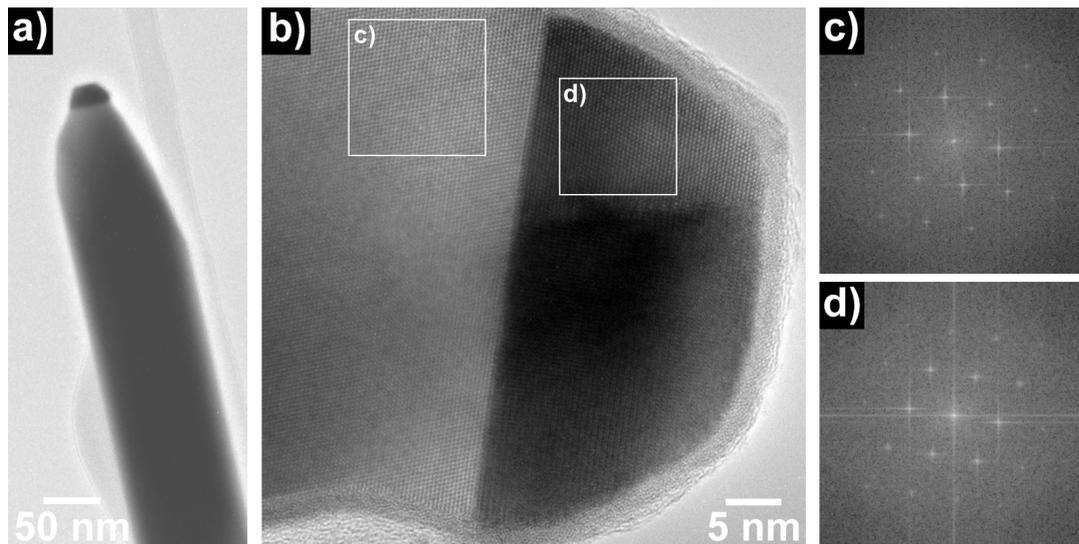


Abbildung 3.19: TEM- beziehungsweise HRTEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten sind in a) und b) gezeigt. Diese wurden bei 438°C auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ gezüchtet. Alle Aufnahmen wurden entlang der $[110]$ -Zonenachse aufgenommen. Auch gezeigt sind zwei Beugungsbilder der entsprechend gekennzeichneten Bereiche in b).

InSb-Draht und dem Initiatorpartikel. Abbildung 3.19c und d zeigen zwei Beugungsbilder der entsprechenden Bereiche in Abbildung 3.19b. Aufgrund der Symmetrie der Beugungspunkte und deren Abstandsverhältnisse konnte bestätigt werden, dass es sich dabei um InSb beziehungsweise um AuIn_2 handelt. Die Zusammensetzung des Partikels wurde zusätzlich mithilfe einer EDX-Analyse bestätigt. Besonders interessant ist die Tatsache, dass das AuIn_2 nahezu die gleiche Gitterkonstante (Gitterfehlpassung entspricht 0,3%) wie InSb aufweist. Es wurde bereits in der Literatur diskutiert, dass diese Tatsache unter Umständen für das defektfreie Wachstum der InSb-Nanodrähte mitverantwortlich ist [Car08, Car09b].

Chemische Zusammensetzung

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wurde das gleiche Experiment wie beim LT-Wachstum durchgeführt. Eine Probe wurde gleich nach dem Wachstum im Vakuum abgekühlt, eine zweite Probe wurde nach dem Wachstumsprozess in einer Sb-reichen Atmosphäre auf 250°C abgekühlt. In diesem Fall wurde der TMin-Fluss abgeschaltet und der TESb-Fluss unverändert laufen gelassen. Anschließend wurden beide Proben mithilfe einer XRD-Phasenanalyse untersucht.

Abbildung 3.20 zeigt das Ergebnis dieser integralen Phasenanalyse für die Probe, die nach dem Wachstum im Vakuum abgekühlt wurde (schwarze Kurve) und der zweiten Probe, die unter Sb-reichen Bedingungen abgekühlt wurde (rote Kurve). Da InSb und AuIn_2 eine nahezu identische Gitterkonstante aufweisen ($a_{\text{InSb}} = 0,6495 \text{ nm}$ beziehungsweise $a_{\text{AuIn}_2} = 0,6472 \text{ nm}$), ist die Differenzierung zwischen den beiden Phasen mittels XRD vergleichsweise schwierig. Erst bei sehr großen 2θ -Winkeln ist eine Differenzierung zwischen den

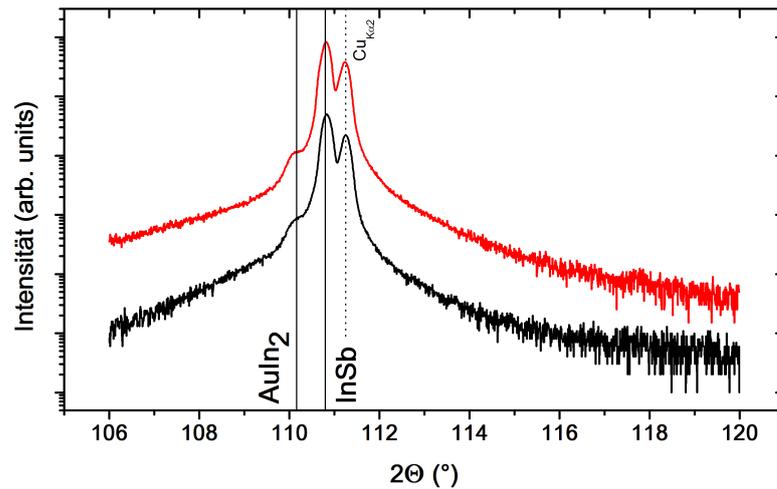


Abbildung 3.20: XRD-Phasenanalyse an einer Probe, die nach dem Wachstum im Vakuum abgekühlt wurde (schwarze Kurve) und einer zweiten Probe, die unter Sb-reichen Bedingungen abgekühlt wurde (rote Kurve).

beiden Phasen möglich. Weiterhin scheinen die unterschiedlichen Abkühlverfahren keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Initiatorpartikels zu haben. Dies steht auch im Einklang mit der Interpretation des Wachstumsprozesses mithilfe der Phasendiagramme. Weiterhin scheint die AuIn_2 -Phase chemisch sehr stabil zu sein. So scheint es nicht möglich zu sein durch den ein Überangebot von Sb das Partikel an In zu verarmen. Diese Tatsache ist gerade in Bezug auf die Synthese von axialen Heterostrukturen problematisch, da ein einfacher Wechsel zwischen den Gruppe-III-Vorläufern nicht möglich zu sein scheint.

3.7 Verringerung des parasitären Wachstums

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie das unerwünschte InSb-Schichtwachstum unterdrückt beziehungsweise ganz verhindert werden kann. Im Speziellen wird der Einfluss der Wachstumstemperatur, des V/III-Verhältnisses und des verwendeten Substrates mit Bezug auf die Bildung von parasitärem InSb im detail diskutiert.

3.7.1 Einfluss der Wachstumstemperatur

Als erstes soll im LT-Wachstumsregime der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Bildung der parasitären InSb-Schicht diskutiert werden. Die verwendeten Wachstumsparameter sind in der nachfolgenden Tabelle genannt. Die Versuche wurden mit kolloidalem Au auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ und bei Substrattemperaturen zwischen 300°C bis 400°C durchgeführt.

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $f_{\text{TMin}} = 0,175 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 0,35 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $T_{\text{Growth}} = 300 \text{ bis } 400^\circ\text{C}$

Abbildung 3.21 zeigt SEM-Aufnahmen von den gezüchteten Strukturen. Zunächst fällt auf, dass das Wachstum bei Temperaturen unterhalb von 300°C ausbleibt. Auch bei noch niedrigeren Temperaturen wurde weder Nanodraht- noch Schichtwachstum beobachtet. Dies kann verstanden werden, wenn man die minimale Zersetzungstemperatur von TMI_n in Betracht zieht. Diese wird in der Literatur mit ca. 300°C angegeben [Buc88, McC91]. Bei hohen Wachstumstemperaturen scheint das parasitäre Schichtwachstum das Nanodrahtwachstum zu limitieren.

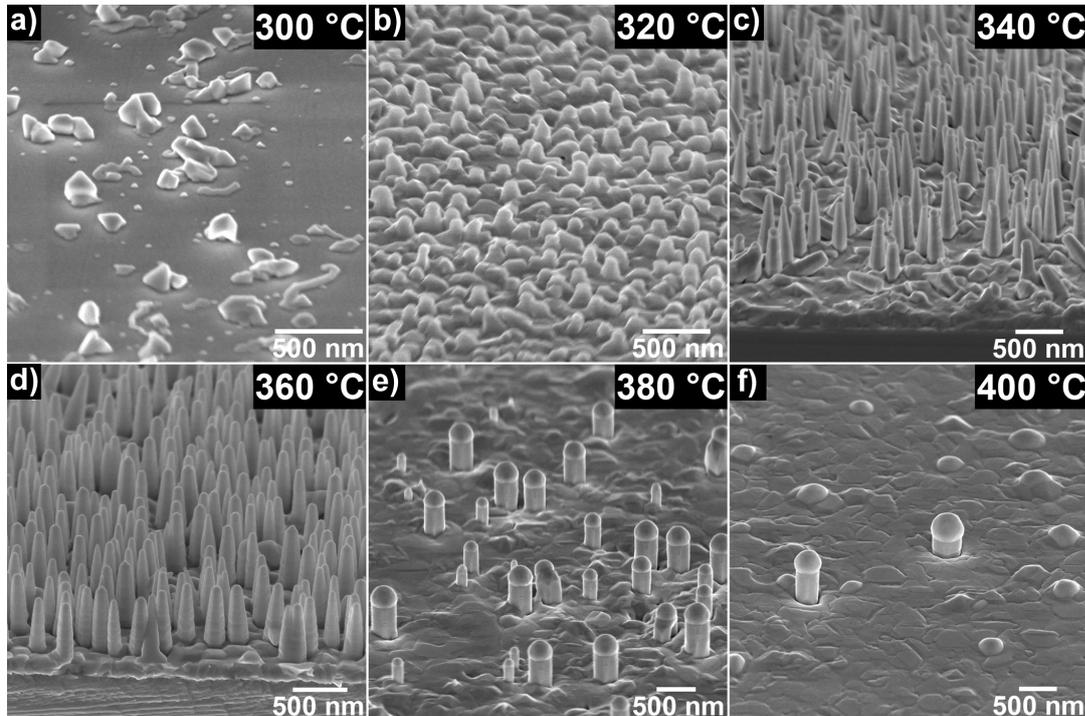


Abbildung 3.21: Temperaturabhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ bei Temperaturen zwischen 300°C und 400°C. Das Drahtwachstum startet bei Temperaturen von etwa 320°C. Deutlich zu erkennen ist die Konusform der Nanodrähte bei Temperaturen unterhalb von 380°C. Des Weiteren bildet sich bei allen Temperaturen eine parasitäre InSb-Schicht, die mit steigenden Temperaturen deutlich ausgeprägter ist.

Morphologie der LT-Nanodrähte

Im Temperaturbereich zwischen 320°C und 360°C kommt es sowohl zum LT-Nanodrahtwachstum als auch zum Wachstum einer geschlossenen InSb-Schicht. Die Nanodrähte zeigen in diesem Temperaturbereich eine ausgeprägte Konusform. Auch dies kann erklärt werden, indem man in Betracht zieht, dass bei diesen Temperaturen das TMI_n noch nicht vollständig pyrolysiert ist. Dies hat zur Folge, dass das effektive V/III-Verhältnis am In-Tropfen deutlich höher ist, als durch das Massenflussverhältnis vorgegeben wird. Im LT-Wachstumsregime führt ein höheres V/III-Verhältnis zu einer stärker ausgeprägten Konusform, da der Tropfen langsam an In verarmt und damit der Durchmesser des Tropfens kontinuierlich reduziert wird. Der Einfluss des V/III-Verhältnisses

auf die Morphologie der Drähte wird ausführlicher in Abschnitt 3.7.2 behandelt. Zusätzlich zum kleiner werdenden In-Tropfen kann es zur InSb-Abscheidung auf den Seitenfacetten des Drahtes kommen, was ebenfalls zu einer stärker ausgeprägten Konizität führt. Zwischen diesen beiden parallel stattfindenden Effekten kann an dieser Stelle nicht differenziert werden.

Bei Temperaturen ab 380°C kann die Konusform der Nanodrähte nicht mehr beobachtet werden. Es bilden sich Seitenfacetten der {110}-Familie. Bei Temperaturen um 380°C ist die thermisch induzierte Pyrolyse des TMI_n nicht mehr durch die Temperatur beschränkt und beträgt annähernd 100%. Des Weiteren ist zu beobachten, dass bei Temperaturen um 380°C auch der Durchmesser der Nanodrähte, im Vergleich zu den bei geringeren Temperaturen gezüchteten Nanodrähten, deutlich zugenommen hat.

Parasitäres InSb-Schichtwachstum

Wie bereits erwähnt, kann bei allen diskutierten Temperaturen zusätzliches Schichtwachstum beobachtet werden. Dieses ist mit steigenden Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt. Bei einer Wachstumstemperatur von etwa 400°C ist die Wachstumsrate der Schicht und der Nanodrähte, in erster Näherung, gleich groß, sodass die Nanodrähte komplett von der zusätzlich wachsenden Schicht eingebettet werden. Diese qualitativen Beobachtungen sollen nun quantifiziert und detailliert diskutiert werden. Um die Wachstumsraten sowohl von den InSb-Nanodrähten als auch der InSb-Schicht zu bestimmen, wurden die Nanodrahtlänge und die Schichtdicke mittels SEM gemessen und auf die verwendeten Wachstumszeiten normiert. Anschließend wurden die ermittelten Wachstumsraten über der Temperatur aufgetragen, wie in Abbildung 3.22a graphisch dargestellt.

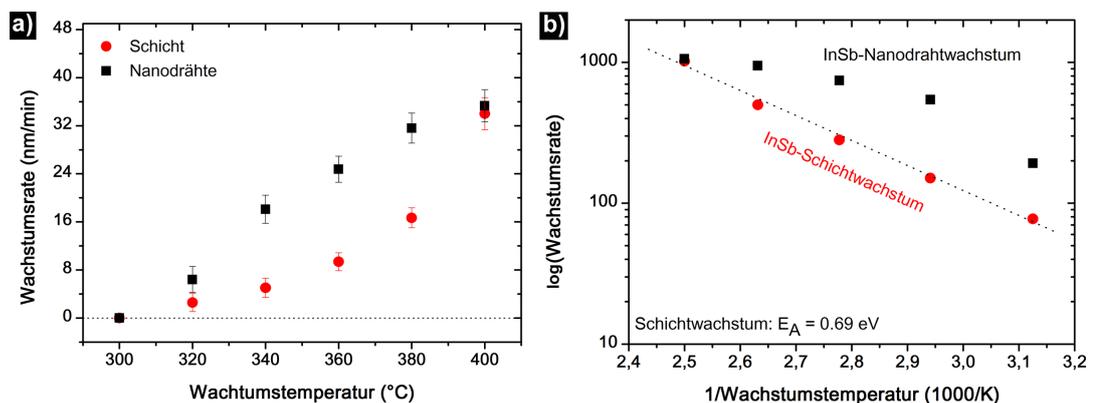


Abbildung 3.22: Wachstumsrate von InSb-Nanodrähten und parasitärer Schicht in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur (links). Arrhenius-Auftragung der Daten, samt linearem Fit für das Schichtwachstum (rechts).

Wie bereits auf den SEM-Aufnahmen zu erkennen war, kommt es zu keinerlei Wachstum bei Temperaturen unterhalb von 320°C. Bei Temperaturen größer 320°C tritt sowohl Schichtwachstum als auch Nanodrahtwachstum ein. Bei einer Wachstumstemperatur von 400°C wächst die Schicht in etwa genau so schnell wie die Nanodrähte, was dazu führt,

dass diese komplett eingebettet werden. Es kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die Schichtwachstumsrate bei noch höheren Temperaturen und gleichbleibend niedrigen V/III-Verhältnissen weiterhin exponentiell zunimmt und keinerlei Drahtwachstum mehr zu beobachten ist. An dieser Stelle ist die maximale Wachstumstemperatur durch das Schichtwachstum limitiert.

Die besten Ergebnisse, in Hinblick auf das Wachstum von nicht eingebetteten Nanodrähten, wurden bei Temperaturen von 340°C beziehungsweise 360°C beobachtet. Bei diesen Wachstumstemperaturen beträgt das Verhältnis von Nanodraht- zu Schichtwachstum 3,6 beziehungsweise 2,9. Diese Ergebnisse sind jedoch noch nicht zufriedenstellend. Da die Änderung der Temperatur allein keine weitere Verbesserung bezüglich einer Vermeidung des zusätzlichen Schichtwachstums bringt, müssen die Einflüsse weiterer Parameter wie etwa des V/III-Verhältnisses oder der Substratmaterialien diskutiert werden.

Kinetische Betrachtung des LT-Wachstums

Eine weiterführende kinetische Betrachtung des Schichtwachstums kann mithilfe der sogenannten Arrhenius-Auftragung erfolgen. Dabei wird der Logarithmus der Wachstumsrate über der inversen Temperatur aufgetragen. Dies ist in Abbildung 3.22b sowohl für das Schichtwachstum als auch für das Nanodrahtwachstum dargestellt. Für das Schichtwachstum ergibt sich in dieser Auftragung eine lineare Abhängigkeit. Aus der Steigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie unter Annahme eines thermisch-aktivierten Prozess erster Ordnung bestimmt werden. Kinetische Prozesse erster Ordnung zeichnen sich dadurch aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch genau einen thermisch-aktivierten Prozess limitiert wird. Für den Fall des InSb-Schichtwachstums wurde eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,69$ eV bestimmt.

Es wird davon ausgegangen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Prozess die thermische Zersetzung von TMIIn auf der InSb-Substratoberfläche ist. Da keine Literaturdaten über die heterogene Pyrolyse von TMIIn auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ vorliegen, können die ermittelten Werte nur mit der TMIIn-Zersetzung auf InP-Substraten verglichen werden. Für diesen wurde eine Aktivierungsenergie von 0,94 eV gefunden [Per07]. Diese beiden Werte stimmen hinreichend gut überein, so dass im Folgenden davon ausgegangen wird, dass die Zersetzung von TMIIn auf der Substratoberfläche das Wachstum der InSb-Schicht limitiert.

Für das Nanodrahtwachstum kann eine solche Aktivierungsenergie nicht bestimmt werden, da das Nanodrahtwachstum anscheinend nicht nur von einem einzigen Schritt thermisch limitiert wird, sondern von einer Vielzahl (vergleiche hierzu Abschnitt 3.1), da sich bei der Arrhenius-Auftragung der Nanodrahtwachstumsgeschwindigkeit keine Gerade ergibt, sondern eine Abhängigkeit höherer Ordnung.

Abschließende Bemerkungen: Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich bei Temperaturen zwischen 300°C und 400°C neben den Nanodrähten auch immer

eine parasitäre InSb-Schicht bildet. Das beste Verhältnis zugunsten der Nanodrähte kann zwischen 340°C und 360°C erzielt werden. Jedoch kommt es bei diesen niedrigen Temperaturen zu einer ausgeprägten Konusform der Drähte, die erst bei Temperaturen oberhalb von 380°C nicht mehr zu beobachten ist. Für das InSb-Schichtwachstum wurde eine Aktivierungsenergie von 0,69 eV bestimmt. Durch den Vergleich mit Literaturdaten wurde dieser Wert der heterogenen Zersetzung von TMIIn auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ zugeordnet.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $f_{\text{TMIIn}} = 0,1 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 1,5 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $T_{\text{Growth}} = 410^\circ\text{C bis } 465^\circ\text{C}$

Auch im HT-Wachstumsregime wurde die Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur untersucht. Zu diesem Zweck wurden Nanodrähte auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ mit den im Kasten angegebenen Parametern und unter Verwendung von Au-Partikeln aus einer kolloidalen Lösung, abgeschieden. Die Wachstumsrate der Nanodrähte wurde ermittelt, indem die gemessene Nanodrahtlänge auf die Wachstumszeit normiert wurde. Die Auftragung der Wachstumsrate über der Wachstumstemperatur ist in Abbildung 3.23a gezeigt. Das HT-Wachstum tritt erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 410°C auf. Mit steigender Temperatur nimmt die Wachstumsrate innerhalb der Standardabweichung leicht zu, bis ein Maximum bei ca. 440°C erreicht wird. Danach nimmt die Wachstumsrate mit steigender Temperatur wieder ab. Versuche oberhalb von 465°C wurden nicht durchgeführt, da erste Degradationserscheinungen am Substrat auftraten. Die Abnahme der Wachstumsrate kann mit der Desorption der Vorläufer von der Substratoberfläche erklärt werden. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, wird dieser Teilprozess mit steigender Temperatur immer wahrscheinlicher.

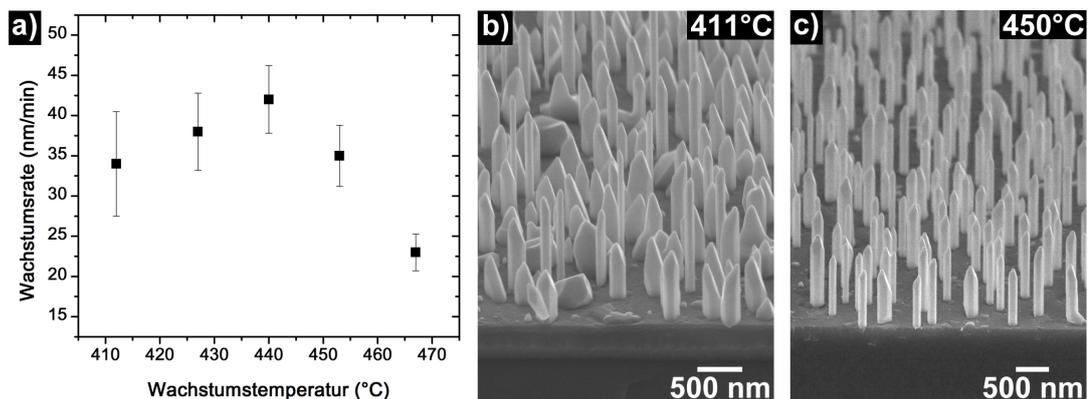


Abbildung 3.23: Die Wachstumsrate von InSb-Nanodrähten auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur im HT-Wachstumsregime. Ebenfalls gezeigt, zwei typische SEM-Aufnahmen von Proben, die bei 411°C beziehungsweise 450°C hergestellt wurden.

Morphologie der HT-Nanodrähte

Abbildung zeigt 3.23 SEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten, die bei 411°C beziehungsweise 450°C gezüchtet wurden. Auf diesen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Temperatur nicht nur Einfluss auf die Wachstumsrate hat, sondern sich mit Änderung der Wachstumstemperatur auch die Morphologie der Drähte ändert. Prinzipiell haben die hier untersuchten InSb-Nanodrähte $\{1-10\}$ -Seitenfacetten. Diese Art der Seitenfacetten wurde beim Wachstum von $A^{III}Sb$ -Nanodrähten auch von anderen Gruppen beobachtet [Jep08b, Erc09]. Dies ist ein sehr interessantes Phänomen, da in der Literatur, beim Wachstum von $A^{III}B^V$ -Nanodrähten, meist von $\{-1-12\}$ -Seitenfacetten berichtet wurde [Dic10a, Lug10].

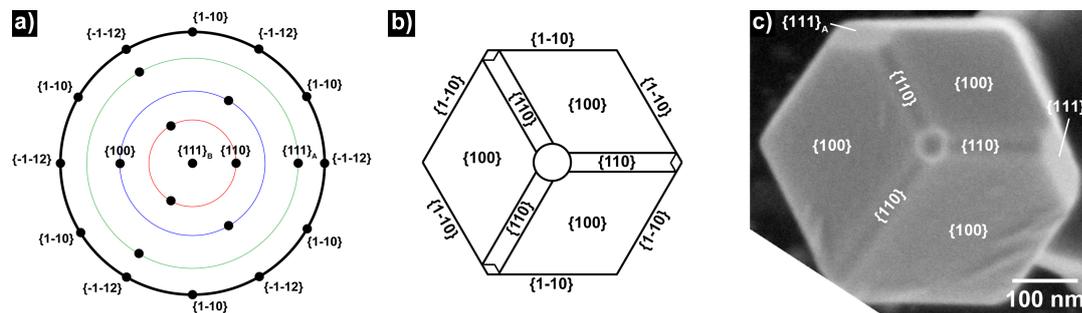


Abbildung 3.24: Stereographische Projektion eines (111) orientierten kubischen Kristalls. Ebenfalls gezeigt ist eine schematische Abbildung des Nanodrahtquerschnitts und eine entsprechende SEM-Aufnahme eines Nanodrahtes.

Wie in Abschnitt 3.8 gezeigt wird, ist der Durchmesser des $AuIn_2$ -Partikels über den gesamten Wachstumsprozess nahezu konstant¹. Kommt es zur Durchmesserzunahme des Nanodrahtes durch radiales Wachstum (vergleiche Abschnitt 3.8), bilden sich niedrig indizierte Flächen aus, um den nun größeren Nanodrahtradius, an den Radius des Initiatorpartikels anzupassen. Bei diesen Flächen handelt es sich um $\{100\}$ -, $\{110\}$ - und teilweise auch kleine $\{111\}_A$ -Flächen, siehe Abbildung 3.24. All dies sind Flächen, die auch bei idiomorphen Wachstum von anderen $A^{III}B^V$ -Verbindungen beobachtet werden [Mol96]. Da das radiale Wachstum bei niedrigen Temperaturen um 411°C stärker ausgeprägt zu sein scheint, kommt es hier im Extremfall zum Wachstum der pyramidenartigen Strukturen.

Eine quantitative Auswertung in Form von Histogrammen der Durchmesserverteilung bei 411°C beziehungsweise 450°C ist in Abbildung 3.25 gezeigt. So werden bei 411°C sowohl Nanodrähte als auch pyramidenartige Strukturen mit Durchmessern zwischen 25 nm und 215 nm beobachtet. Das Substrat ist in $[110]$ orientiert, sodass die Durchmesser der unsymmetrischen Strukturen in dieser Blickrichtung gemessen wurden. Bei 450°C hingegen werden ausschließlich Nanodrähte beobachtet, die Durchmesser von 65 nm bis 145 nm aufweisen.

¹Im Gegensatz zum LT-Wachstum, bei dem sich der Durchmesser des flüssigen In:Au-Legierungstropfens an den zunehmenden Nanodrahtdurchmesser durch Volumenzunahme anpassen kann.

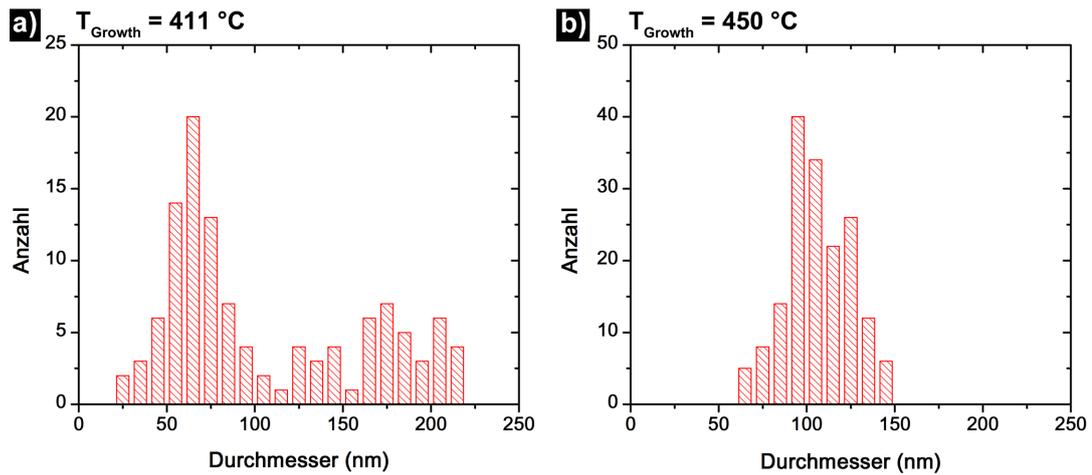


Abbildung 3.25: Histogramme der Durchmesser-Verteilung für Nanodrähte die bei 411°C (links) beziehungsweise bei 450°C (rechts) gezüchtet wurden. Deutlich zu erkennen ist die schärfere Durchmesser-Verteilung bei hohen Temperaturen.

Parasitäres Schichtwachstum im HT-Wachstumsregime

Im ersten Teil dieses Abschnittes wurde gezeigt, dass das parasitäre Schichtwachstum im LT-Wachstumsregime mit steigender Wachstumstemperatur zunimmt. Bei einer Wachstumstemperatur von 400°C beträgt die Schichtwachstumsrate auf InSb(111)_{Sb} etwa 32 nm pro Minute. Obwohl die Wachstumstemperaturen im HT-Wachstumsregime sogar noch höher gewählt wurden (oberhalb von 410°C), wurde kein parasitäres Schichtwachstum beobachtet. Um dieses Phänomen zu erklären, muss in Betracht gezogen werden, dass im HT-Regime die V/III-Verhältnisse wesentlich höher (größer als V/III = 10) gewählt werden. Somit zeigt sich, dass das V/III-Verhältnis einen signifikanten Einfluss sowohl auf das Wachstum von InSb-Nanodrähten als auch auf das Schichtwachstum hat.

Abschließende Bemerkungen: Im HT-Wachstumsregime kann mit höheren Temperaturen ein homogeneres Nanodrahtwachstum realisiert werden. Oberhalb von 440°C ist die Wachstumsrate der Drähte wahrscheinlich durch die verstärkte Desorption der Gruppe-III-Vorläufer von der Substratoberfläche limitiert (vergleiche auch 3.9). Parasitäres Schichtwachstum wurde bei keiner Wachstumstemperatur - obwohl diese oberhalb von 400°C lagen - beobachtet. Das Massenflussverhältnis der Vorläufermaterialien scheint an dieser Stelle signifikanten Einfluss auf das Wachstum zu haben. Eben diese Einflüsse des V/III-Verhältnisses werden im nun folgenden Abschnitt 3.7.2 diskutiert.

3.7.2 Einfluss des V/III-Verhältnisses

Bereits im vorangehenden Abschnitt deutete sich an, dass die Massenflussverhältnisse der Vorläufermaterialien das Nanodrahtwachstum signifikant beeinflussen. In diesem Abschnitt sollen die Effekte des V/III-Verhältnisses auf das InSb-Nanodrahtwachstum ausführlicher diskutiert werden.

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 360^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,175 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $V/\text{III} = 1,5 \text{ bis } V/\text{III} = 3$

Abbildung 3.26 zeigt SEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten, die bei unterschiedlichen V/III-Verhältnissen im LT-Wachstumsregime gezüchtet wurden. Der TESb-Fluss wurde bei konstantem f_{TMIn} so variiert, dass sich V/III-Verhältnisse zwischen 1,5 und 3 einstellen. Bei V/III-Verhältnissen größer als 5 wurde in diesem Regime kein Nanodrahtwachstum beobachtet.

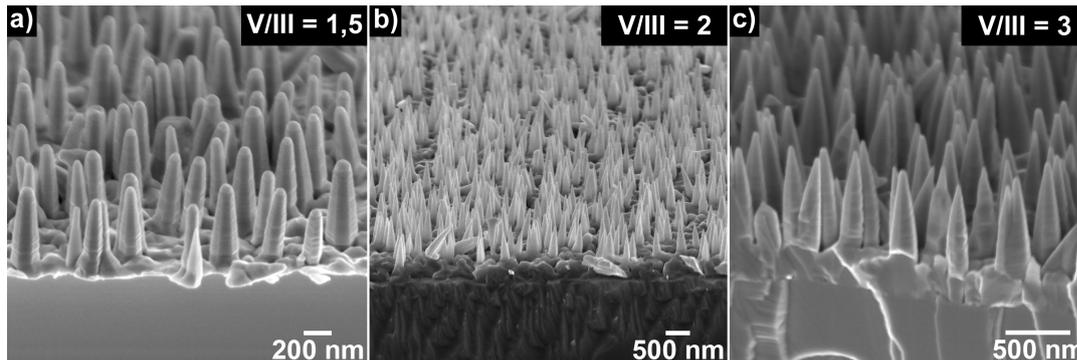


Abbildung 3.26: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Drahtwachstum und das Schichtwachstum. Bei höheren V/III-Verhältnissen sind die In-Tropfen auf den Drähten teilweise nicht mehr zu erkennen.

Aus den SEM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass es bei der gewählten Wachstumstemperatur von 360°C bei allen gewählten Massenflussverhältnissen zu einer konischen Verformung der Nanodrähte kommt und eine parasitäre InSb-Schicht abgeschieden wird. Der Grad der Verformung nimmt mit größer werdendem f_{TESb} zu. Sb-reiche Bedingungen am flüssigen In:Au-Tropfen, die aus dem geringeren In-Angebot resultieren können², führen zu einem kontinuierlich kleiner werdenden Tropfen und somit auch zu einer kontinuierlichen Verringerung des Nanodrahtdurchmessers. So kann die spitz zulaufende Zipfelform erklärt werden. Es wurde beobachtet, dass dieser Effekt im Extremfall zum Abbruch des Wachstumsprozesses führen kann.

Weiterhin ist ersichtlich, dass das parasitäre Schichtwachstum mit höheren V/III-Verhältnissen zunimmt. Untersuchungen zum reinen InSb-Schichtwachstum haben gezeigt, dass dieses bei Massenflussverhältnissen um 3 maximale Wachstumsraten auftreten. Da das Schichtwachstum nicht nur auf der Substratoberfläche, sondern auch auf den Seitenfacetten der Nanodrähte stattfindet, kommt es so zu einer noch stärkeren Konusform der Drähte bei hohen V/III-Verhältnissen. Zwischen den parallel stattfindenden Prozessen zu differenzieren, ist an dieser Stelle nicht möglich.

Bei sehr In-reichen Bedingungen, also sehr niedrigen Massenflussverhältnissen, oder Verhältnissen kleiner als 1 konnte kein Nanodrahtwachstum beobachtet werden. In diesen

²Aufgrund der Kristallisation einer parasitären InSb-Schicht könnte die Diffusion von In zum Tropfen beeinträchtigt und/oder limitiert werden.

Fällen wurden ausschließlich große Indiumtropfen (Durchmesser von einigen 10 Mikrometern) auf der Substratoberfläche beobachtet.

Abschließende Bemerkungen: Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im LT-Wachstumsregime mit niedrigeren V/III-Verhältnissen sowohl das parasitäre Schichtwachstum als auch die konische Verformung abnehmen. Die Begrenzung stellt dabei $V/III = 1,5$ dar. Bei noch In-reicheren Bedingungen ist kein Nanodrahtwachstum mehr zu beobachten. Bei Sb-reicheren Bedingungen wird der In-Tropfen kontinuierlich konsumiert, bis es zum Abbruch des Wachstumsprozesses kommt (nur bei Temperaturen unterhalb von 380°C beobachtet). Bei V/III größer als 5 wurde kein Nanodrahtwachstum beobachtet.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 435^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIIn}} = 0,07 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $V/III = 1,5$ bis $V/III = 20$

Im nun folgenden Teil soll der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Nanodrahtwachstum im HT-Wachstumsregime diskutiert werden. Gezeigt in Abbildung 3.27 ist die Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis unter den oben genannten Bedingungen. Auch gezeigt sind typische SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 10 beziehungsweise 18 gezüchtet wurden.

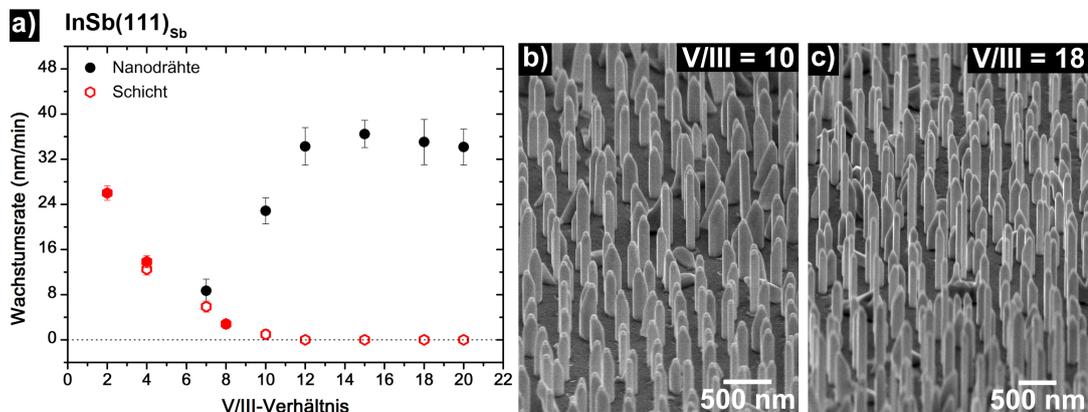


Abbildung 3.27: Gezeigt ist die Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ und SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 10 beziehungsweise 18 gezüchtet wurden.

Das parasitäre Schichtwachstum bei hohen Temperaturen hängt signifikant vom verwendeten V/III-Verhältnis ab. Es fällt auf, dass das Schichtwachstum kontinuierlich mit ansteigendem V/III-Verhältnissen abnimmt. Ab einem $V/III = 10$ ist das Schichtwachstum komplett unterdrückt. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden auch Experimente zum reinen Schichtwachstum durchgeführt, indem auf den Initiator verzichtet wurde. Diese Untersuchungen zeigten, dass das reine Schichtwachstum bei einem

V/III von etwa 3 maximal wird. Analog zu den Beobachtungen beim Nanodrahtwachstum, nahm die Schichtwachstumsrate mit steigenden V/III-Verhältnissen kontinuierlich ab. Die beobachteten Wachstumsraten der InSb-Schicht wurden vom zusätzlichen Nanodrahtwachstum also kaum beeinflusst.

Betrachtet man hingegen das reine Nanodrahtwachstum, beobachtet man eine kontinuierliche Zunahme der Wachstumsrate zwischen $V/III = 6$ und $V/III = 10$. Erst wenn das Schichtwachstum komplett unterdrückt ist, wird die Nanodrahtwachstumsrate maximal. Ein weiteres Anheben des V/III ändert an dieser Stelle kaum noch etwas an der Wachstumsrate. Im Gegensatz zum LT-Nanodrahtwachstum ist bei allen verwendeten V/III-Verhältnissen keine konische Verformung der Drähte zu beobachten.

Diese Interaktion zwischen Schicht- und Nanodrahtwachstum kann nun wie folgt interpretiert werden: Das hohe V/III-Verhältnis und die damit einhergehende, hohe Konzentration an Sb unterdrückt beziehungsweise verhindert das planare InSb-Wachstum auf der Substratoberfläche. Dadurch steht mehr Material für das Drahtwachstum zur Verfügung und in Konsequenz steigt die Nanodrahtwachstumsrate. Die Abhängigkeit der Schicht- und Nanodrahtwachstumsraten vom V/III-Verhältnis werden in Abschnitt 3.9, mithilfe eines theoretischen Modells, detailliert analysiert werden.

Oberflächenrekonstruktion des Substrates

Die beobachtete Abnahme des Schichtwachstums mit höherem V/III-Verhältnis ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine durch die hohe Sb-Konzentration hervorgerufene Sb-Terminierung der Oberfläche zurückzuführen. Eine Gruppe-V-basierte Oberflächenrekonstruktion ist für eine Vielzahl von III-V-Substraten beschrieben worden (vergl. Abschnitt 3.2). Die vorhandene Literatur über die Oberflächenrekonstruktion von InSb-Substraten beschreibt eine stabile Sb-terminierte Oberfläche unter Sb-reichen Bedingungen [Nor81, Mis98].

In der Literatur ist eine starke Abnahme der GaSb-Schichtwachstumsrate mit steigendem Sb-Partialdruck beschrieben worden [Foo97, Foo98]. Diese Beobachtung wird damit begründet, dass die Wahrscheinlichkeit der Adsorption und damit auch der Pyrolyse von den Gruppe-III-Vorläufern signifikant reduziert wird. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, ist für die thermische Zersetzung der Gruppe-III-Vorläufer die Adsorption auf der Substratoberfläche eine grundlegende Voraussetzung. Ein weiterer Effekt ist die bevorzugte Desorption von TMIn aufgrund der verringerten Anzahl an freien Oberflächenpositionen.

Abbildung 3.28 zeigt schematisch die 2×2 Oberflächenrekonstruktion eines $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ -Substrates unter Sb-reichen Bedingungen. Bei dieser Art von Rekonstruktion werden die freien Bindungen der relaxierten Oberfläche durch Sb-Trimere abgesättigt. Diese Trimere sind sehr stabil und bilden sich sehr leicht auf der schon Sb-terminierten $(111)_{\text{Sb}}$ -Oberfläche.

Die Abnahme der Schichtwachstumsrate mit steigendem V/III-Verhältnis ist ein gutes Indiz für einen solchen Mechanismus. Es ist davon auszugehen, dass es auf der Oberfläche

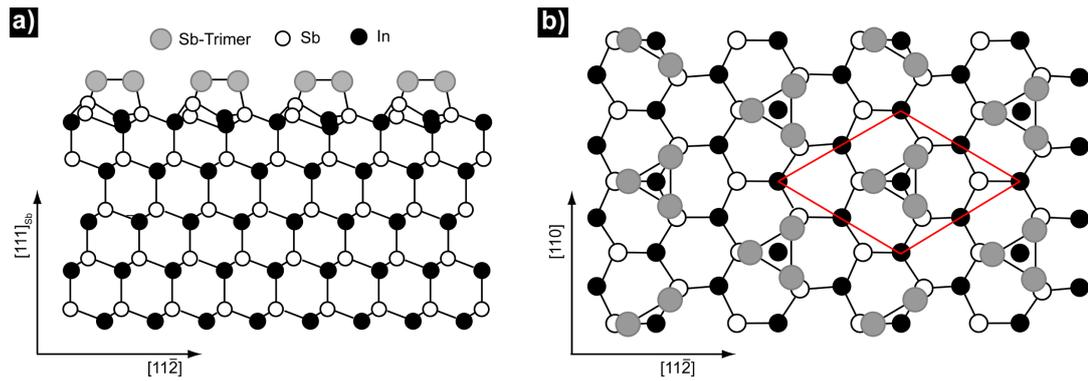


Abbildung 3.28: Die Sb-basierte 2×2 Oberflächenrekonstruktion eines $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ -Substrates. Dargestellt ist sowohl die Seitenansicht (links) als auch die Draufsicht (rechts) auf solch eine rekonstruierte (111)-Oberfläche. Abbildung nach [Mis98].

zu einer Verringerung der TMIIn -Zersetzung kommt und somit die In-Konzentration auf der Oberfläche abnimmt. Hierdurch würde auch die Wahrscheinlichkeit der planaren Nukleation kleiner werden, was die Diffusionslänge der In-Vorläufer vergrößern würde (vgl. Gleichungen 3.3 und 3.4). Es stände somit mehr In für das Nanodrahtwachstum zur Verfügung, was zu der höheren axialen Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte führt, sobald das planare Wachstum komplett unterdrückt ist.

Da die stabile Rekonstruktion der Oberfläche stark von der Art des Substrates abhängt, wird in den nächsten beiden Paragraphen der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Wachstum von InSb-Nanodrähten auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ und $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$ diskutiert.

HT-Wachstumsregime (AuIn_2 -unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 428^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIIn}} = 0,07 \text{ sccm}$, $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$

Varierte Parameter: $V/\text{III} = 2 \text{ bis } V/\text{III} = 18$

Untersucht wurde deshalb der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Drahtwachstum und das Schichtwachstum auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$. Gezeigt in Abbildung 3.29 ist die Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis sowie SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 6 beziehungsweise 15 gezüchtet wurden. Die Prozentzahlen geben den Grad der Oberflächenbedeckung durch parasitäres Schichtwachstum an. Es kommt noch zum parasitären Wachstum von InSb, selbst bei hohen V/III-Verhältnissen, jedoch bildet sich keine geschlossene InSb-Schicht.

Insgesamt ist das parasitäre Schichtwachstum auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ deutlich stärker ausgeprägt als auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$. Auch ist das V/III-Verhältnis, ab dem das Nanodrahtwachstum nicht mehr vom Schichtwachstum beeinflusst wird, deutlich höher, der Wert liegt in diesem Fall bei etwa 15. Es ist somit ein deutlich höherer TESb -Fluss und damit auch höherer Sb-Partialdruck in der Gasphase notwendig, um auf einem In-terminierten InSb-Substrat eine stabile Sb-Rekonstruktion zu erzeugen, in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen [Nor81].

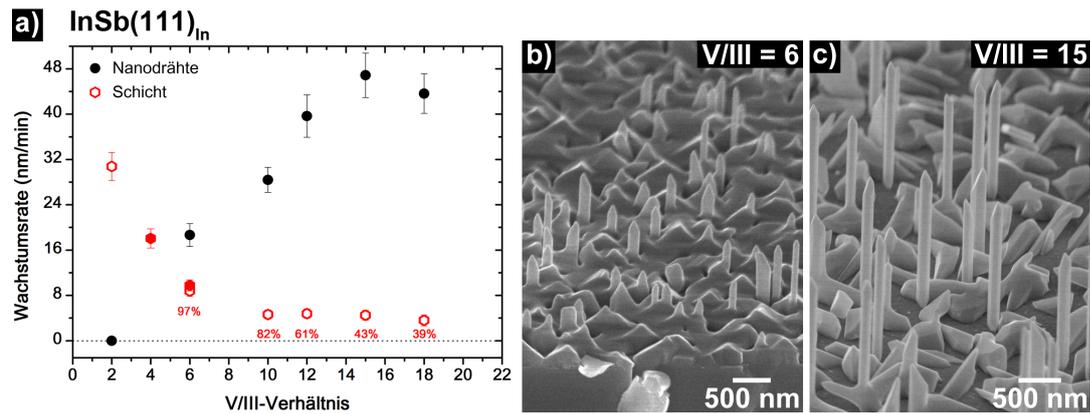


Abbildung 3.29: Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis auf InSb(111)_{In}, sowie SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 6 beziehungsweise 15 gezüchtet wurden. Die Prozentzahlen geben den Grad der Oberflächenbedeckung durch parasitäres Wachstum an.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)
 Konstante Parameter: $T_{Growth} = 428^{\circ}C$, $f_{TMIn} = 0,07$ sccm, InAs(111)_{As}
 Variierte Parameter: $V/III = 1,5$ bis $V/III = 18$

Es stellt sich nun die Frage, ob mithilfe von Sb auch As-basierte Substrate wie zum Beispiel InAs(111)_{As} passiviert werden können. In Abbildung 3.30 ist die Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis gezeigt. Ebenfalls dargestellt sind SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 12 beziehungsweise 18 auf InAs(111)_{As} gezüchtet wurden. Wieder geben die Prozentzahlen den Grad der Oberflächenbedeckung durch parasitäres Wachstum an.

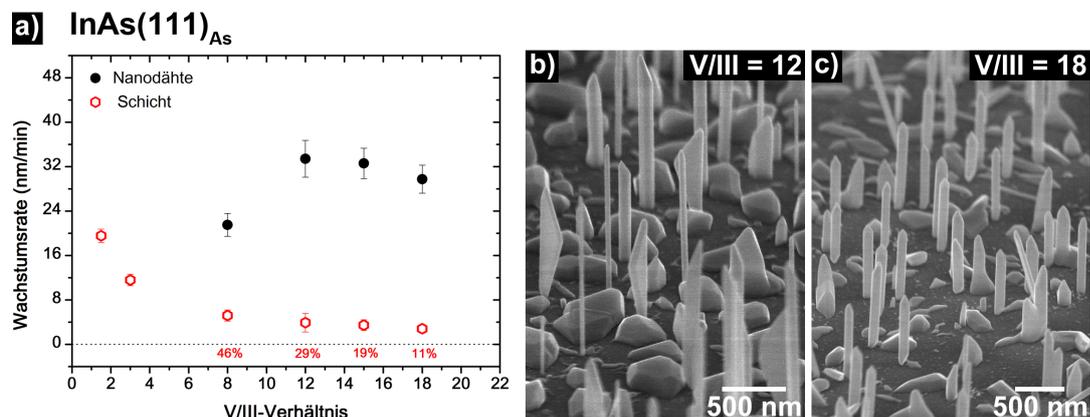


Abbildung 3.30: Nanodrahtwachstumsrate und die Schichtwachstumsrate in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis für das Wachstum auf InAs(111)_{As} sowie SEM-Aufnahmen von Proben, die bei V/III-Verhältnissen von 12 beziehungsweise 18 gezüchtet wurden. Die Prozentzahlen geben den Grad der Oberflächenbedeckung durch parasitäres Wachstum an.

Auch auf InAs ist das Verhalten von Nanodraht- und Schichtwachstum ganz ähnlich zu dem Verhalten auf den InSb-Substraten. Ab einem V/III-Verhältnis von etwa 12 ist kaum noch ein Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Nanodrahtwachstum zu beobachten.

Das Schichtwachstum ist also so weit unterdrückt, dass kein Einfluss auf das Nanodrahtwachstum mehr zu beobachten ist. Die entsprechende Schlussfolgerung ist, dass anscheinend auch auf InAs-Substraten eine stabile Sb-Terminierung möglich ist.

3.7.3 Einfluss des Substrates

Wie bereits gezeigt wurde, hat neben der Wachstumstemperatur auch das verwendete Substrat einen erheblichen Einfluss auf das Nanodraht- und Schichtwachstum. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden zunächst im LT-Wachstumsregime InSb-Nanodrähte auf InAs(111)_{As} abgeschieden. Die Ergebnisse zum LT-Wachstum auf InSb(111)_{Sb} wurden bereits in Abschnitt 3.7.1 diskutiert.

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $f_{TMIn} = 0,175$ sccm, $f_{TESb} = 0,35$ sccm, InAs(111)_{As}

Varierte Parameter: $T_{Growth} = 300$ bis 400°C

Abbildung 3.31a zeigt die Wachstumsrate von InSb-Nanodrähten und parasitärer InSb-Schicht in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur auf InAs(111)_{As}. Weiterhin zeigt Abbildung 3.31b und c SEM-Aufnahmen von Nanodrähten, die bei 340°C beziehungsweise 400°C gezüchtet wurden.

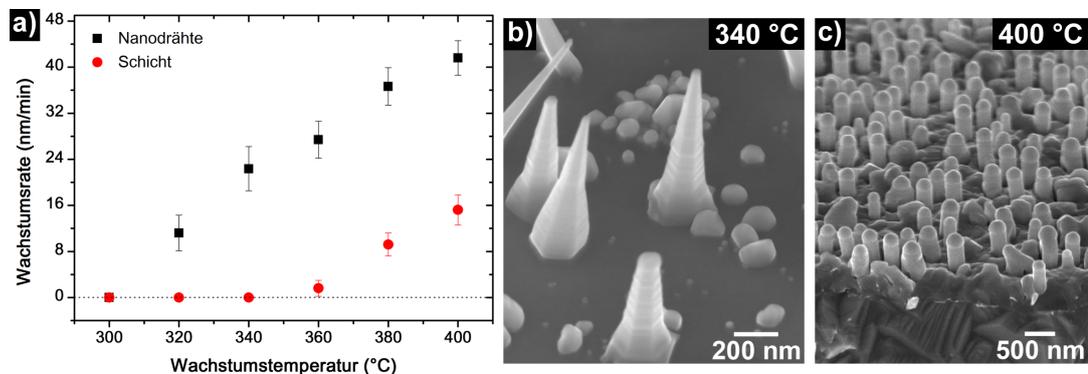


Abbildung 3.31: Wachstumsrate von InSb-Nanodrähten und parasitärer Schicht in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur auf InAs(111)_{As} und SEM-Aufnahmen von Nanodrähten bei 340°C und 400°C .

Zunächst wurde festgestellt, dass sich die Wachstumsrate der Nanodrähte nicht signifikant von der Wachstumsrate auf InSb(111)_{Sb} unterscheidet. (Vergleiche hierzu Abschnitt 3.7.1.) Jedoch unterscheidet sich die Wachstumsrate der InSb-Schicht deutlich von dem Wachstum auf InSb(111)_{Sb}. So beträgt auf InAs-Substraten das Verhältnis von Nanodraht- zu Schichtwachstum bei 360°C etwa 17. Im Vergleich dazu ist das Verhältnis auf InSb-Substraten bei 360°C nur etwa 3 (vergleiche Abschnitt 3.7.1). Selbst bei 400°C ist es somit möglich, auf InAs-Drähte zu züchten, die teilweise nicht von der parasitären Schicht eingebettet sind.

Es fällt auf, dass sich auf InAs bei Temperaturen unterhalb von 360°C keine parasitäre Schicht bildet. Es ist somit möglich im LT-Wachstumsregime bei 320°C und bei 340°C gänzlich freistehende InSb-Nanodrähte direkt auf einem halbleitenden Substrat zu synthetisieren.

Wie bereits in Abschnitt 3.7.1 für das Wachstum auf InSb, wurde die Aktivierungsenergie für das InSb-Schichtwachstum auf InAs über eine Arrhenius-Auftragung bestimmt. Es wurde eine Aktivierungsenergie von 0,71 eV ermittelt. Dieser Wert weicht innerhalb der Fehlergrenzen nur minimal von der Aktivierungsenergie des Schichtwachstums auf InSb(111)_{Sb} ab, für welches eine Aktivierungsenergie von 0,69 eV bestimmt wurde.

Es erscheint zunächst ungewöhnlich, dass sich die Aktivierungsenergien auf InSb und InAs kaum unterscheiden, aber dennoch unterschiedliche Wachstumsraten bei identischen Substrattemperaturen beobachtet wurden. Denn in dem Moment, in dem sich die ersten Lagen InSb auf den InAs-Substraten gebildet haben, sollte es für die nächste Lage keinen Unterschied mehr zwischen der gewachsenen Schicht und einem InSb-Substrat geben. Auch weil die Verspannung der InSb-Schicht - die auch einen Einfluss auf das Schichtwachstum haben könnte - mit zunehmender Schichtdicke, schnell abnehmen würde. Diese Annahmen werden prinzipiell durch die fast identischen Aktivierungsenergien bestätigt.

Man kann sich jedoch vorstellen, dass das Substrat keinen direkten Einfluss auf die spätere Wachstumsrate hat, sondern lediglich auf die Nukleation der Schicht, was zu einer Verzögerung des Schichtwachstums auf InAs führen würde. Deshalb wird die Zeitabhängigkeit des InSb-Wachstums in Abschnitt 3.8 noch ausführlich diskutiert werden.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 411^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,07 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 0,84 \text{ sccm}$,

Varierte Parameter: InSb-Substrat Orientierung

Auch im HT-Bereich wurde der Einfluss des Substrates auf das Wachstum von InSb-Nanodrähten untersucht. Zunächst soll das homoepitaktische Wachstum auf verschiedenen orientierten InSb-Substraten diskutiert werden. Es wurden die folgenden drei Orientierungen verwendet: (100), (111)_{In}, (111)_{Sb}. Zusätzlich wurde der Einfluss von Poly-L-Lysin³ auf die Wachstumsrichtung der Nanodrähte untersucht.

Abbildung 3.32a-d zeigt SEM-Aufnahmen von InSb-Nanodrähten und partiellem, parasitärem InSb-Wachstum auf verschiedenen orientierten InSb-Substraten. Durch genaue (azimuthale) Positionierung der Substrate im SEM mithilfe des Waferflats und zusätzlich aufgenommene SEM-Bildern in der Seitenansicht konnten die Wachstumsrichtungen der Nanodrähte bestimmt werden.

Es ist hinlänglich bekannt, dass A^{III}B^V-Nanodrähte vorzugsweise in die {111}_B-Richtungen wachsen [Ohl01, Dic05], was auch auf den (100)-Substraten beobachtet werden konnte

³Wird als Haftvermittler bei der Verwendung von kolloidalem Gold genutzt.

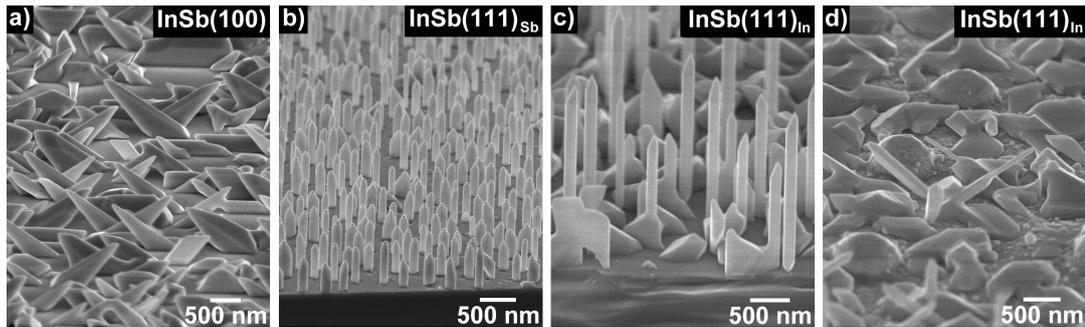


Abbildung 3.32: Wachstum auf InSb-Substraten mit verschiedenen Oberflächenorientierungen. Bei dem Wachstum auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ wurde zusätzlich zwischen den Fällen unterschieden, bei denen Poly-L-Lysin verwendet wurde (c) beziehungsweise nicht verwendet wurde (d).

(siehe Abbildung 3.32a), obwohl neben den zwei $[111]_{\text{Sb}}$ -Richtungen auch zwei $[111]_{\text{In}}$ -Richtungen zur Verfügung stehen, entlang derer das Nanodrahtwachstum hätte stattfinden können. Das asymmetrische Wachstum der Nanodrähte kann auf deren Neigung zum Substrat von ca. 54° zurückgeführt werden, und der daraus resultierenden inhomogenen Diffusion der In-Teilchen zum Initiatorpartikel. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass ein Abschattungseffekt durch die geneigte Wachstumsrichtung das radiale Wachstum auf den Seitenfacetten beeinflusst.

Wie bereits erwähnt, wachsen $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Nanodrähte bevorzugt entlang einer der $\{111\}_{\text{B}}$ -Richtungen. So ist bei der Verwendung von $(111)_{\text{Sb}}$ -orientierten InSb-Substraten ausschließlich das Wachstum von senkrecht zum Substrat orientierten InSb-Nanodrähten zu beobachten. Eine typische SEM-Aufnahme ist in Abbildung 3.32b gezeigt. Mit Ausnahme einiger pyramidenartiger Strukturen (zurückzuführen auf die niedrige Wachstumstemperatur, siehe Abschnitt 3.7.1) sind alle Drähte, wie erwartet, senkrecht zum Substrat orientiert.

Als dritte Orientierung wurden $(111)_{\text{In}}$ -Substrate für das Nanodrahtwachstum verwendet. Auf einer $(111)_{\text{In}}$ -Substratoberfläche sind drei $[111]_{\text{Sb}}$ -Richtungen verfügbar, entlang derer das Nanodrahtwachstum stattfinden kann. Abbildung 3.32c zeigt InSb-Nanodrähte, die unter Verwendung der oben genannten Parameter auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ -Substraten gezüchtet wurden. Interessanterweise wuchsen die Drähte nicht entlang einer der $[111]_{\text{Sb}}$ -Richtungen sondern senkrecht zum Substrat, entlang der $[111]_{\text{In}}$ -Richtung. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass es neben dem Nanodrahtwachstum auch zum Wachstum von parasitären InSb-Inseln gekommen ist. Diese Inseln bilden jedoch keine geschlossene InSb-Schicht.

Das Wachstum entlang der $[111]_{\text{In}}$ -Richtung ist für $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Verbindungen ist sehr ungewöhnlich. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Poly-L-Lysin die Wechselwirkung zwischen den Au-Partikeln und dem Substrat beeinflusst und somit das Wachstum in $[111]_{\text{In}}$ -Richtung initiiert. In einem weiterführenden Versuch auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$, bei dem kein Poly-L-Lysin für die Probenpräparation verwendet wurde, ausschließlich das Wachstum entlang der drei $[111]_{\text{Sb}}$ -Richtungen beobachtet. Eine SEM-Aufnahme ist in

Abbildung 3.32d gezeigt. Ähnliche Beobachtungen beim Wachstum auf $(111)_A$ -Substraten wurden 2006 auch von Wacaser *et al.* gemacht [Wac06]. Die Autoren berichteten, dass unter Verwendung von Poly-L-Lysin GaAs-Nanodrähte auch in $[111]_A$ -Richtung wachsen können, wobei eine Quote von ca. 74% beobachtet wurde.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 411^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMin}} = 0,07 \text{ sccm}$, $f_{\text{TESb}} = 0,84 \text{ sccm}$

Varierte Parameter: Substrat

Des Weiteren wurde das heteroepitaktische Wachstum auf InAs-, GaSb- und GaAs-Substraten untersucht. Es wurden ausschließlich Substrate mit $(111)_B$ -Orientierung verwendet. Die Gitterfehlpassung zwischen InSb und den verwendeten Substraten beträgt 7,9% (InAs), 12,5% (GaSb) und 17,8% (GaAs).

Abbildung 3.33a-c zeigt SEM-Aufnahmen der jeweiligen Versuche. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass das Wachstum auf InAs, im Gegensatz zum Wachstum auf GaB^V-Substraten, gute Ergebnisse liefert. Ein weiterer Grund sich auf In-basierte Substrate zu beschränken, ist die Tatsache, dass verhindert werden soll, dass sich Ga aus dem Substrat im Initiatorpartikel löst und so in den Nanodraht eingebaut wird. Dies könnte die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte erheblich verändern.

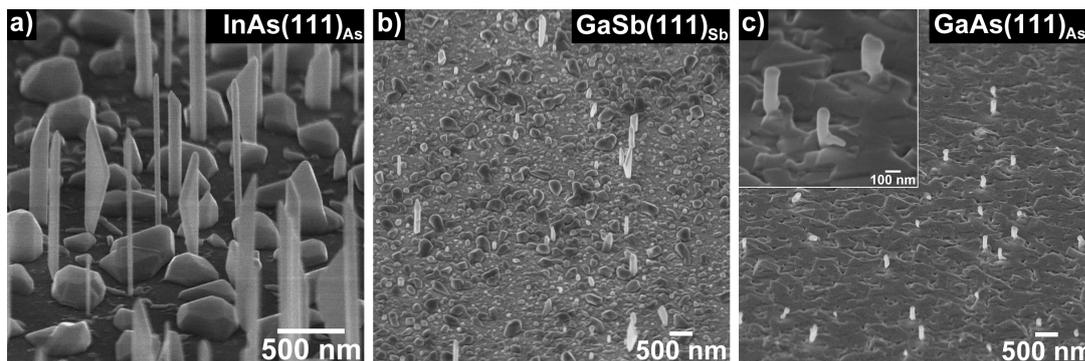


Abbildung 3.33: Heteroepitaktisches Wachstum auf InAs, GaSb und GaAs jeweils in der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B$ -Orientierung.

3.8 Zeitabhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums

In den vorangegangenen Abschnitten wurden bereits der Einfluss der Wachstumstemperatur und des V/III-Verhältnisses auf das Wachstum der parasitären InSb-Schicht diskutiert, wie das Schichtwachstum minimiert beziehungsweise gänzlich unterdrückt werden kann. So ist es möglich, auch im LT-Regime, auf InAs $(111)_{As}$ freistehende InSb-Nanodrähte zu züchten. In diesem Abschnitt sollen nun Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit des axialen, des radialen und des Schichtwachstums erörtert werden. Wie bisher üblich, wird mit dem LT-Nanodrahtwachstum begonnen.

<i>LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)</i>	
Konstante Parameter:	$T_{\text{Growth}} = 380^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,2 \text{ sccm}$, $V/\text{III} = 2$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$
Konstante Parameter:	$T_{\text{Growth}} = 340^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIn}} = 0,2 \text{ sccm}$, $V/\text{III} = 2$, $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$
Variierte Parameter:	$t = 2 \text{ min bis } t = 60 \text{ min}$

Die Zeitabhängigkeit des LT-Drahtwachstums wurde auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ und auf $\text{InAs}(111)_{\text{As}}$ für Zeiten zwischen 2 und 60 min untersucht. In Abbildung 3.34 ist die Länge der Nanodrähte, deren Durchmesser und die Dicke der parasitären InSb-Schicht über der Wachstumszeit aufgetragen.

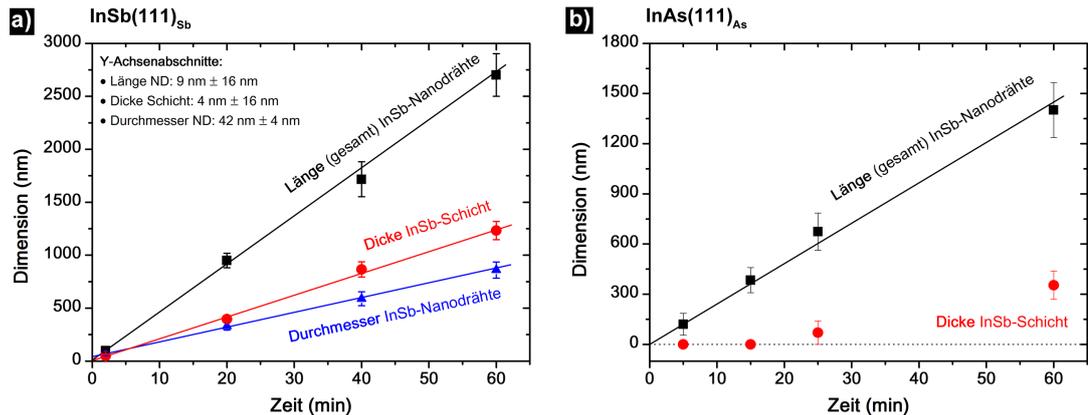


Abbildung 3.34: Zeitabhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ und $\text{InAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{As}}$ für Zeiträume zwischen 2 und 60 min. Gezeigt ist die Länge der Nanodrähte, deren Durchmesser und die Dicke der parasitären InSb-Schicht.

Es fällt auf, dass die Wachstumsraten über den gesamten Zeitraum konstant zu sein scheinen. Dies gilt für das axiale und radiale Wachstum sowie das InSb-Schichtwachstum. Es wird deutlich, dass aufgrund des radialen Wachstums der Drähte, es im LT-Wachstumsregime nicht möglich ist, Nanodrähte mit sehr hohen Aspektverhältnissen herzustellen. Das Verhältnis aus axialem und radialem Wachstum beträgt bei einer Wachstumstemperatur von 380°C nach 40 min etwa 4. Dies ist höchstwahrscheinlich auf das niedrige V/III -Verhältnis zurückzuführen, welches das Schichtwachstum sowohl auf dem Substrat als auch auf den Seitenfacetten der Nanodrähte begünstigt. (Vergleiche hierzu auch Abschnitt 3.7.2.) Eine weitere interessante Beobachtung ist die Tatsache, dass sich aufgrund der In-reichen Bedingungen, der flüssige In:Au-Tropfen dem sich verändernden Durchmesser flexible anpassen kann und somit sein Volumen kontinuierlich vergrößert.

Extrapoliert man die experimentellen Daten linear auf den Prozessbeginn ($t = 0 \text{ min}$), ergibt sich sowohl für die Schicht als auch für die Nanodrahtlänge, annähernd der Wert 0. Für den Nanodrahtdurchmesser ergibt sich jedoch ein Wert von $42 \pm 4 \text{ nm}$. Initiiert wurde das Wachstum in diesen Versuchen von Au-Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 40 nm. Geht man davon aus, dass das Au während des Heizens auf Wachstumstemperatur mit dem InSb-Substrat reagiert und nicht mehr in Form einer Kugel, sondern in Form einer Halbkugel vorliegt, ergibt sich ein In-Gehalt von etwa 32 at% In innerhalb des Tropfens, bevor der eigentliche Wachstumsprozess überhaupt begonnen hat.

Auch auf InAs-Substraten wurde das Nanodraht- und Schichtwachstum in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 3.34 gezeigt. Interessanterweise setzt das Schichtwachstum auf InAs nicht zeitgleich mit dem axialen Nanodrahtwachstum ein, sondern mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung von etwa 20 min. Dies lässt, zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.7.3, darauf schließen, dass das InAs-Substrat keinen direkten Einfluss auf die Schichtwachstumsrate hat, sondern hauptsächlich die Nukleation der InSb-Schicht verzögert.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{Growth} = 428^{\circ}\text{C}$, $f_{TMIn} = 0,07 \text{ sccm}$, $V/III = 15$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $t = 2 \text{ min bis } t = 60 \text{ min}$

Auch im HT-Wachstumsregime wurde die Zeitabhängigkeit des InSb-Wachstums untersucht. In Abbildung 3.35 ist die axiale Wachstumsrate der HT-Nanodrähte, die Durchmesserzunahme sowie die Dickenänderung der parasitären InSb-Schicht in Abhängigkeit von der Zeit für das Wachstum auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ und $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ dargestellt. Untersucht wurden Zeiten zwischen 2 und 60 min.

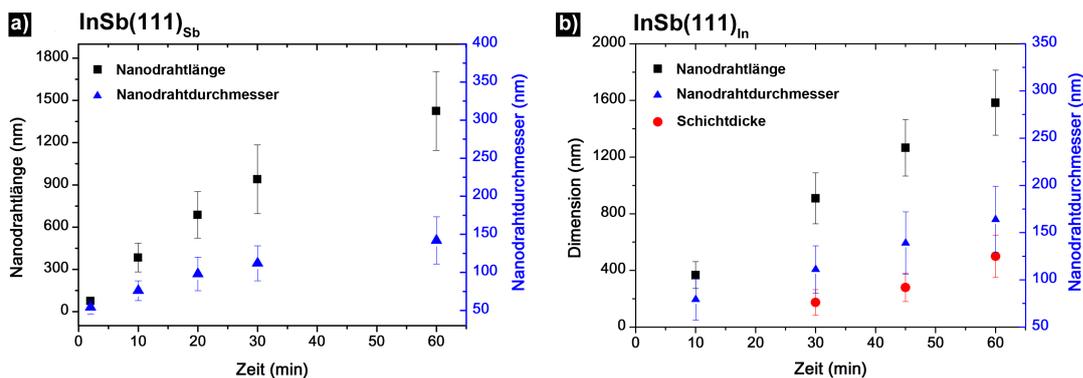


Abbildung 3.35: Zeitabhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums auf $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Sb}}$ und $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ für Wachstumszeiten zwischen 2 und 60 min. Gezeigt ist die Länge und der Durchmesser der Nanodrähte sowie die Dicke der parasitären InSb-Schicht.

Wie bereits in Abschnitt 3.7.2 beschrieben, findet bei den verwendeten V/III-Verhältnissen ($V/III = 15$) auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$ kein parasitäres Schichtwachstum statt. Vergleichbar zum Schichtwachstum auf InAs setzt das Schichtwachstum auf $\text{InSb}(111)_{\text{In}}$ jedoch zeitlich verzögert ein. Weiterhin zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass es im HT-Wachstumsregime, unabhängig vom verwendeten Substrat, zum radialen Nanodrahtwachstum kommt. Das Verhältnis aus axialem zu radialem Wachstum beträgt bei dem untersuchten V/III-Verhältnis etwa 17. Die experimentellen Daten deuten an, dass sowohl das axiale als auch das radiale Drahtwachstum über den untersuchten Zeitraum nicht konstant sind, sondern die Wachstumsraten mit der Zeit abnehmen. Da das axiale und radiale Nanodrahtwachstum konkurrierende Prozesse zu sein scheinen, sollte sich der Einfluss des zunehmenden Durchmessers auf das axiale Nanodrahtwachstum mit der Zeit vergrößern. Dies ist ein Ansatz, der in Abschnitt 3.9 noch ausführlicher diskutiert wird.

In weiterführenden Experimenten wurde das radiale Nanodrahtwachstum in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis untersucht. Abbildung 3.36 zeigt den Nanodrahtdurchmesser und den Durchmesser des Initiatorpartikels an der Spitze der Nanodrähte in Abhängigkeit von der Zeit. Ein erstes Ergebnis ist, dass sich der Durchmesser des festen AuIn_2 -Partikels während des Wachstumsprozesses nicht ändert.

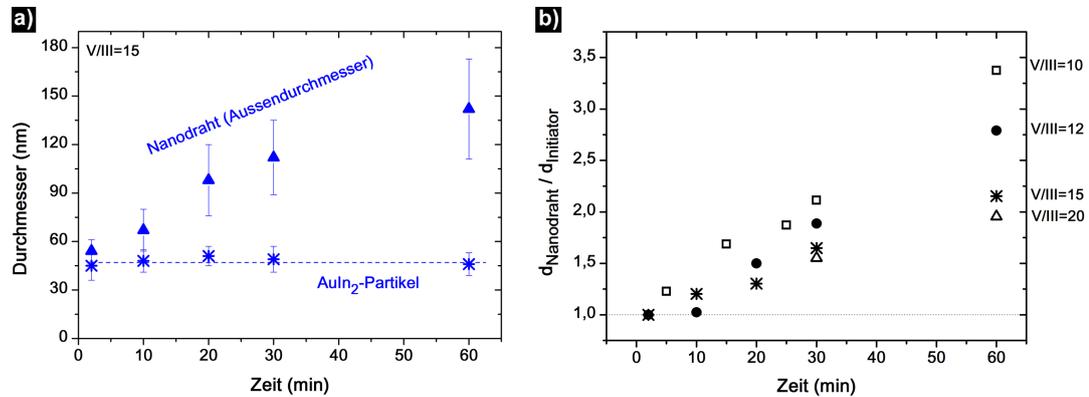


Abbildung 3.36: Zeitabhängigkeit des InSb Nanodrahtwachstums auf $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$. Gezeigt ist die Veränderung des Durchmessers mit der Zeit und das Verhältnis aus Initiatorpartikel zum Nanodrahtdurchmesser über der Zeit für verschiedene V/III-Verhältnisse.

Das Verhältnis von Initiatordurchmesser zum Nanodrahtdurchmesser ist in Abhängigkeit von der Zeit und dem V/III-Verhältnis ebenfalls in Abbildung 3.36 aufgetragen. Wie vermutet, ist das Verhältnis zu Beginn des Wachstums 1. Danach wird es kontinuierlich kleiner. Obwohl höhere V/III-Verhältnisse kaum noch einen Einfluss auf die axiale Wachstumsrate der Nanodrähte haben (vergleiche Abschnitt 3.7.2), ändert sich dennoch das Aspektverhältnis der Nanodrähte, in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis, zum Teil signifikant. So können bei $V/III = 20$ die Nanodrähte mit den größten Aspektverhältnissen hergestellt werden.

3.9 Quantitative Beschreibung des Nanodrahtwachstums

In diesem Abschnitt wird ein eigens entwickeltes theoretisches Modell postuliert, welches die axiale Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis beschreibt. Dabei wird auf einige InSb-spezifische Phänomene eingegangen, wie zum Beispiel das parallel zum axialen Drahtwachstum stattfindende, radiale Wachstum und das parasitäre InSb-Schichtwachstum.

Ein erstes diffusionsbasiertes Modell zur Beschreibung des InAs-Nanodrahtwachstums mittels CBE lieferten Jensen *et al.* [Jen04]. Dieses Modell wurden von Persson *et al.* [Per07] erweitert und von Fröberg *et al.* [Fro07] um eine Durchmesserabhängigkeit der Nanodrahtwachstumsrate ergänzt. In dem veröffentlichten Modell wird präsentiert, wie die Wachstumsrate der InAs-Nanodrähte durch die Diffusion der Vorläufer zum Initiatorpartikel limitiert wird. Das Modell beinhaltet die Annahmen, dass nur die In-Vorläufer

und deren Reaktionsprodukte auf der Substratoberfläche diffundieren. Das beobachtete Schichtwachstum, welches im Fall des InAs-Wachstums eine Schichtwachstumsrate aufwies, die um etwa zwei Größenordnungen kleiner war, als die axiale Wachstumsrate der Nanodrähte, wurde in dem Modell vernachlässigt. Auch gegebenenfalls stattfindendes radiales InAs-Nanodrahtwachstum wurde nicht beobachtet, und somit in dem präsentierten Modell nicht berücksichtigt.

Zu den Ergebnissen des in der Literatur präsentierten Modells zählen: i) Die mittlere Diffusionslänge der In-Vorläufer auf InAs(111)_{As} beträgt etwa 650 nm und limitiert die axiale Wachstumsrate der InAs-Nanodrähte. Die Diffusionslänge auf den Seitenfacetten der Nanodrähte beträgt hingegen mindestens 10 μm und limitiert das Nanodrahtwachstum nicht. ii) Die Diffusionslänge der In-Vorläufer nimmt mit steigender Temperatur ab. iii) Mit steigenden V/III-Verhältnissen nimmt die Diffusionslänge der In-Vorläufer zu, die Wachstumsrate der Nanodrähte hingegen nimmt ab. Dieser Effekt wurde damit erklärt, dass bei hohen V/III-Verhältnissen die Desorptionswahrscheinlichkeit der Vorläufer stark zunimmt, was insgesamt dazu führt, dass trotz längerer Diffusionslänge weniger Material zum Nanodrahtwachstum zur Verfügung steht. iv) Parasitäres Schichtwachstum wurde beobachtet, jedoch aufgrund der sehr geringen Wachstumsraten vernachlässigt. v) Messbares radiales Nanodrahtwachstum wurde nicht beobachtet und somit auch nicht in das Modell integriert.

Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse zum InSb-Nanodrahtwachstum im HT-Wachstumsregime, die bereits in Abschnitt 3.7.2 und 3.8 dieser Arbeit diskutiert wurden, wird in diesem Abschnitt ein theoretisches Wachstumsmodell präsentiert, welches sowohl das InSb-Schichtwachstum als auch das radiale Wachstum InSb-Nanodrähten berücksichtigt. Ziel ist es, die axiale Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis zu simulieren, da experimentell für das axiale und radiale Nanodrahtwachstum, sowie für das InSb-Schichtwachstum eine starke Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis beobachtet wurde (vergleiche Abschnitt 3.7).

Im Gegensatz zum InAs-Nanodrahtwachstum (siehe oben) ist die Dichte der InSb-Nanodrähte aufgrund der Vorstrukturierung mittels LIL (siehe Abschnitt 3.10) sehr hoch, sodass der mittlere Abstand zwischen den einzelnen Nanodrähten nur etwa 300 nm beträgt. Aufgrund der von Jensen *et al.* angegebenen Diffusionslängen mehr als 600 nm [Jen04], wird im Folgenden angenommen, dass das InSb-Nanodrahtwachstum nicht durch die Diffusion der Vorläufer limitiert wird.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 435^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMin}} = 0,07 \text{ sccm}$, InSb(111)_{Sb}

Varierte Parameter: $V/\text{III} = 1,5 \text{ bis } V/\text{III} = 20$

Alle nun folgenden Betrachtungen beziehen sich auf Versuche, die im HT-Wachstumsregime auf InSb(111)_{Sb} und bei $T_{\text{Growth}} = 435^\circ\text{C}$ durchgeführt worden sind. Die experimentellen Beobachtungen wurden in Abschnitt 3.7.2 beschrieben.

3.9.1 Beschreibung des Schichtwachstums

In einem ersten Schritt soll diskutiert werden, wie die V/III-Abhängigkeit der Schichtwachstumsrate $\frac{dh(f)}{dt}$ mathematisch beschrieben werden kann. Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse (vergleiche Abschnitt 3.7.2) wird vorausgesetzt, dass die Wachstumsrate der InSb-Schicht für ein gegebenes V/III-Verhältnis f konstant ist und mit höherem f abnimmt.

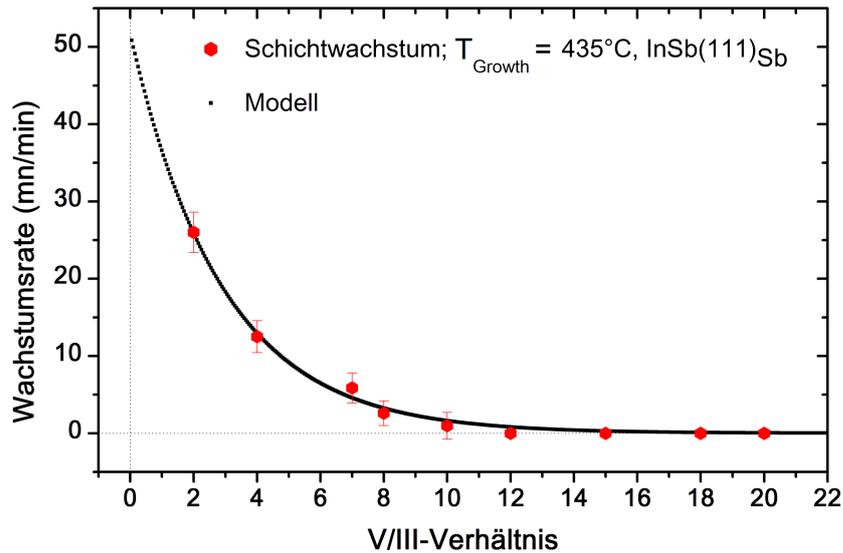


Abbildung 3.37: Wachstumsrate der parasitären InSb-Schicht in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis. Ebenfalls eingezeichnet ist die mathematische Beschreibung des Schichtwachstums mithilfe von Gleichung 3.5.

Die Auswertung der experimentellen Daten (siehe Abbildung 3.37) ergibt für die Schichtwachstumsrate eine exponentielle Abhängigkeit von f . Diese Abhängigkeit kann im Detail wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dh(f)}{dt} \stackrel{!}{=} \text{const.} = c_h \cdot e^{c_h \cdot f} = 8,622 \cdot 10^{-10} [\text{ms}^{-1}] \cdot e^{-0,346 \cdot f}. \quad (3.5)$$

Sowohl die graphische Darstellung der Funktion aus Gleichung 3.5 als auch die experimentell beobachteten Schichtwachstumsraten sind in Abbildung 3.37 in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Beschreibung der experimentellen Daten mithilfe von Gleichung 3.5 hinreichend gut gelingt.

3.9.2 Beschreibung des radialen Nanodrahtwachstums

In einem zweiten Schritt soll die V/III-Abhängigkeit des radialen Nanodrahtwachstums auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 3.8, mathematisch beschrieben werden. Im Gegensatz zum Schichtwachstum, ist die radiale Wachstumsrate $\frac{dD(f,t)}{dt}$ nicht konstant, sondern nimmt mit größeren Durchmessern ab. Die mathematische Beschreibung der experimentell ermittelten Daten (siehe Abbildung 3.38) gelingt mittels:

$$\frac{dD(f, t)}{dt} = 1,23 \cdot 10^{-9} [ms^{-1,5}] \cdot f^{-1,348} \cdot \sqrt{t}. \quad (3.6)$$

$$D(t) = d_0 + 1,23 \cdot 10^{-9} \cdot f^{-1,348} \cdot \sqrt{t} \quad (3.7)$$

Die zeitliche Veränderung der radialen Wachstumsrate ergibt sich aus der Überlegung, dass bei konstantem Materialangebot mit zunehmenden Nanodrahtdurchmessern immer mehr Material benötigt wird, um den Durchmesser um einen definierten Betrag zu vergrößern. Die mathematische Anpassung an die experimentellen Daten ergibt, dass die radiale Wachstumsrate im Verlauf des Wachstumsprozesses kontinuierlich mit einer \sqrt{t} -Abhängigkeit abnimmt.

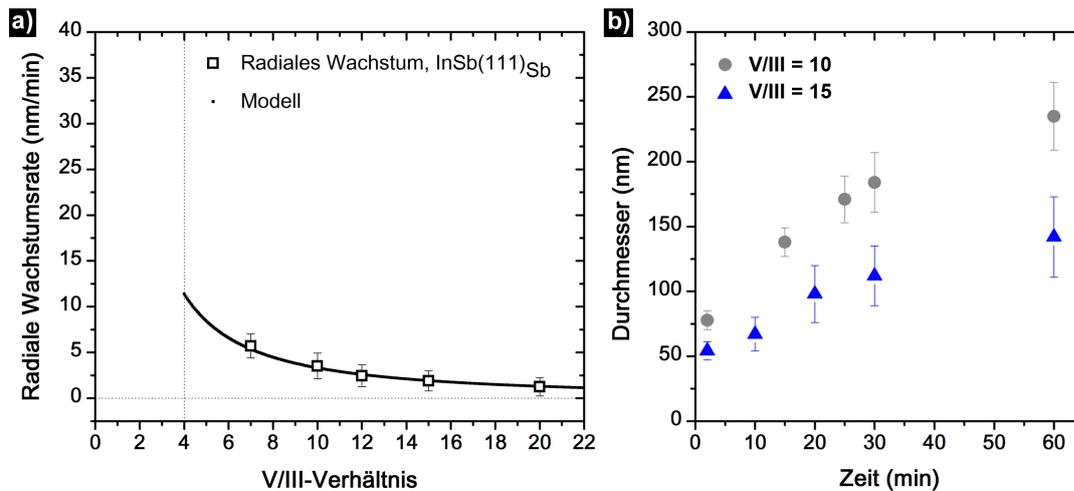


Abbildung 3.38: Radiale Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis (a). Da kein Nanodrahtwachstum bei V/III-Verhältnissen kleiner gleich 4 beobachtet wird, wurde die radiale Wachstumsrate für diesen Bereich nicht berechnet. (b) Experimentell beobachtete Zeitabhängigkeit der Durchmesseränderung.

3.9.3 Weitere Grundlagen des Modells

Die Grundidee des theoretischen Modells ist die Annahme, dass das in die Wachstumskammer eingelassene Volumen an InSb pro Zeiteinheit zur Volumenänderung der InSb-Nanodrähte sowie zur Volumenänderung einer gegebenenfalls wachsenden InSb-Schicht beiträgt. Weiterhin wird berücksichtigt, dass die Desorption der Vorläufermaterialien bei hohen effektiven V/III-Verhältnissen wahrscheinlicher wird und die Tatsache, dass es auch zum V/III-abhängigen radialen Wachstum der Nanodrähte kommt. Abbildung 3.39 zeigt eine schematische Darstellung der parallel stattfindenden Prozesse (a) und eine SEM-Aufnahme von InSb-Nanodrähten bei niedrigen V/III-Verhältnissen gezüchtet worden sind (b).

- (i) Das eintreffende Volumen an InSb, welches in die Wachstumskammer eingelassen wird ergibt sich aus dem Volumen pro Atom in der InSb-Struktur Ω , der Anzahl an

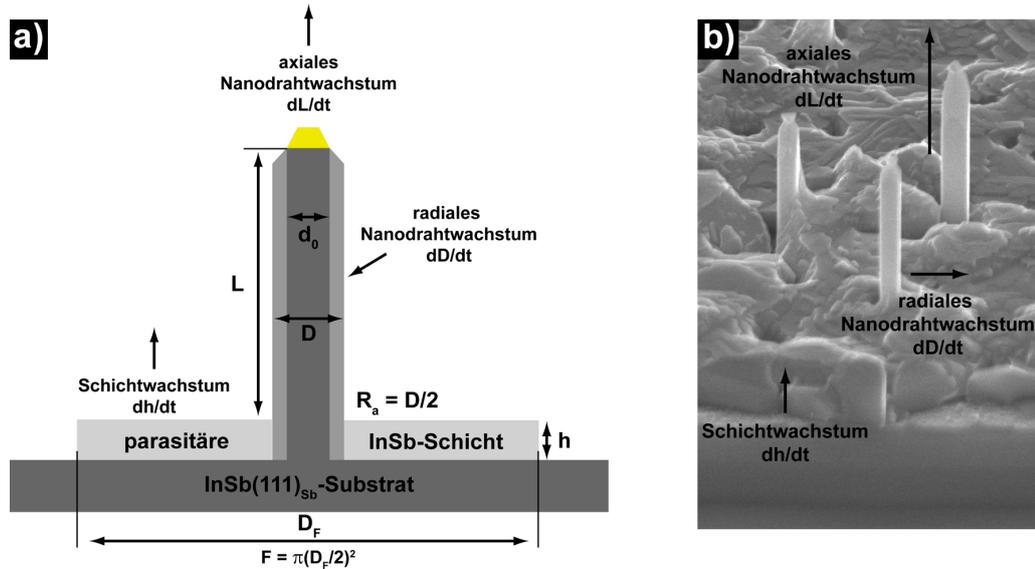


Abbildung 3.39: Schematische Abbildung des theoretischen Wachstumsmodells. Ebenfalls gezeigt ist eine SEM-Aufnahme auf der das axiale und radiale Nanodrahtwachstum, sowie das parasitäre Schichtwachstum zu erkennen sind.

Vorläufermolekülen ϕ , die das Substrat pro Zeiteinheit und pro Fläche erreichen und einer definierten Fläche F auf dem Substrat.

$$\frac{dV_{tot}}{dt} = F \cdot \Omega \cdot \phi \quad (3.8)$$

- (ii) Die Tatsache, dass nicht alle eintreffenden Vorläufermoleküle zwangsläufig zum InSb-Wachstum beitragen, kann mithilfe der - auch V/III-abhängigen - Desorption der Vorläufer $\kappa(f)$ [m^3s^{-1}] bei hohen V/III-Verhältnissen beschrieben werden [Lia90, Per07].
- (iii) Auf Grundlage einer einfachen geometrischen Betrachtung (vergleiche Abbildung 3.39) ergibt sich mit dem Nanodrahtdurchmesser D und der Schichthöhe h für die Volumenänderung der parasitären Schicht:

$$\frac{dV_h}{dt} = \left(F - \frac{\pi D^2}{4} \right) \cdot \frac{dh(f)}{dt}. \quad (3.9)$$

- (iv) Ebenfalls auf Grundlage einer einfachen geometrischen Betrachtung (vergleiche Abbildung 3.39) und der Nanodrahtgesamtlänge \tilde{L} (gemessen vom Substrat aus), ergibt sich für die Durchmesseränderung eines Nanodrahtes:

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{\pi}{2} \cdot D \cdot (\tilde{L} - h) \cdot \frac{dD(f, t)}{dt}. \quad (3.10)$$

- (v) Bleibt noch die Beschreibung der Nanodrahtlängenänderung mittels:

$$\frac{dV_L}{dt} = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \frac{d\tilde{L}}{dt} \quad (3.11)$$

Durch die Kombination von Gleichungen 3.8 bis 3.11 unter den oben postulierten Annahmen ergibt sich:

$$\frac{dV_{tot}}{dt} - \kappa(f) = \frac{dV_h}{dt} + \frac{dV_D}{dt} + \frac{dV_L}{dt} \quad (3.12)$$

$$F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) = \left(F - \frac{\pi D^2}{4} \right) \cdot \frac{dh(f)}{dt} + \frac{\pi}{2} D \cdot (\tilde{L} - h) \cdot \frac{dD(f, t)}{dt} + \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \frac{d\tilde{L}}{dt} \quad (3.13)$$

$$F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) = F \cdot \frac{dh(f)}{dt} + \frac{\pi}{2} D \cdot (\tilde{L} - h) \cdot \frac{dD(f, t)}{dt} + \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \frac{d}{dt} (\tilde{L} - h) \quad (3.14)$$

Nun wird die Nanodrahtgesamtlänge \tilde{L} durch die Länge des freistehenden Nanodrahtteils $L = (\tilde{L} - h)$ ersetzt. Es folgt somit:

$$F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) = F \cdot \frac{dh(f)}{dt} + \frac{\pi}{2} DL \cdot \frac{dD(f, t)}{dt} + \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \frac{dL}{dt} \quad (3.15)$$

$$F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) = F \cdot \frac{dh(f)}{dt} + \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d}{dt} (D^2 \cdot L) \quad (3.16)$$

$$\frac{d}{dt} (D^2 \cdot L) = \frac{\pi}{4} \left\{ F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) - F \cdot \frac{dh(f)}{dt} \right\} \quad (3.17)$$

$$D^2 \cdot L = \frac{\pi}{4} \left\{ F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) - F \cdot \frac{dh(f)}{dt} \right\} \cdot t \quad (3.18)$$

$$L(t, f) = \frac{\frac{\pi}{4} \left\{ F \cdot \Omega \cdot \phi - \kappa(f) - F \cdot \frac{dh(f)}{dt} \right\} \cdot t}{(D(t))^2} \quad (3.19)$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 3.5 und 3.7 in Gleichung 3.19 kann nun die Nanodrahtlänge in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis und der Zeit simuliert werden. Dies soll nun für ein konkretes Beispiel in Abschnitt 3.9.4 geschehen.

3.9.4 Anwendung des Modells

In diesem Abschnitt wird das in den vorherigen Abschnitten diskutierte Modell angewandt, um die Nanodrahtlänge in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis f , dem Durchmesser D und der Zeit t zu simulieren. Durch Einsetzen von konkreten Zahlenwerten für die Parameter ϕ , F , Ω_{InSb} , d_0 und $\kappa(f)$ kann nun mithilfe von Gleichung 3.19 die InSb-Nanodrahtlänge in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis und der Zeit berechnet werden. Abbildung 3.40 zeigt das Ergebnis einer solchen Berechnung für die nun folgenden Parameter:

- (i) Das Volumen pro Atom in der InSb-Struktur Ω_{InSb} wird mit $6,8 \times 10^{-29} \text{ [m}^3\text{]}$ angegeben [Lev96].

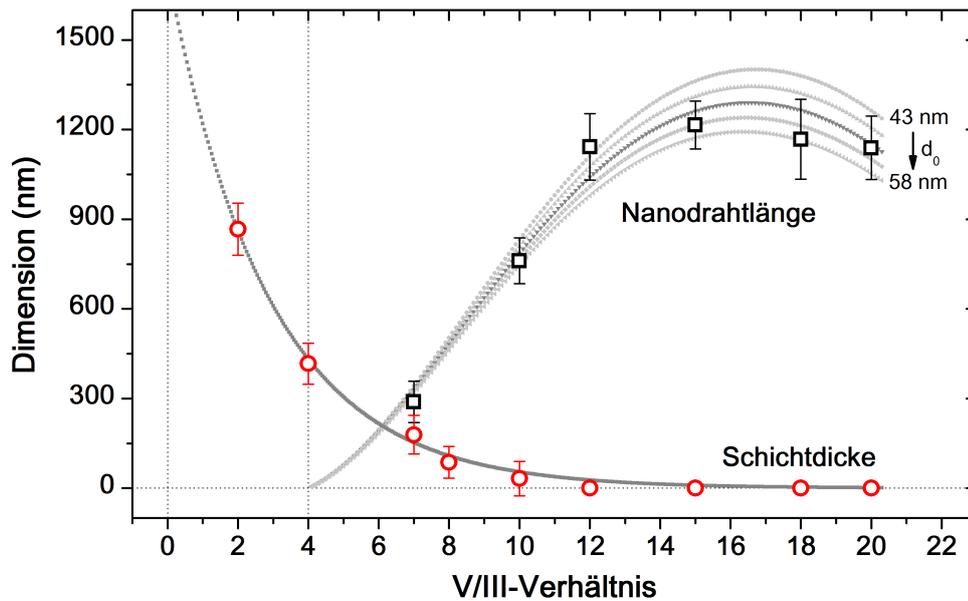


Abbildung 3.40: Wachstumsrate der Nanodrähte und der parasitären InSb-Schicht in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis. Ebenfalls gezeigt sind die entsprechenden experimentell ermittelten Daten.

- (ii) Der Durchmesser des AuIn_2 -Partikels und damit auch der Anfangsdurchmesser variiert leicht von Versuch zu Versuch. Somit wurde die Nanodrahtlänge für Anfangsdurchmesser d_0 von 43×10^{-9} [m] bis 58×10^{-9} [m] berechnet.
- (iii) F beschreibt die Fläche pro Nanodraht auf der eintreffende In-Vorläufermoleküle zum Wachstum des Nanodrahtes (axial beziehungsweise radial) oder zum Schichtwachstum beitragen können. Der mittlere Abstand zwischen den Nanodrähten beträgt etwa 300 nm. Somit ergibt sich um jeden Draht eine kreisförmige Fläche mit einem Radius von etwa 150 nm, auf der ankommende Moleküle vom Draht eingesammelt werden können. Das Modell beschreibt die experimentellen Daten am besten mit $F = 5,1 \times 10^{-14}$ [m²]. Dies entspricht einem Radius von 129 nm pro Nanodraht und ist somit hinreichend nah an den beobachteten Werten.
- (iv) Der Ausdruck $\kappa(f)$ beschreibt die Desorption von Vorläufermolekülen von der Substratoberfläche bevor diese in den kristallinen Festkörper eingebaut werden können. Dieser Ausdruck wurde eingeführt um die beobachtete Abnahme der Wachstumsrate bei hohen V/III-Verhältnissen widerzuspiegeln. Vergleiche hierzu auch [Lia90, Per07]. Der Wert ergibt sich aus der Anpassung der Kurven an die experimentellen Daten. Die Funktion $\kappa(f) = 0,91 \times 10^{-11} \cdot f$ [m³s⁻¹] beschreibt die experimentellen Daten hinreichend gut.

Zusätzlich werden in Abbildung 3.40 die experimentell beobachteten Nanodrahtlängen und Schichtdicken angegeben. Die Nanodrahtlänge wurde für verschiedene Startdurchmesser d_0 berechnet. Für die verwendeten Parameter wird eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischem Modell und experimentellen Daten demonstriert.

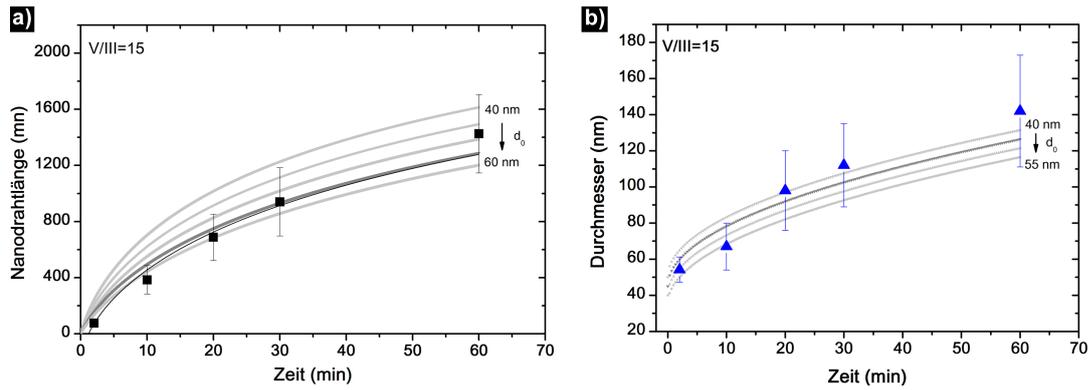


Abbildung 3.41: Zeitliche Entwicklung der Nanodrahtlänge (rechts) und des Nanodrahtdurchmessers (links). Die experimentellen Daten, sowie das theoretische Modell (grau) für verschiedene Anfangsdurchmesser werden verglichen.

Mithilfe des Modells können nun noch weitere Abhängigkeiten simuliert werden. Abbildung 3.41 zeigt die Entwicklung der Nanodrahtlänge mit der Zeit für verschiedene Startdurchmesser. Ebenfalls gezeigt ist der Nanodrahtdurchmesser über der Zeit. Beide Werte wurden für ein $V/III = 15$ bestimmt. Auch hier wurden die experimentellen Daten zum Vergleich eingezeichnet. Sowohl die axiale als auch die radiale Wachstumsrate sind nicht konstant, sondern nehmen mit der Zeit ab. Aus dem Modell ergibt sich also eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 3.8.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Tatsache, dass man die Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und theoretischem Modell verbessern kann wenn man eine zeitliche Verzögerung des Wachstumsbeginns annimmt (s. schwarze Linie in Abbildung 3.41). Diese Verzögerung beträgt etwa 1,2 min und könnte mit der langsamen Bildung des festen $AuIn_2$ -Partikels begründet werden.

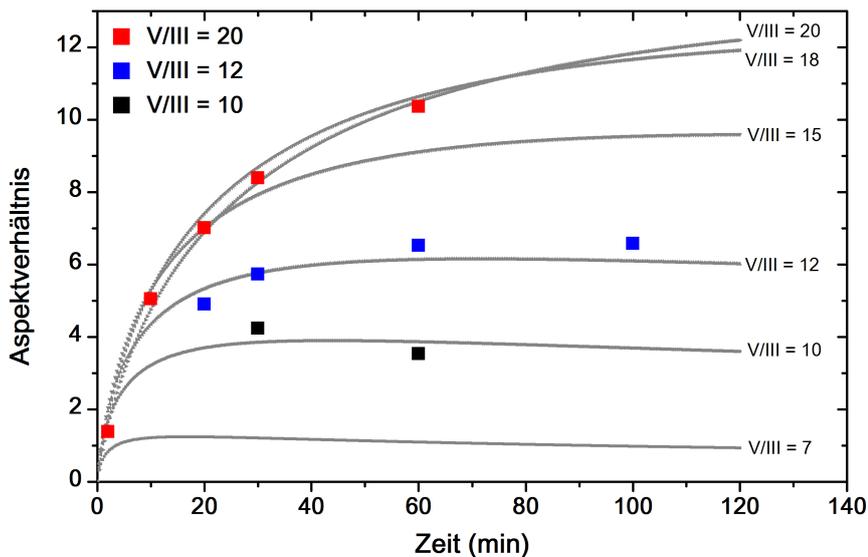


Abbildung 3.42: Das Aspektverhältnis der Nanodrähte über der Zeit für verschiedene V/III-Verhältnisse. Ebenfalls eingezeichnet sind die Daten für Experimente bei einem V/III von 10, 12 und 20.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, Nanodrähte mit möglichst großen Aspektverhältnissen zu erzeugen. Dies ist aufgrund des radialen Nanodrahtwachstums nur teilweise gelungen, und soll nun anhand des Modells diskutiert werden. Abbildung 3.42 zeigt das aus dem Modell berechnete Aspektverhältnis der Nanodrähte über der Zeit für verschiedene V/III-Verhältnisse zwischen 7 und 20. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Aspektverhältnis der Drähte nach einer für das jeweilige V/III-Verhältnis spezifischen Zeit nicht mehr ändert. Für V/III-Verhältnisse unterhalb von 10 nimmt das Aspektverhältnis nach einer gewissen Zeit sogar wieder ab. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den experimentell beobachteten Daten. Es zeigt sich dass aufgrund des radialen Wachstums der Nanodrähte die Synthese von Drähten mit sehr hohen Aspektverhältnissen in den hier untersuchten Parameterbereichen sehr schwierig ist. Eine weitere Anhebung des V/III-Verhältnisses war aufgrund der zunehmenden Desorption und der damit verbundenen Abnahme der axialen Wachstumsrate kontraproduktiv.

3.10 Geordnete InSb-Nanodrähte

Um eine höhere Homogenität des InSb-Nanodrahtwachstums zu erreichen, wurden die Nanodrähte in weiterführenden Versuchen auf vorstrukturierten Substraten gezüchtet. Dieses stellt sicher, dass jeder einzelne Nanodraht eine definierte Umgebung, mit der gleichen Anzahl von näheren Nachbarn in konstanten Abständen aufweist. Um dies zu realisieren, wurde ein Laserinterferenz-Lithographie-Aufbau (LIL) verwendet, um einen auf das Substrat aufgebrachten Fotolack selektiv zu belichten. Der in dieser Arbeit verwendete LIL-Aufbau wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Johannes de Boor aufgebaut und betrieben [dB10]. Die LIL hat den Vorteil, dass makroskopische Proben großflächig und homogen strukturiert werden können. Dies ist, in der Regel, innerhalb weniger Minuten möglich und ein massiver Vorteil gegenüber zeitaufwendigen und kostenintensiven Methoden, wie der Elektronenstrahlolithographie. Als Nachteil der LIL ist zu nennen, dass die Periodizität und die Strukturgröße nicht unabhängig voneinander gewählt werden können, sondern durch einen Faktor von etwa 2,5 gekoppelt sind.

In Abbildung 3.43 ist der verwendete LIL-Aufbau schematisch dargestellt. Bei dem verwendeten Laser handelt es sich um einen Ar^+ -Ion Laser (Lexel SHG) mit zusätzlichem Frequenzverdoppler, was zur Emission von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 244 nm führt. Die typische Ausgangsleistung liegt bei etwa 3 mW. Im Weiteren besteht der Aufbau aus einer Verschlusslinse, um die Belichtungszeit zu steuern, und einer Linse, die den Laserstrahl aufweitet und optisches Rauschen reduziert. Das Lloyd-Interferometer ist ein komplett rotierbares Element, mit einem darauf angebrachten Spiegel (5 cm \times 5 cm) und dem gegenüberliegenden Probenhalter. Probenhalter und Spiegel sind dabei in einem 90° Winkel zueinander angeordnet. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einem luftgepolsterten Tisch, um den Einfluss von Umgebungsvibrationen zu verringern. Die Homogenität des aufgeweiteten Laserstrahls am Interferometer ist ausreichend gut, um einen kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser von 20 mm gleichmäßig zu belichten.

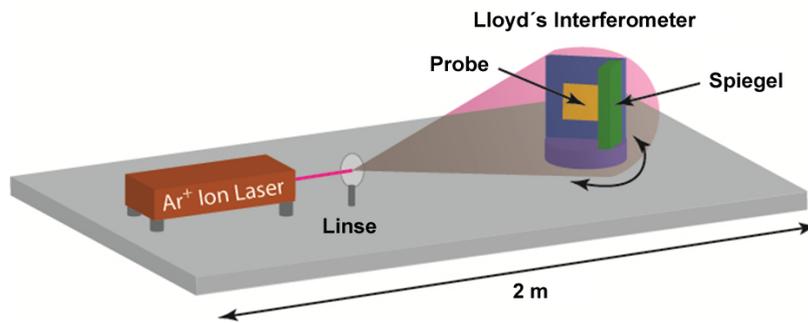


Abbildung 3.43: Schematische Darstellung des Laserinterferenz-Lithographie-Aufbaus. Hauptbestandteile sind ein Ar-Ion Laser und ein Lloyd-Interferometer, auf dem die Probe senkrecht zu einem UV-sensitiven Spiegel angebracht ist.

Aufgrund der 90°-Symmetrie zwischen Probe und Spiegel fallen direkter und gespiegelter Strahl unter demselben Winkel auf die Probe. Dies erzeugt eine streifenförmige Intensitätsverteilung mit der Periodizität p , die in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und dem Winkel ϑ zwischen Probennormale und direkt eintreffenden Laserstrahl angegeben werden kann:

$$p = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\vartheta)}. \quad (3.20)$$

Die kleinste realisierbare Periodizität, die mit diesem Aufbau erzeugt werden kann, ergibt sich aus $p = \frac{\lambda}{2}$, und beträgt somit 122 nm. Weiterhin kann die Periodizität, und damit auch die erzeugte Strukturgröße, durch Änderung von ϑ variiert werden. Dies geschieht durch das Rotieren des gesamten Interferometers. Ein UV-sensitiver Fotolack, der vor der Belichtung auf das Substrat aufgebracht wird, kann nun mithilfe des LIL-Aufbaus selektiv belichtet werden. Mit einer Entwicklerlösung können die belichteten/unbelichteten (je nach verwendeter Fotolack-Entwickler-Kombination) Bereiche vom Substrat entfernt werden.

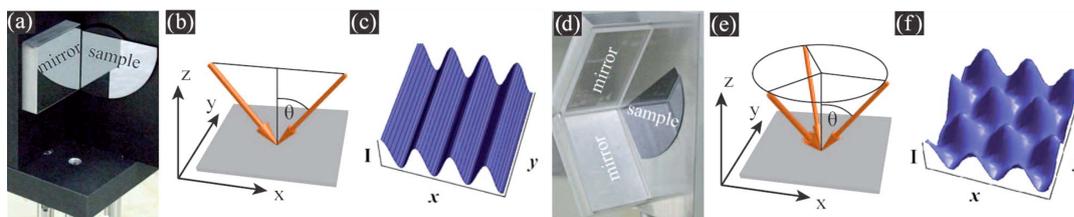


Abbildung 3.44: Die Abbildung zeigt ein Lloyd-Interferometer (a), die zwei entsprechenden Wellenvektoren des direkt einfallenden Laserstrahls und des vom Spiegel reflektierten Laserstrahls (b), die sich daraus ergebende Intensitätsverteilung auf dem Substrat (c), Dreistrahl-Interferometer (d), die sich ergebenden Wellenvektoren (e) und das entsprechende hexagonale Intensitätsprofil (f). Abbildung aus [dB09].

Mithilfe des beschriebenen Aufbaus können nur linienförmige Intensitätsverteilungen erzeugt werden. Um großflächig geordnete Löcher im Fotolack zu erzeugen, sind zwei Belichtungen notwendig. Zwischen den beiden Belichtungen wird die Probe um 90° gedreht. Eine Alternative wurde von de Boor *et al.* [dB09] erarbeitet, bei der das Interferometer um

einen zusätzlichen Spiegel erweitert wird. Somit interferieren insgesamt drei Wellen und erzeugen in einem einzigen Belichtungsschritt eine hexagonale Intensitätsverteilung auf der Probe.

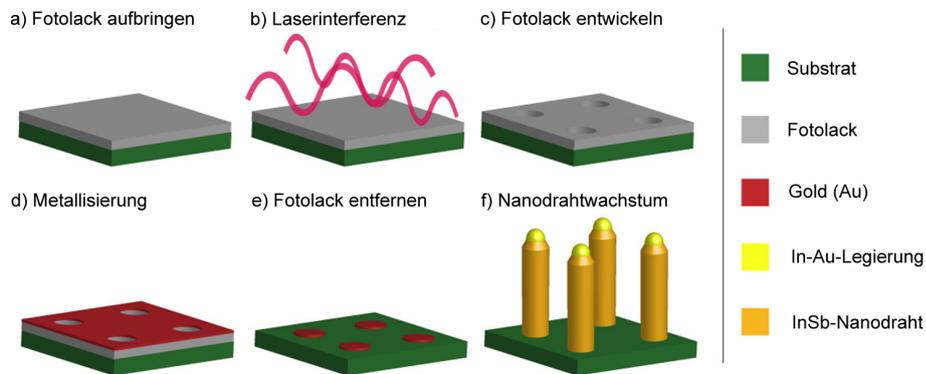


Abbildung 3.45: Schematisch ist das Wachstum von InSb-Nanodrähten auf vorstrukturierten Substraten gezeigt. Die Teilschritte sind im einzelnen: a) Das Aufbringen des UV-sensitiven Fotolackes, b) die Belichtung mit UV-Strahlung, c) das Entwickeln des Fotolackes, d) das Aufdampfen einer dünnen Au-Schicht, e) das Entfernen des Fotolackes und f) das Nanodrahtwachstum mittels CBE. Abbildung nach [Sch10a].

Abbildung 3.44 zeigt ein Lloyd-Interferometer für den Zweistrahlfall (a), den Wellenvektor des direkt einfallenden Laserstrahls und den vom Spiegel reflektierten Laserstrahl (b) sowie die sich daraus ergebende Intensitätsverteilung auf der Probe (c). In Abbildung 3.44d ist das um einen zusätzlichen Spiegel erweiterte Dreistrahlinterferometer dargestellt. Und auch für diesen Fall sind die sich ergebenden Wellenvektoren (e) und das entsprechende hexagonale Intensitätsprofil abgebildet (f).

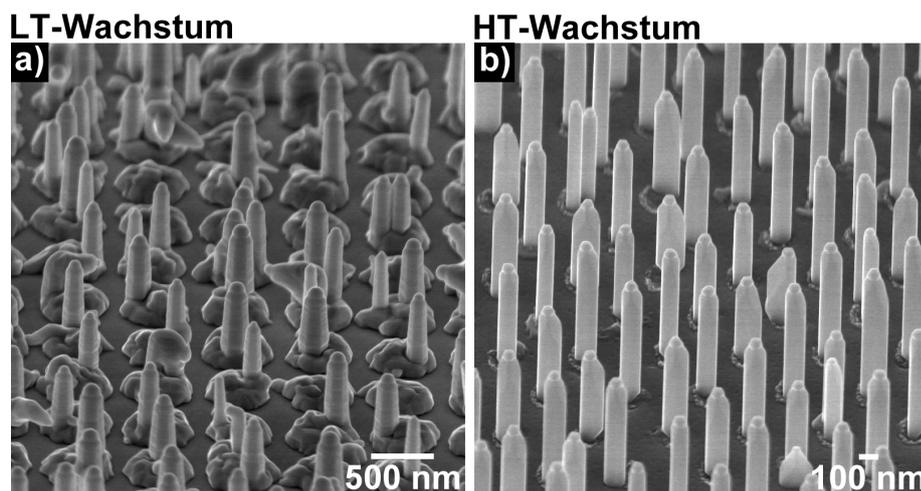


Abbildung 3.46: Geordnete InSb-Nanodrähte im LT-Wachstumsregime (links), in einer vierzähligen Symmetrie und Nanodrähte, die im HT-Wachstumsregime gezüchtet wurden in einer hexagonalen Symmetrie (rechts).

Alle Teilschritte bis zur Herstellung von großflächig geordneten InSb-Nanodrähten sind in Abbildung 3.45a bis f schematisch dargestellt. Zuerst wird ein UV-sensitiver Fotolack

auf das zuvor gereinigte Substrat aufgebracht (a). Anschließend wird der Fotolack im LIL-Aufbau mithilfe eines UV-Lasers selektiv belichtet (b) und entwickelt (c). Als nächster Schritt folgt das Aufdampfen einer dünnen, wenige Nanometer dicken Au-Schicht (d). Nun muss der Fotolack noch entfernt werden (f), bevor die Probe in das CBE-System zum Nanodrahtwachstum eingeschleust werden kann.

Abbildung 3.46 zeigt SEM-Aufnahmen von großflächig geordneten Nanodrähten. Diese Anordnungen sind über Flächen von einigen $100 \mu\text{m}^2$ homogen. Das Wachstum auf vorstrukturierten Substraten ist sowohl im LT-Wachstumsregime gezeigt, als auch im HT-Wachstumsregime. Für den ersten Fall wurde eine quadratische Symmetrie gewählt, die durch zweimaliges Belichten im Zwei-Strahl Interferometer erzeugt wurde. Im zweiten Fall wurde eine hexagonale Symmetrie gewählt, die entsprechend im Drei-Strahl Interferometer erzeugt wurde. Im Fall der LT-Probe wurde eine 3 nm dicke Ag-Schicht nach dem Entwickeln der belichteten Bereiche auf die Probe aufgebracht. Im Fall des HT-Wachstums wurde eine 3 nm dicke Au-Schicht auf die Probe gedampft.

Auch wenn im Fall des LT-Wachstums aus einem Metallpartikel mehrere Nanodrähte nukleieren können, ist die Längen- und Durchmesser-Verteilung der Nanodrähte im Vergleich zu den nicht strukturierten Proben deutlich homogener. Noch deutlicher ist diese Tatsache im HT-Wachstumsregime. Auf Grundlage dieser qualitativen Beobachtungen soll im nächsten Abschnitt der Einfluss der Vorstrukturierung auf das HT-Nanodrahtwachstum diskutiert werden.

Einfluss der Strukturierung auf das Nanodrahtwachstum

An dieser Stelle sollen die Einflüsse der Strukturierung auf das HT-Nanodrahtwachstum diskutiert werden. Dabei handelt es sich grundsätzlich um zwei Aspekte, die diskutiert werden sollen: Zum einen wurde beobachtet, dass auf vorstrukturierten Proben, trotz vergleichsweise niedriger V/III-Verhältnisse, kaum parasitäres Schichtwachstum zu beobachten war. Zum anderen war die axiale Wachstumsgeschwindigkeit der Nanodrähte bei großen Abständen zwischen den einzelnen Drähten deutlich höher im Vergleich zu nicht strukturierten Proben.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 420^\circ\text{C}$, $f_{\text{TMIIn}} = 0,07 \text{ sccm}$, $V/\text{III} = 15$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: Vorstrukturierung

Gleichung 3.19 sagt aus, dass die axiale Wachstumsrate der Nanodrähte proportional von der Fläche abhängt, die einem Nanodraht zur Verfügung steht, um Vorläufermaterial einzusammeln. Mittels eines speziellen Doppelbelichtungsverfahrens ist es möglich, Proben herzustellen, bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Drähten besonders groß ist. Abbildung 3.47a zeigt die SEM-Aufnahme einer Probe, bei der der Abstand zwischen den einzelnen Nanodrähten etwa 400 nm beträgt. Aufgrund der niedrigen Wachstumstemperatur kommt es vereinzelt zur Ausbildung pyramidenartiger Strukturen. Vergleiche hierzu

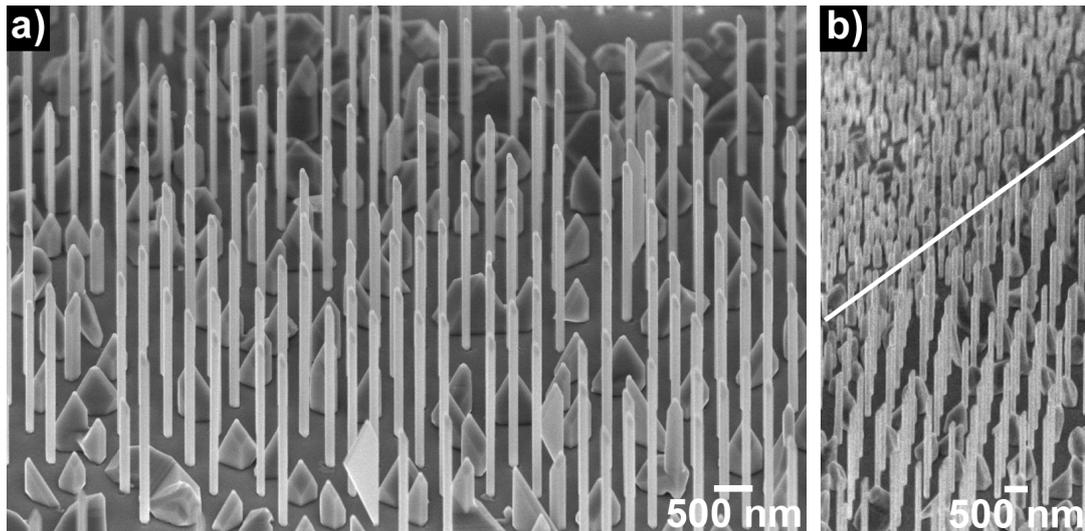


Abbildung 3.47: (a) SEM-Aufnahme einer Probe, die auf einem mittels LIL vorstrukturiertem Substrat gezüchtet wurde. Die axiale Wachstumsrate der Nanodrähte ist deutlich höher im Vergleich zu nicht strukturierten Proben. Rechts (b) wird die Aufnahme einer Probe gezeigt, die nicht über die gesamte Probenfläche strukturiert wurde.

Abschnitt 3.7.1. Die durchschnittliche Länge der Nanodrähte beträgt $2,1 \mu\text{m}$ bei einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von 21. Dies ist ein deutlich besserer Wert, als durch die Anhebung der Temperatur und des V/III-Verhältnisses (siehe Abschnitt 3.9) erreicht werden kann.

Ein Nachteil der Doppelbelichtung ist es, dass es auf der Probe neben Bereichen in denen die Metallschicht vorstrukturiert ist, auch Bereiche existieren, in denen eine Vorstrukturierung nicht vorhanden ist. Abbildung 3.47b zeigt eine SEM-Aufnahme von dem Übergangsbereich zwischen strukturierten und nicht strukturierten Bereichen. Deutlich ist der Längenunterschied der Nanodrähte in den unterschiedlichen Bereichen zu erkennen.

3.11 Komplexe InSb-GaSb-Strukturen

Um aktive elektrische und optoelektronische Bauelemente auf Basis von $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Nanodrähten zu erzeugen, ist es vorteilhaft, Materialien mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften kombinieren zu können. Um dieses Ziel zu realisieren, existieren verschiedene Ansätze: i) Zum einen können durch gezieltes Wechseln der Vorläufermaterialien axiale Heterostrukturen in Wachstumsrichtung der Nanodrähte erzeugt werden [Bjo02]. Alternativ kann durch Dotieren der Nanodrahtstrukturen ein p-n-Übergang innerhalb des Drahtes realisiert werden [Reg11]. ii) Zum anderen kann durch gezielte Änderung der Wachstumsparameter Schichtwachstum erzeugt werden, um nach Abschluss des Nanodrahtwachstums eine Schicht um den Draht, und somit eine laterale Heterostruktur zu erzeugen [FiM08]. Diese werden üblicherweise „core-shell“-Strukturen genannt.

Weiterhin wurde in InSb-Nanodrähten, im Vergleich zum Volumenmaterial, eine zum Teil deutlich verringerte Elektronenmobilitäten vermutet [Car08, Vog11b]. Als möglicher

Grund wurden meist zusätzliche Streuungseffekte der Ladungsträger an der Nanodrahtoberfläche angegeben [Jin07, Ram07]. Eine Möglichkeit diese Oberflächenstreuung zu verringern und dabei die Mobilität der Elektronen in den InSb-Nanodrähten zu erhöhen ist es, die Nanodrähte mit einer dünnen Hülle aus GaSb zu beschichten. Durch die erheblich größere Bandlücke von GaSb ($E_g = 0,73$ eV), im Vergleich zu InSb ($E_g = 0,17$ eV), und die in der Literatur beschriebene Typ-I Bänderanordnung [BR10] würden sowohl Elektronen als auch Löcher in dem InSb-Kern eingeschlossen werden.

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum VLS-Wachstum von axialen Heterostrukturen auf Basis von $A^{III}B^V$ -Materialien, bei denen zwischen zwei unterschiedlichen Gruppe-V-Materialien (meist Arsen und Phosphor) gewechselt wurde [Joy10]. Diese Strukturen sind vergleichsweise einfach zu erzeugen, da die Löslichkeit von Arsen und Phosphor in Au vernachlässigt werden kann und so sehr scharfe Übergänge realisiert werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf den Einsatz von (zum Teil extrem giftigen) As- und P-haltigen Vorläufern verzichtet. Es sollten vielmehr auf InSb und GaSb basierende Heterostrukturen hergestellt werden. Der besondere Reiz liegt hierbei in der Kombination des $A^{III}B^V$ -Materials mit der höchsten Elektronenmobilität (InSb) mit der Verbindung mit der höchsten Löchermobilität (GaSb).

Aufgrund der hohen Stabilität der $AuIn_2$ -Legierung und der nicht vorhandenen Löslichkeit von Ga in $AuIn_2$ war es nicht möglich, axiale InSb-GaSb-Heterostrukturen zu erzeugen. Vielmehr sollen an dieser Stelle die Synthese von radialen InSb-GaSb-Heterostrukturen diskutiert werden.

3.11.1 Wachstum von InSb-GaSb-Heterostrukturen

Die InSb-Nanodrähte, auf denen die nun diskutierten Heterostrukturen basieren, wurden alle im HT-Wachstumregime abgeschlossen. Nachdem das InSb-Nanodrahtwachstum abgeschlossen war, wurden alle Massenflüsse ausgeschaltet und die Probe für fünf Minuten bei gleichbleibender Temperatur getempert. Dieser Zwischenschritt wurde eingeführt, um sicherzustellen, dass sich keine Vorläuferreste mehr in der Wachstumskammer befinden. Unmittelbar danach wurden sowohl der TEGa-Massenfluss als auch der TESb-Massenfluss eingeschaltet, um die GaSb-Hülle zu erzeugen.

HT-Wachstumsregime ($AuIn_2$ -unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{Growth} = 433^\circ C$, $f_{TMn} = 0,07$ sccm, $V/III = 15$, $InSb(111)_{Sb}$

$T_{Growth} = 433^\circ C$, $f_{TEGa} = 0,12$ sccm

Varierte Parameter: $V_{III_{Ga}} = 0,5$ bis $V_{III_{Ga}} = 2$

Abbildung 3.48 zeigt eine schematische Darstellung der hergestellten InSb-GaSb-Heterostrukturen. In einem ersten Schritt wurden InSb-Nanodrähte auf $InSb(111)_{Sb}$ gezüchtet. Anschließend wurde eine GaSb-Hülle um bereits gewachsenen InSb-Drähten abgeschlossen. Für den GaSb-Wachstumsschritt wurde die Temperatur konstant bei T_{Growth}

= 433°C gehalten. In einem ersten Versuch wurde die GaSb-Hülle mit $f_{\text{TEGa}} = 0,12$ sccm und $V/\text{III} = 0,5$ hergestellt. Eine entsprechende SEM-Aufnahme ist ebenfalls in Abbildung 3.48 gezeigt. Durch die sehr Ga-reichen Bedingungen haben sich Ga-Tropfen an den Spitzen der InSb-Drähte gebildet und es hat sich keine homogene GaSb-Schicht um die InSb-Nanodrähte gebildet.

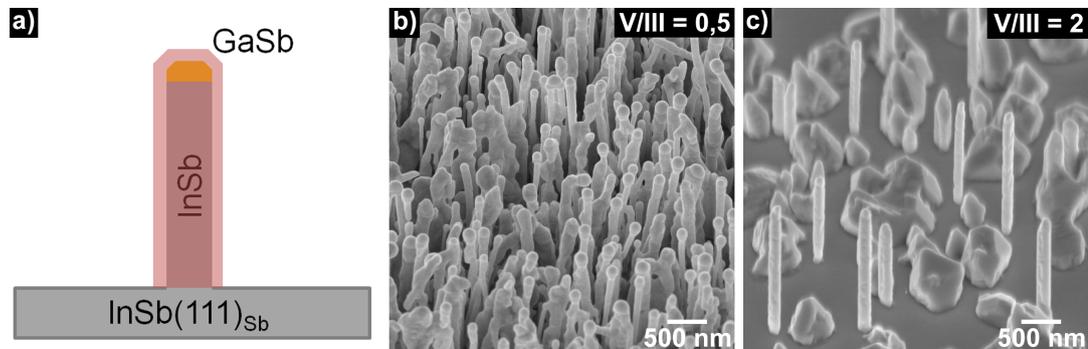


Abbildung 3.48: Schematische Darstellung des InSb-GaSb-Heterostrukturenwachstums und SEM-Aufnahmen von Strukturen, die bei unterschiedlichen GaSb-Wachstumsbedingungen erzeugt wurden.

Um diese Probleme zu vermeiden, wurde in einem weiterführenden Versuch der TESb-Massenfluss angehoben, sodass sich bei $f_{\text{TEGa}} = 0,12$ sccm ein $V/\text{III} = 2$ ergab. Eine SEM-Aufnahme dieses Versuches ist ebenfalls in Abbildung 3.48 gezeigt. Es konnte beobachtet werden, dass sich um die InSb-Nanodrähte eine vergleichsweise homogene GaSb-Hülle gebildet hat. Beachtet man die Rauigkeit der GaSb-Oberfläche, stellt man fest, dass sich auf der freien InSb-Substratoberfläche kaum GaSb abgeschieden hat. Auch dieser Effekt ist anscheinend auf die Sb-basierte Rekonstruktion der $(111)_{\text{Sb}}$ -Oberflächen zurückzuführen. Dieser Effekt unterstützt also die selektive Abscheidung von GaSb auf den Seitenfacetten der InSb-Nanodrähte.

3.11.2 Charakterisierung von InSb-GaSb-Heterostrukturen

Die chemische und strukturelle Zusammensetzung der lateralen Heterostrukturen wurde im Dunkelfeld-STEM-Modus und im konventionellen HRTEM-Modus des TEMs untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Strukturen vom Substrat abgelöst und auf einem Kupfergitter, welches mit einer dünnen Kohlenstoffolie bespannt ist, platziert. Da die Nanodrähte ohne vorherige oder weiterführende Präparation auf dem Träger platziert werden, werden im Bereich der Kerns immer zwei sich überlagernde Strukturen abgebildet. Die TEM-Untersuchungen beschränken sich somit weitestgehend auf den Rand der Heterostrukturen an dem zwischen der Hülle und Kern differenziert werden kann.

Abbildung 3.49 zeigt eine Dunkelfeld-STEM-Aufnahme der radialen InSb-GaSb-Heterostruktur auf dem Kohlenstoffträger. Um die chemische Zusammensetzung der radialen Heterostruktur zu untersuchen, wurde eine EDX-Linienanalyse entlang der eingezeichneten Linie vorgenommen. Die Position der chemischen Analyse wurde

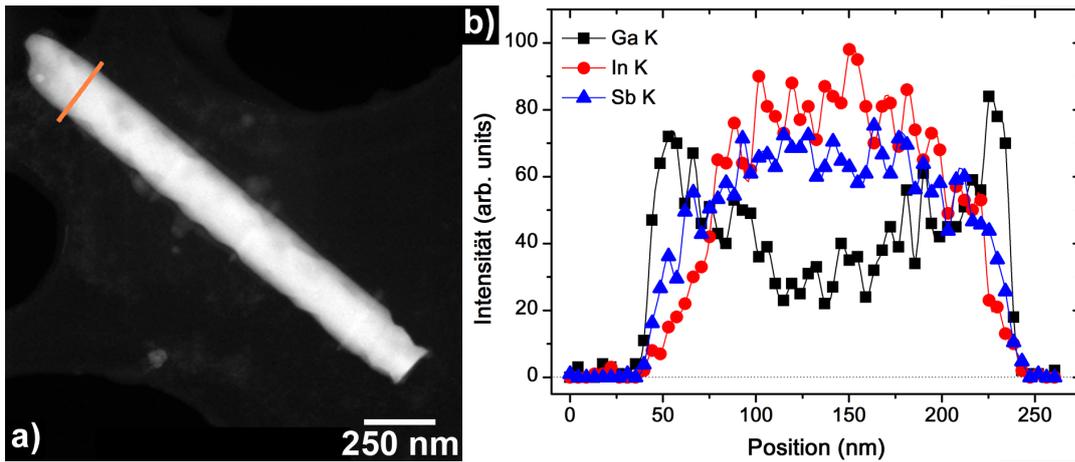


Abbildung 3.49: Dunkelfeld-STEM-Aufnahme einer radialen InSb-GaSb-Heterostruktur. Rechts sind EDX-Linienscans entlang der orangenen Linie des STEM-Bildes aufgetragen.

bewusst am oberen Ende des Nanodrahtes gewählt, da davon ausgegangen wird, dass die Ga-Atome erst über das Substrat und dann entlang der InSb-Seitenfacetten diffundiert. Um zu untersuchen, ob auch am oberen Ende des InSb-Nanodrahtes GaSb abgeschieden wurde, wurde die EDX-Analyse an dieser Stelle durchgeführt.

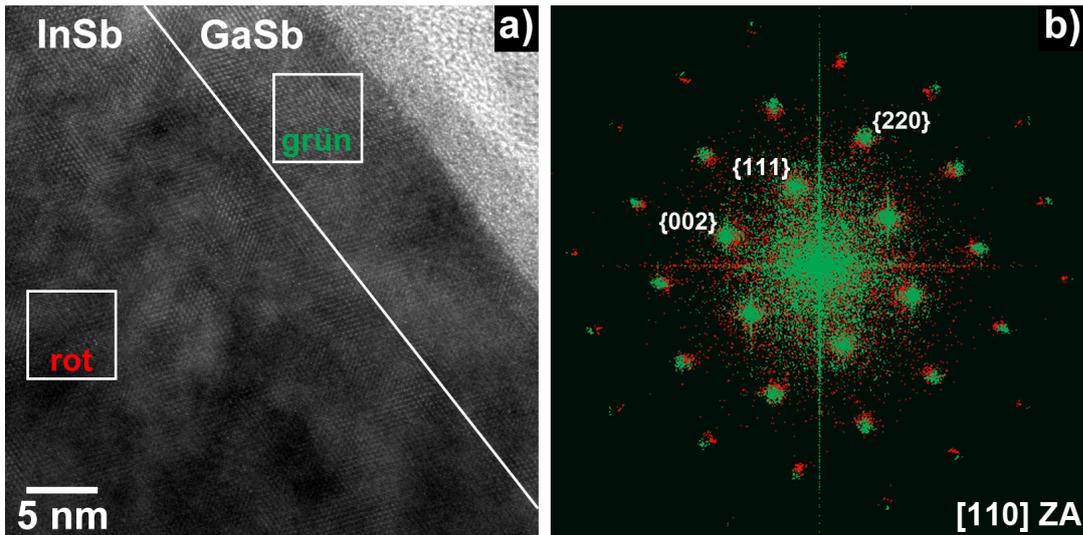


Abbildung 3.50: Links abgebildet ist eine HRTEM-Aufnahme der InSb-GaSb-Heterostruktur. Rechts gezeigt ist ein farbcodiertes per FFT berechnetes Beugungsbild.

Ebenfalls in Abbildung 3.49 dargestellt sind die Ergebnisse der EDX-Analyse. Aufgetragen sind jeweils die Intensität der K-Linien von In, Ga und Sb. Es zeigt sich ein für „core-shell“-Strukturen typisches Bild. Abhängig von der Morphologie des Nanodrahtes zeigt sich eine homogene Sb-Verteilung über den Durchmesser des Drahtes. Die GaSb-Hülle produziert eine hohe Ga-Konzentration an den Seiten des Drahtes, die zur Drahtmitte morphologiebedingt abnimmt. Das In ist hingegen nur im Nanodrahtkern nachweisbar. Aus dem Übergangsbereich von Ga zu In lässt sich eine Hüllendicke von etwa 15 nm abschätzen.

Abbildung 3.50 zeigt eine HRTEM-Aufnahme einer InSb-GaSb-Heterostruktur. Die

HRTEM-Aufnahme wurde entlang der $[110]$ -Zonenachse aufgenommen. Da sich im Kern des Nanodrahtes zwei Strukturen (die des InSb und die des GaSb) überlagern, entstehen an dieser Stelle Moiré-Effekte. Diese äußern sich in der Ausbildung von großflächigen Hell-Dunkel-Kontrasten auf der HRTEM-Aufnahme. Somit kann recht einfach zwischen der GaSb-Hülle und dem InSb-Kern differenziert werden. Im Rahmen der strukturellen Analyse wurden an zwei unterschiedlichen Stellen der HRTEM-Aufnahme mittels FFT Beugungsbilder berechnet. Beide FFTs wurden überlagert und sind farbcodiert ebenfalls in Abbildung 3.50 dargestellt. Da beide Bereiche unterschiedliche Gitterkonstanten aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die GaSb-Hülle zumindest teilweise relaxiert ist. Aus den Beugungsbildern konnte eine Gitterfehlpassung von 4,7% bestimmt werden. Die nominelle Gitterfehlpassung von InSb und GaSb beträgt 5,9%.

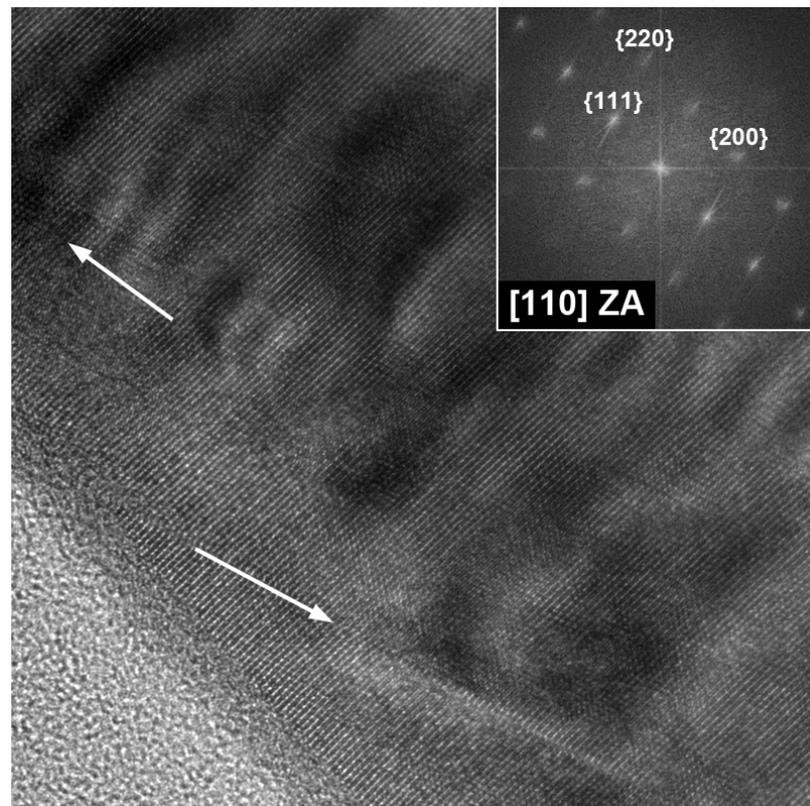


Abbildung 3.51: HRTEM-Aufnahme der InSb-GaSb-Heterostruktur. Deutlich zu erkennen sind strukturelle Defekte zwischen der GaSb-Hülle und dem InSb-Kern.

Falls die GaSb-Hülle zumindest teilweise relaxiert vorliegt, sollten an der Grenzfläche zwischen Hülle und Kern Defekte auftreten. Abbildung 3.51 zeigt eine weitere HRTEM-Aufnahme der Heterostruktur. Wieder sind deutlich Moiré-Effekte zu beobachten, die durch die Überlagerung der beiden Strukturen erzeugt werden. So ist es auch an dieser Stelle möglich, zwischen Kern und Hülle zu differenzieren. Die Pfeile in der Abbildung markieren planare Defekte, die durch die Relaxation der GaSb-Hülle auftreten. Es kann somit zurecht davon ausgegangen werden, dass die GaSb-Hülle zumindest teilweise relaxiert. Eine Gitterkonstantenanpassung, wie sie zum Beispiel durch eine ausgedehnte Mischkristallschicht, mit sich kontinuierlich ändernder Zusammensetzung (vergleiche

InSb-GaSb-Phasendiagramm in Anhang A), erzeugten würde, ist nicht zu beobachten. Es wird folglich davon ausgegangen, dass eine solche $\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x\text{Sb}$ -Mischkristallschicht zwischen Hülle und Kern wahrscheinlich nicht vorliegt.

Abschließende Bemerkungen: An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass es möglich ist, mithilfe der CBE komplexe und qualitativ hochwertige Nanodrahtstrukturen aus unterschiedlichen Materialien herzustellen. Es wurden „core-shell“-Strukturen demonstriert, bei denen das Gruppe-III-Element gewechselt wurde. Beim klassischen VLS-Wachstum kommt es beim Wechsel des Gruppe-III-Elements typischerweise zu einer räumlich ausgedehnten Mischkristallschicht. Eine solche Mischkristallschicht konnte beim lateralen Heterostrukturwachstum von InSb-GaSb-Strukturen nicht beobachtet werden. Aufgrund der großen Gitterfehlpassung zwischen InSb und GaSb wurden jedoch strukturelle Defekte an der Grenzfläche zwischen Hülle und Kern beobachtet.

3.12 Zusammenfassung der Wachstumsuntersuchungen

In diesem Kapitel wurden theoretische Grundlagen zum Nanodrahtwachstum im Allgemeinen, und zum Nanodrahtwachstum mittels CBE im Speziellen diskutiert, bevor eine Modellvorstellung des InSb-Nanodrahtwachstums mittels CBE vorgeschlagen wurde. Anschließend wurden die Fragestellungen und Aufgaben der Wachstumsuntersuchungen definiert und im Verlauf des Kapitels bearbeitet.

Erfolgreich wurden InSb-Nanodrähte mit alternativen Initiatormetallen gezüchtet, auch wenn dies nur im LT-Wachstumsregime möglich war. Die Realstruktur der LT- und HT-Nanodrähte wurde untersucht und diskutiert. Während in den LT-Nanodrähten eine große Anzahl an planaren Defekten zu finden war - deren Dichte mit steigender Wachstumstemperatur abnahm - konnten im HT-Regime Nanodrähte ohne jegliche planare Defekte gezüchtet werden. Im LT-Wachstumsregime konnte das Schichtwachstum verringert werden, indem sowohl bei niedrigen Wachstumstemperaturen als auch bei geringen V/III-Verhältnissen gearbeitet wurde. Im HT-Regime hingegen waren hohe Temperaturen und V/III-Verhältnisse notwendig, um Nanodrähte mit großen Aspektverhältnissen zu erzeugen, die nicht von einer parasitären Schicht eingebettet waren. Weiterhin wurde ein theoretisches Modell entwickelt, mit dem das Wachstum im HT-Wachstumsregime quantitativ beschrieben werden kann. Die Abhängigkeit des InSb-Nanodrahtwachstums vom absoluten TMIn -Fluss wird in Anhang B diskutiert.

Abgeschlossen wurde das Kapitel mit der erfolgreichen Fabrikation von großflächig geordneten InSb-Nanodrahtfeldern, unter Zuhilfenahme der LIL. Als letztes wurden komplexe Nanodrahtheterostrukturen auf Basis von InSb und GaSb hergestellt und analysiert.

4 Elektrische Charakterisierung

Die Messung der elektrischen Eigenschaften der erzeugten InSb-Nanodrähte ist eine der interessantesten, aber auch aufwendigsten Aufgaben im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit. Denn zur elektrischen Charakterisierung einzelner Nanodrähte ist eine sehr aufwendige lithographische Probenvorbereitung notwendig. Sowohl die Vorarbeiten als auch die elektrischen Messungen an einzelnen Nanodrähten wurden in Zusammenarbeit mit B. Büttner von der MLU Halle-Wittenberg durchgeführt. Es wurden sowohl die Kontaktwiderstände (3-Punktmessung) als auch die spezifischen Widerstände (4-Punktmessung) der InSb-Nanodrähte bestimmt. Messungen an einzelnen Nanodrähten wurden nur an Proben durchgeführt, die im HT-Wachstumsregime gezüchtet wurden, da nur diese ein ausreichend hohes Aspektverhältnis aufwiesen.

Eine Alternative zur Einzeldrahtmessung stellen 2-Punktmessungen an geordneten Nanodrahtfeldern dar. So kann über die abschätzbare Anzahl der Nanodrähte und die bekannte Durchmesser- und Längenverteilung, das Volumen der Drähte und somit auch der spezifische Widerstand der InSb-Nanodrähte bestimmt werden. Da die Proben auf makroskopischen Maßstab kontaktiert werden, ist die Präparation der Proben, im Vergleich zu den Einzeldrahtmessungen, mit deutlich weniger technischem Aufwand verbunden. Durch temperaturabhängige Messungen konnte die energetische Bandlücke, sowie eine maximale Verunreinigung durch Fremdatome abgeschätzt werden.

4.1 Bestimmung der Kontaktwiderstände

Die Nanodrähte werden mechanisch von den Substraten abgelöst und mithilfe einer auf Methanol basierenden Suspension auf einen vorher oxidierten Si-Wafer transferiert. Die Oxidschicht ist in der Regel etwa 1000 nm dick. Anschließend werden mittels Elektronenstrahlithographie vier definierte Öffnungen, in einem vorher aufgetragenen Fotolack erzeugt, die in einem nächsten Schritt dazu genutzt werden, um einen einzelnen Nanodraht gezielt mit aufgedampften Ti/Au-Streifen zu kontaktieren.

In einem ersten Versuch wurde vor der Metallisierung kein zusätzlicher Reinigungsschritt durchgeführt. Mittels 3-Punktmessungen können die Kontaktwiderstände von Kontakt R_{C1} und R_{C2} (vgl. Abbildung 4.1) bestimmt werden. Abbildung 4.1 (links) zeigt sowohl die SEM-Aufnahme eines bereits kontaktierten Nanodrahtes (NW01) als auch die Ergebnisse der 3-Punktmessungen (rechts). Aus der Steigung der gemessenen Strom-Spannungskurven kann der Kontaktwiderstand des jeweiligen Kontakts bestimmt werden. Der Kontaktwiderstand beträgt für $R_{C1} = 1351 \text{ k}\Omega$ und für $R_{C2} = 531 \text{ k}\Omega$.

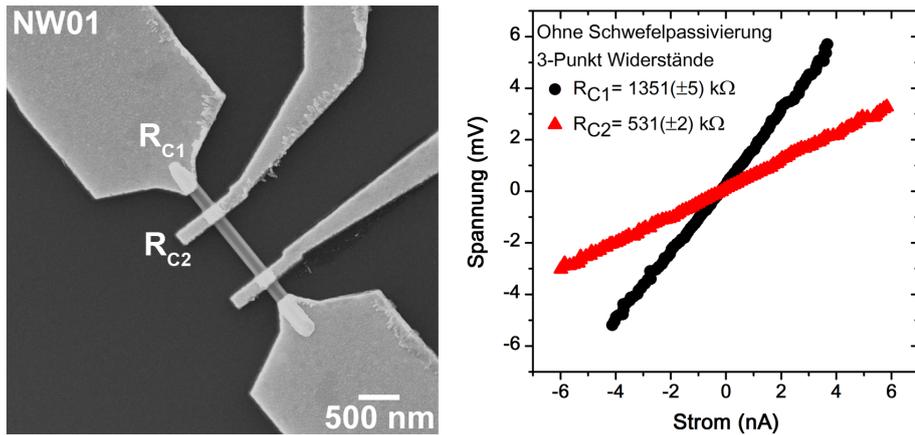


Abbildung 4.1: SEM-Aufnahme eines fertig kontaktierten InSb-Nanodrahtes (links). Für zwei der vier Kontakte wurde mittels 3-Punktmessung die Kontaktwiderstände bestimmt (rechts).

In einem weiterführenden Versuch wurden die Nanodrähte unmittelbar vor der Metallisierung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung gereinigt. Diese Art der Reinigung wird genutzt um In-basierte $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Halbleiter von eventuell vorhandenen Oxiden zu befreien und auf der Oberfläche eine S-basierte Passivierung zu erzeugen [Suy07, Nil10, vT10]. Diese Passivierung scheint das Analogon zur H-basierten Passivierung bei Halbleiterstrukturen aus Silizium zu sein und verringert laut Literatur nicht nur die Kontaktwiderstände, sondern auch den Einfluss der Oberflächenzustände auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters [Sze81, Tru90].

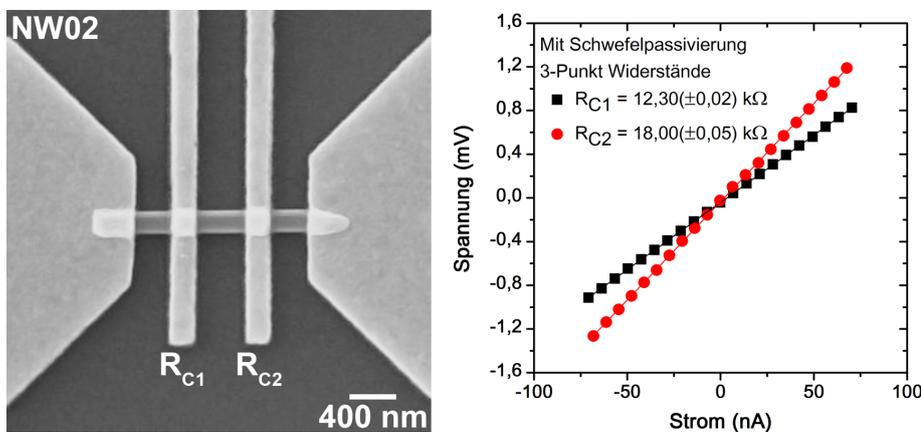


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahme eines kontaktierten InSb-Nanodrahtes, der vor der Metallisierung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ behandelt wurde. Für zwei der vier Kontakte wurde mittels 3-Punktmessung der Kontaktwiderstand bestimmt.

Abbildung 4.2 zeigt die SEM-Aufnahme eines InSb-Nanodrahtes (NW02), der vor der Metallisierung mit Schwefel behandelt wurde. Auch für diese Probe wurden die Kontaktwiderstände bestimmt. Diese betragen für $R_{C1} = 12 \text{ k}\Omega$ und für $R_{C2} = 18 \text{ k}\Omega$. Im Vergleich zur unbehandelten Probe NW01 können die Kontaktwiderstände durch den zusätzlichen Reinigungsschritt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ um eine beziehungsweise zwei Größenordnungen verringert werden.

4.2 Messungen an Einzeldrähten

Undotiertes InSb-Volumenmaterial hat bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $\rho_{\text{InSb}} = 4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [Lev96]. Die elektrische 4-Punktmessung an Probe NW01 ergibt bei Raumtemperatur einen Widerstand der Probe $R_{\text{NW01}} = 17,4 \text{ k}\Omega$. Aufgrund der 4-Punktgeometrie können die im Vergleich zum Widerstand der Probe hohen Kontaktwiderstände vernachlässigt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3a dargestellt.

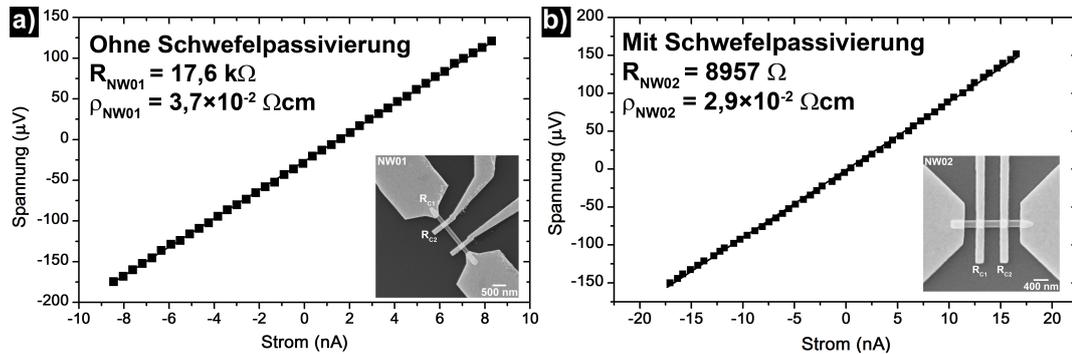


Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt das Ergebnis der 4-Punkt Messung an der Probe NW01. Aus der Steigung wurde der Widerstand der Probe (R_{NW01}) bestimmt. Unter Berücksichtigung der Nanodrahtgeometrie konnte auch der spez. Widerstand (ρ_{NW01}) bestimmt werden.

Unter Berücksichtigung der Nanodrahtgeometrie, die aus der SEM-Aufnahme des fertig kontaktierten Nanodrahtes extrahiert werden kann, wurde der spezifische Widerstand des Nanodrahtes bestimmt. Dieser beträgt bei Raumtemperatur $\rho_{\text{NW01}} = 0,037 \Omega \cdot \text{cm}$. Der gemessene spezifische Widerstand ist um etwa einen Faktor 10 größer als der spezifische Widerstand von InSb-Volumenmaterial. Bereits andere Gruppen berichteten von höheren spezifischen Widerstandswerten in InSb-Nanodrähten und begründen diese Abweichung mit dem größeren Einfluss der Oberfläche auf die elektrischen Eigenschaften in der Nanodrahtgeometrie des Halbleiters oder einer deutlich geringeren Elektronenmobilität aufgrund von Verunreinigungen oder ungewollter Dotierung [Car08].

Weiterführend wurden auch eine 4-Punktmessung an Probe NW02 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3b dargestellt. Da sich der spezifische Widerstand des Nanodrahtes im Vergleich zur Probe NW01 kaum ändert, hat die Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ zwar die Kontaktwiderstände erheblich gesenkt, aber keinen positiven Einfluss auf die eigentlichen elektrischen Eigenschaften des Nanodrahtes. Die Tatsache dass bei Nanodrähten unterschiedlicher Proben, fast identische spezifische Widerstände gemessen wurden, belegt die gute Reproduzierbarkeit der elektrischen Einzeldrahtmessungen.

4.3 Messungen an geordneten InSb-Nanodrahtfeldern

Die temperaturabhängigen 2-Punktmessungen an geordneten InSb-Nanodrahtfeldern wurden in Kooperation mit Dr. Johannes de Boor an einem selbst entwickelten Tieftem-

peraturmessplatz durchgeführt. Da makroskopische Kontakte mit einer Fläche von etwa 1 mm^2 verwendet wurden um die Proben zu kontaktieren, konnte auf eine aufwendige Probenvorbereitung mittels Elektronenstrahlolithographie verzichtet werden, was die gesamte Prozessierung der Proben deutlich vereinfacht.

Für die temperaturabhängige elektrische Messung wurden Proben verwendet auf denen, wie in Abschnitt 3.10 beschrieben, mittels LIL großflächig geordneten Nanodrahtfelder abgeschieden wurden. Daraufhin wurden die verwendeten HT-Nanodrähte in eine etwa 800 nm dicke Polyimide-Schicht eingebettet. Bei dem verwendeten Polyimide handelt es sich um einen Hochleistungskunststoff der Firma Sigma-Adrich der in gelöster Form auf den Proben aufgeschleudert werden kann. Anschließend wurden die Spitzen der Nanodrähte mittels Plasma-unterstütztem Ätzens wieder freigelegt. Die elektrische Kontaktierung erfolgte durch das Aufdampfen eines Cr-Au-Zweischichtsystems, die Cr-Schichtdicke betrug 3 nm , die Dicke der Au-Schicht 50 nm . Die Kontakte wurden mittels konventioneller UV-Lithographie definiert und hatten eine Fläche von etwa 1 mm^2 . Durch die bekannte Flächendichte der Nanodrähte auf der Probe konnte die Anzahl der durch das Feld kontaktierte Nanodrähte auf etwa 10^4 abgeschätzt werden. Der zweite Kontakt wurde über die Rückseite des InSb-Substrats realisiert und hatte eine Fläche von etwa 1 cm^2 .

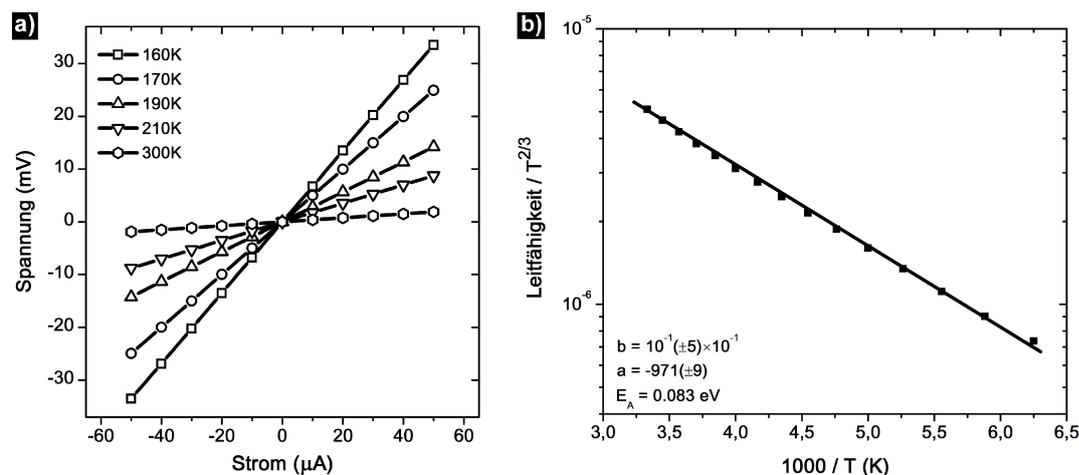


Abbildung 4.4: (a) Die temperaturabhängigen I-V-Messungen an geordneten InSb-Nanodrahtfeldern. Die Messungen zeigen einen linearen (ohmschen) Verlauf. (b) zeigt die logarithmische Leitfähigkeit der Probe über der inversen Temperatur. Der Faktor $1/T^{2/3}$ korrigiert die Messung, da auch die Mobilität temperaturabhängig ist.

Die Strom-Spannungs-Messungen für Temperaturen zwischen 160 K und 300 K sind in Abbildung 4.4a gezeigt. Die Messungen zeigen bei allen Temperaturen einen linearen Verlauf und lassen somit ohmsche Kontakte vermuten, siehe auch [Vog11b]. Unter Berücksichtigung der Nanodrahtgeometrie und der Anzahl der Drähte wurde ein spezifischer Widerstand von $\rho = 0,3 \Omega\text{-cm}$ abgeschätzt. Auch dieser Wert ist deutlich höher als der spezifische Widerstand von InSb-Volumenmaterial erwarten ließe. Auch an dieser Stelle sei auf die Messungen von Caroff *et al.* [Car08] hingewiesen, die ebenfalls einen deutlich hö-

heren spezifischen Widerstand in InSb-Nanodrähten im Vergleich zum Volumenmaterial beobachtet haben.

Abbildung 4.4b zeigt die gemessenen Leitfähigkeit / $T^{2/3}$ über der inversen Temperatur. Die Leitfähigkeit σ eines Halbleiter ist proportional zur Mobilität μ_i und Konzentration der Minoritäts- beziehungsweise Majoritätsladungsträger n_i :

$$\sigma \propto \mu_n n_n + \mu_p n_p \quad (4.1)$$

Die Temperaturabhängig der Leitfähigkeit ergibt sich somit aus der temperaturabhängig der Ladungsträgerkonzentration $n_i \propto e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$ und der Ladungsträgermobilität $\mu_i \propto T^{\frac{2}{3}}$, siehe auch [Sze81, Sin08]. Somit konnte aus der Steigung der oben genannten Auftragung eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.083$ eV bestimmt werden. Dieser Wert entspricht der halben Bandlücke von InSb ($E_g = 0,17$ eV). Generell spricht eine Aktivierungsenergie von $E_g/2$ für einen intrinsischen Halbleiter.

Da die gemessene Bandlücke, der von intrinsischem InSb bis zu einer Temperatur von 160 K entspricht, kann über die in der Literatur angegebenen intrinsische Ladungsträgerkonzentration bei dieser Temperatur eine maximal Konzentration an Verunreinigungen und/oder ungewollten Dotierstoffen abgeschätzt werden. Nach Oszwaldowski *et al.* [Osz88] beträgt die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von InSb bei einer Temperatur von 160 K etwa 1×10^{14} . Es darf also davon ausgegangen werden, dass die Konzentration an Verunreinigungen und eventuell vorhandenen Dotierstoffen, wie zum Beispiel Kohlenstoff, unterhalb dieser Konzentration von 1×10^{14} liegt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde beschrieben, wie ein CBE-System zum Wachstum von $A^{\text{III}}\text{Sb}$ -Verbindungen aufgebaut wurde, um im Speziellen das metallunterstützte Wachstum von InSb-Nanodrähten zu untersuchen. Anschließend wurden die Morphologie, der strukturelle Aufbau und die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte untersucht und diskutiert.

Das CBE-System

Die Grundidee der CBE ist die Reaktion von molekularen Teilchenstrahlen - die von einem gasförmigen Vorläufer generiert werden - mit der geheizten Oberfläche eines kristallinen Halbleiters (Substrat) unter Hochvakuum-Bedingungen. Die wichtigsten Aspekte seien im Folgenden zusammengefasst:

- (i) Der experimentelle Aufbau besteht aus einem eigens konzipierten UHV-Kammersystem. Dies besteht aus einer Ladeschleuse zum Beladen des Systems, einer Transfer- und Lagerkammer sowie der Wachstumskammer (vergleiche Abschnitt 2.2).
- (ii) Die Wachstumskammer ist Kernstück des CBE-Systems. Die metallorganischen Vorläufermaterialien, namentlich TMI_n, TEGa, TESb, werden mithilfe zweier unterschiedlicher Einlässe in die Kammer eingelassen. Die Gruppe-III-Vorläufer werden direkt in die Kammer injiziert, während die Gruppe-V-Vorläufer thermisch vorbehandelt werden. Die Massenflussregelung und Kontrolle geschieht mithilfe von elektronischen Massenflussreglern. Die Proben werden von einem eigens entwickelten Substratheizer geheizt und die Temperatur der Proben unter anderem mittels optischer Pyrometrie kontaktlos kontrolliert (vergleiche Abschnitte 2.2.3 bis 2.2.4).

Es kann festgehalten werden, dass mithilfe des selbstgebauten CBE-Systems in einem Zeitraum von über 2,5 Jahren qualitativ sehr hochwertige Halbleiterstrukturen abgeschieden werden konnten und das System auch zum jetzigen Zeitpunkt noch keine gravierenden Verschleißerscheinungen zeigt. Der große Vorteil eines Eigenbau-Systems ist die Möglichkeit, gegebenenfalls anstehende Reparaturen selbst durchzuführen und individuelle Erweiterungen vorzunehmen.

Das Wachstum von InSb-Nanodrähten mittels CBE

Es wurden systematische Wachstumsstudien mithilfe der CBE durchgeführt. Essentiell ist die Möglichkeit, das parasitäre Schichtwachstum soweit zu unterdrücken, dass Nanodrähte direkt auf halbleitenden Substraten abgeschieden werden konnten, die nicht von parasitärem InSb eingebettet waren. Weiterhin war es möglich, die V/III-Abhängigkeit des Nanodrahtwachstums quantitativ zu beschreiben. Der folgende Überblick fasst die wichtigsten Ergebnisse der Wachstumsexperimente zusammen:

- (i) Es konnten zwei unterschiedliche **Wachstumsmechanismen** identifiziert werden. Im **LT-Wachstumsregime** wird das Nanodrahtwachstum von einem Metallpartikel initiiert. An diesem Partikel, bei dem es sich um Au, Ag oder auch Pd handeln kann, reichert sich In an. Zumindest für Au wurde gezeigt, dass sich das Au im In lösen kann, um eine flüssige In:Au-Legierung zu bilden. Diese Legierung treibt das Wachstum aller Wahrscheinlichkeit nach an. Durch das Kühlen der Proben in einer Sb-reichen Atmosphäre kann diese Legierung als In und AuIn_2 auskristallisiert werden. In Abschnitt 3.3 wurden diese Prozesse auch anhand der binären und ternären Phasendiagramme diskutiert.

Im **HT-Wachstumsregime** wird das Nanodrahtwachstum wohl von einem festen AuIn_2 -Partikel angetrieben. Nach allen durchgeführten Experimenten wurde genau diese Phase mittels TEM, EDX und XRD auf den Nanodrähten nachgewiesen. Zieht man das ternäre Phasendiagramm in Betracht, lässt sich folgern, dass das Partikel bei den verwendeten Wachstumstemperaturen fest ist und es sich in diesem Wachstumsregime um den sogenannten VSS-Mechanismus handelt (vergleiche Abschnitt 3.3).

- (ii) Das Wachstum von **$\text{A}^{\text{III}}\text{Sb}$ -Nanodrähten** unterscheidet sich erheblich vom Wachstum klassischer As- oder P-haltiger Verbindungen. Die zwei wichtigsten Punkte sind das bereits bei niedrigen Wachstumstemperaturen auftretende, parasitäre Schichtwachstum und das sehr ausgeprägte, radiale Wachstum der Nanodrähte. (Siehe hierzu Abschnitt 3.2.)

Durch geschickte Wahl der Wachstumsparameter, vor allem des **V/III-Verhältnisses**, konnte das Schichtwachstum und das radiale Wachstum der Nanodrähte zum Teil erheblich reduziert beziehungsweise gänzlich unterdrückt werden. In den Abschnitten 3.7.2 wurde der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das Wachstum unter Verwendung verschiedener Substratmaterialien diskutiert.

Im LT-Wachstumsregime konnte über das V/III-Verhältnis das Schichtwachstum reduziert werden, indem ein V/III-Verhältnis kleiner gleich 1,5 gewählt wurde. Bei solch niedrigen V/III-Verhältnissen wird das Schichtwachstum anscheinend durch das Angebot von Sb limitiert.

Im HT-Wachstumsregime setzt das Nanodrahtwachstum, abhängig vom verwendeten Substrat, bei V/III-Verhältnissen von etwa 6 ein. Generell steigt die axiale Nanodrahtwachstumsrate mit steigenden V/III-Verhältnissen an. Das Schicht-

bzw. radiale Wachstum wird dabei durch einen Rekonstruktionsprozess auf der Substratoberfläche unterdrückt.

- (iii) Um den Einfluss des V/III-Verhältnisses auf das HT-Wachstum von InSb-Nanodrähten besser zu verstehen, wurde ein theoretisches Modell zur **quantitativen Beschreibung des Nanodrahtwachstums** entwickelt. Grundlage ist die Annahme, dass das in die Kammer eingelassene Volumen an InSb entweder zum axialen Nanodrahtwachstum, zum radialen Nanodrahtwachstum oder zum parasitären Schichtwachstum beiträgt. Über dieses Modell konnten die experimentell ermittelten Daten sehr gut beschrieben werden.
- (iv) Weiterhin wurde die **Temperaturabhängigkeit** des InSb-Nanodrahtwachstums mittels CBE diskutiert. Im LT-Wachstumsregime nimmt sowohl das Nanodraht- als auch das Schichtwachstum mit steigender Temperatur stetig zu. Dabei wird der freistehende Teil der Nanodrähte mit steigender Temperatur jedoch immer kleiner. Bei Temperaturen um 400°C waren die Drähte komplett von der parallel wachsenden Schicht eingebettet. Dieses Problem konnte teilweise umgangen werden, indem ein InAs-Substrat verwendet wurde (siehe Abschnitt 3.7.3). Auf InAs-Substraten scheint das Schichtwachstum, aufgrund der relativ großen Gitterfehlpassung, zeitlich verzögert stattzufinden (siehe Abschnitt 3.8). Weiterhin konnte beobachtet werden, dass sich bei Wachstumstemperaturen größer gleich 380°C keine konischen Drähte mehr bilden, sondern Nanodrähte mit senkrechten {110}-Seitenfacetten. Dieser Effekt wurde mit der nicht vollständig abgeschlossenen Pyrolyse des TMIn in Verbindung gebracht. Wie in Abschnitt 3.7.2 gezeigt, führt ein höheres V/III-Verhältnis im LT-Wachstumsregime zu einer verstärkten konischen Verformung der Drähte. Im HT-Wachstumsregime wurden bei allen verwendeten Temperaturen glatte {110}-Seitenfacetten beobachtet (vergleiche Abschnitt 3.7.1). Mit steigender Temperatur nimmt das radiale Wachstum ab. Bei Temperaturen oberhalb von 440°C wurde außerdem eine Abnahme der axialen Wachstumsrate beobachtet. Dies wurde mit der immer wahrscheinlicher werdenden Desorption der Vorläufermaterialien von der Substratoberfläche begründet.
- (v) Ebenfalls untersucht wurde, ob InSb-Nanodrähte heteroepitaktisch **auf verschiedenen Substraten**, mit zum Teil deutlicher Gitterfehlpassung, gezüchtet werden können. Es wurde gezeigt, dass InSb-Nanodrähte auf InSb, InAs, GaSb und zum Teil auch direkt auf GaAs gezüchtet werden kann. Vergleiche hierzu Abschnitt 3.7.3.
- (vi) Um eine höhere Homogenität des InSb-Nanodrahtwachstums zu erreichen, wurden **großflächig geordnete Nanodrahtfelder** in weiterführenden Versuchen auf vorher lithographisch vorstrukturierten Substraten gezüchtet. Es konnte gezeigt werden, dass ein größerer mittlerer Abstand zwischen den Nanodrähten zu einer Steigerung der axialen Nanodrahtwachstumsrate führt; in Übereinstimmung mit dem Modell aus Abschnitt 3.9.
- (vii) Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich komplexe **Heterostrukturen**, so-

nannte „core/shell“-Strukturen, auf Basis von InSb/GaSb erzeugt. Diese Strukturen wurden mittels HRTEM und EDX untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass es möglich ist eine, zumindest teilweise relaxierte, GaSb-Schicht um einen InSb-Kern zu erzeugen.

Die Elektrische Charakterisierung von InSb-Nanodrähten

Die **Kontaktwiderstände** für EBL kontaktierte Einzeldrähte wurden bestimmt und diskutiert. (Vergleiche hierzu Abschnitt 4.1.) Es wurde gezeigt, dass sich die Kontaktwiderstände mithilfe eines Reinigungsschrittes auf Basis von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ um bis zu zwei Größenordnungen reduzieren lassen.

Die elektrischen **4-Punktmessungen an Einzeldrähten** lieferten die spezifischen Widerstände der InSb-Nanodrähte bei Raumtemperatur. Diese sind um etwa eine Größenordnung höher als im Volumenmaterial, was auf eine reduzierte Ladungsträgermobilität hinweist, verursacht entweder von Verunreinigungen oder durch die zusätzlichen Streueffekte an der Nanodrahtoberfläche.

Anhand einer **temperaturabhängigen 2-Punktmessungen** an geordneten InSb-Nanodrahtfeldern konnte die Bandlücke des verwendeten Halbleiters bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.3).

Die Arbeit zeigt die vielseitigen Möglichkeiten von $\text{A}^{\text{III}}\text{Sb}$ -Nanodrähten für die zukünftige Integration in anwendungsrelevante Strukturen und Bauelemente, neben weiteren Grundlagenuntersuchungen mit Blick auf die Dotierung, Mischkristallbildung, Heterostrukturen, Quantenstrukturen. Weiterhin müssen für die erfolgreiche Integration in zukünftige Bauelemente noch Lösungen für Herausforderungen wie die Integration von InSb auf Silizium oder die Verunreinigung der Halbleiterstrukturen mit Fremdmetallen gefunden werden.

A Phasendiagramme

An dieser Stelle sollen die in dieser Arbeit verwendeten Phasendiagramme diskutiert werden. Gezeigt wird das binäre Au-In-Phasendiagramm, das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm und das ternäre Ag-In-Sb-Phasendiagramm.

Das binäre Au-In-Phasendiagramm

Abbildung A.1 zeigt das binäre Au-In-Phasendiagramm nach [Liu03]. Das Phasendiagramm basiert auf thermodynamischen Berechnungen und wurde experimentell noch nicht vollständig überprüft. Aus Mangel an verlässlicheren Daten dient es an dieser Stelle aber als guter Anhaltspunkt. Bei 380°C sind bis zu etwa 3 at% Au in flüssigem In löslich.

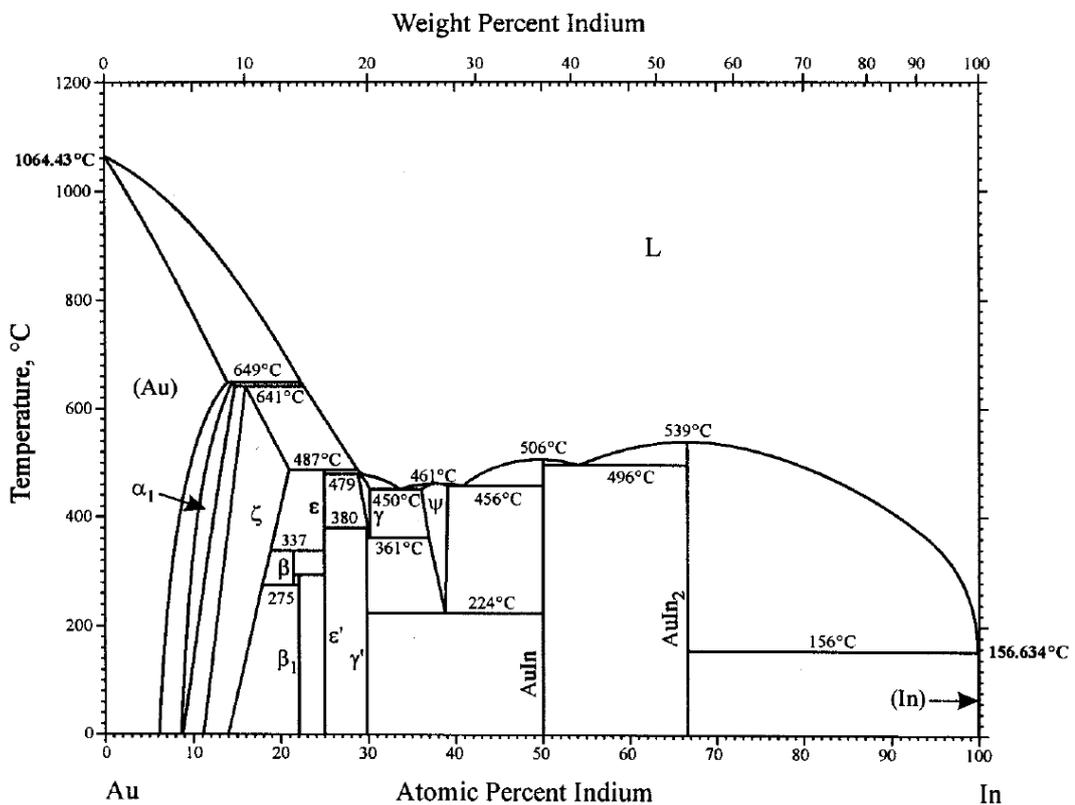


Abbildung A.1: Das binäre Au-In-Phasendiagramm nach [Liu03].

Das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm

Das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm (isothermer Schnitt bei 25°C) wurde von [Tsa81] bestimmt und ist in Abbildung A.2 dargestellt. Es existiert eine ternäre Hochtemperaturphase ($\text{AuIn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$) die jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Zersetzungs- und Umwandlungstemperaturen sind nicht bekannt.

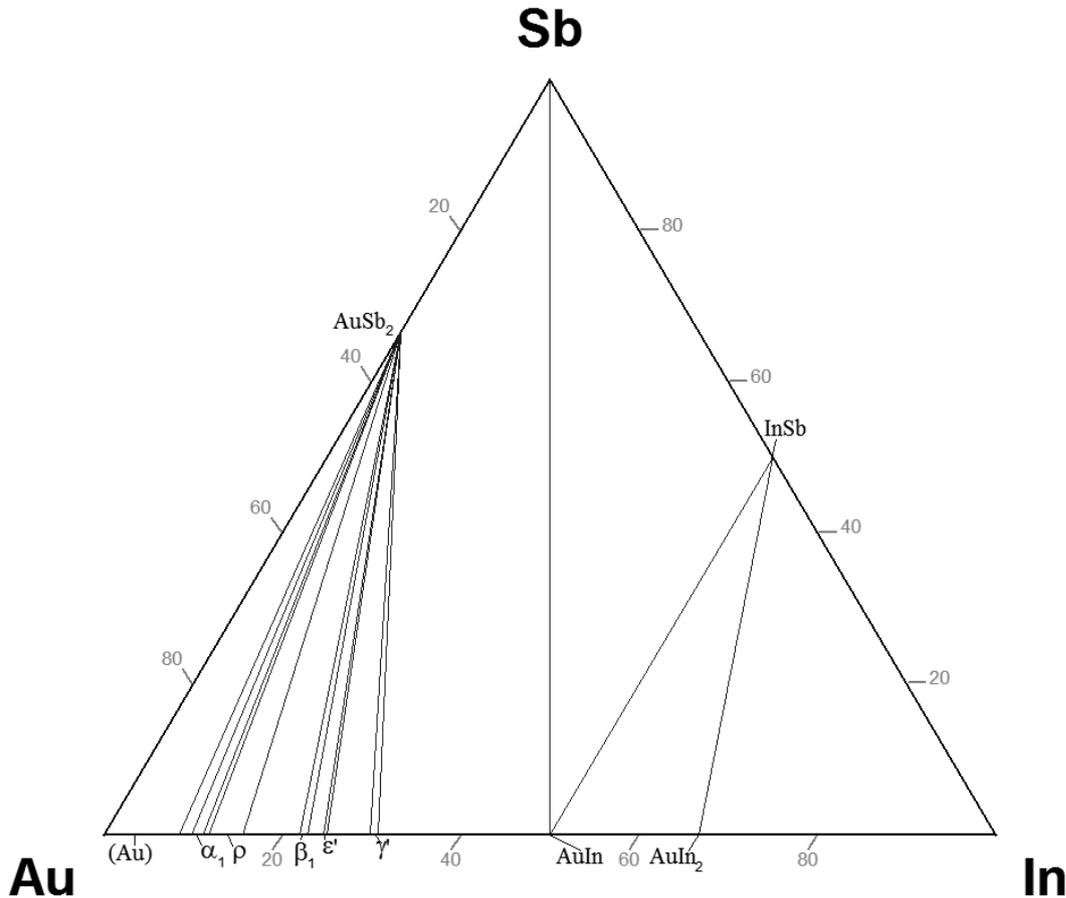


Abbildung A.2: Das ternäre Au-In-Sb-Phasendiagramm nach [Tsa81]

Die binären Au-In-, Au-Sb- und In-Sb-Phasendiagramme sind eutektischer Natur. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Verbindungen ist das Gruppe-V-Element Sb in Au löslich. Es existiert sogar eine binäre feste Phase (AuSb_2) und eine peritektische Flüssigkeit bei 65,6 at% Sb und 458°C.

Abbildung A.3 zeigt die beiden pseudo-binären Schnitte im ternären Au-In-Sb-Phasendiagramm, die eine binäre Au-In-Phase mit InSb verbinden. In speziellen sind dies der pseudo-binäre AuIn-InSb- und AuIn₂-InSb-Schnitt.

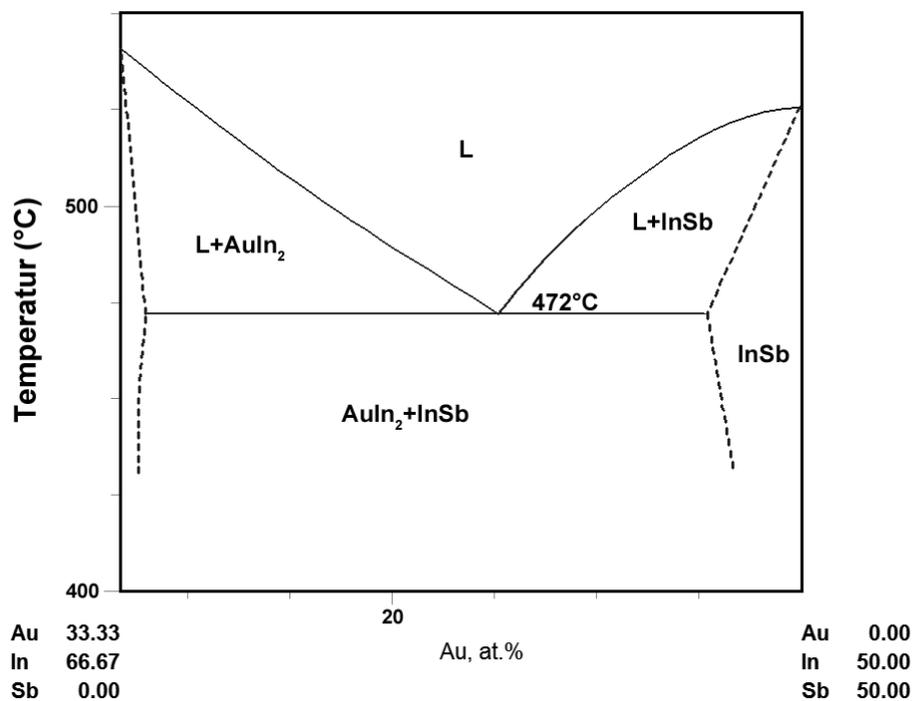
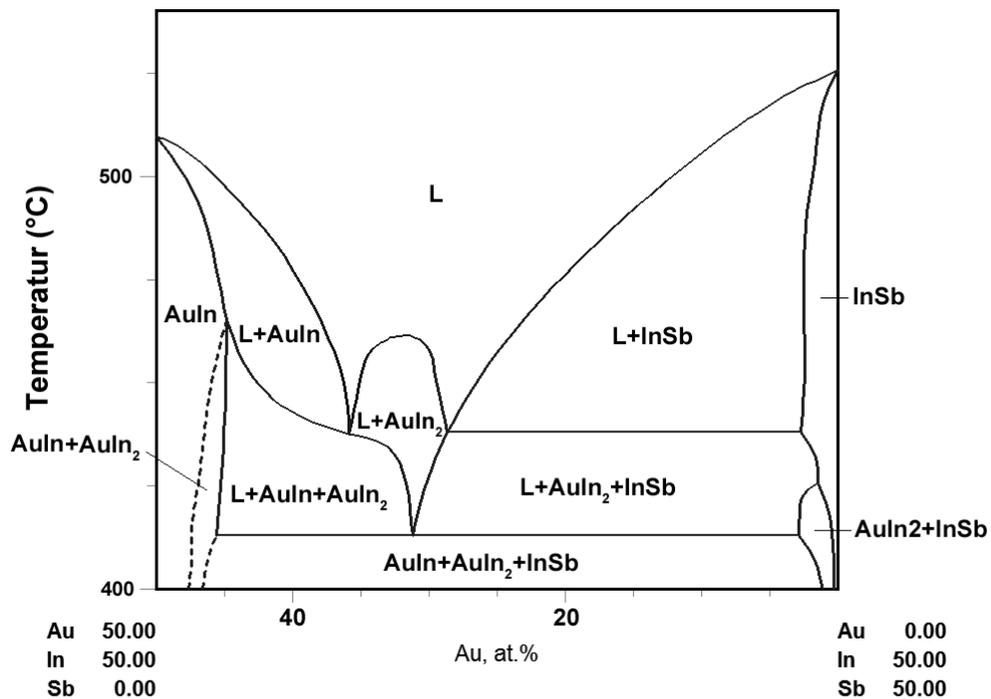


Abbildung A.3: Die beiden pseudo-binären Schnitte im ternären Au-In-Sb-Phasendiagramm, die eine Au-In-Verbindung mit InSb verbinden.

Das binäre Ag-In-Phasendiagramm

Abbildung A.4 zeigt das binäre Ag-In-Phasendiagramm nach [Mos01]. Bei 380°C sind etwa 22 at% Ag in flüssigem In löslich.

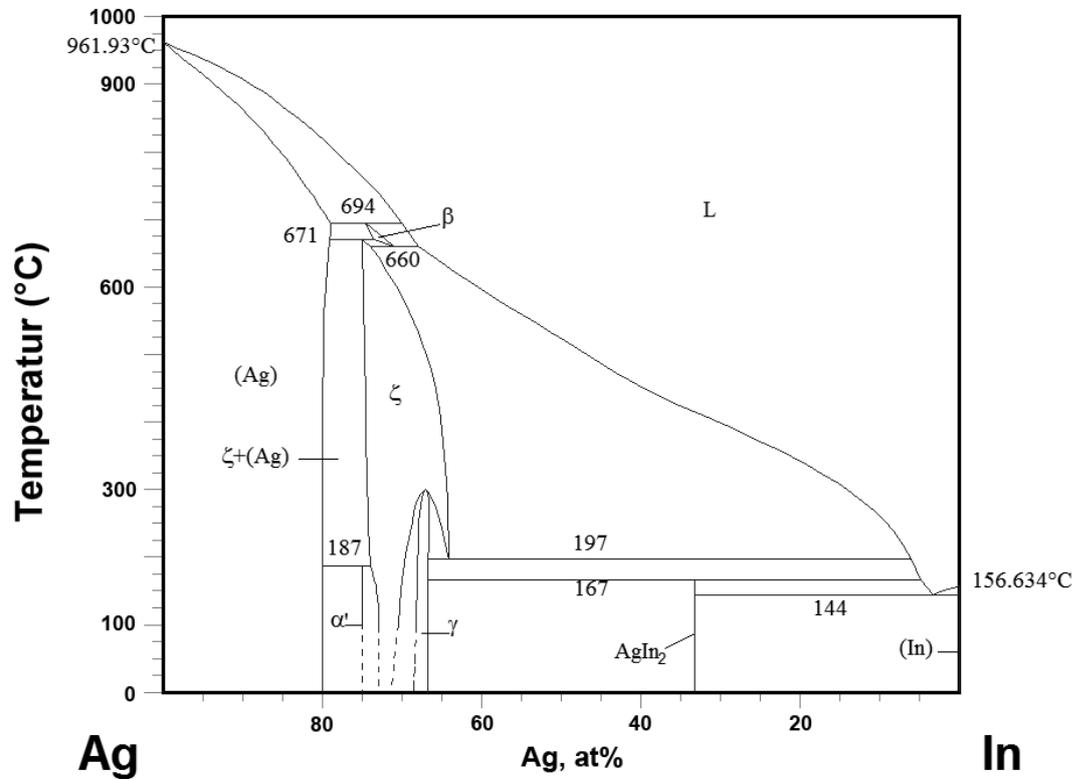


Abbildung A.4: Das binäre Ag-In-Phasendiagramm nach [Mos01].

Das ternäre Ag-In-Sb-Phasendiagramm

Abbildung A.5 zeigt den isothermalen Schnitt des ternären Ag-In-Sb-Phasendiagramms bei 400°C nach [Liu04]

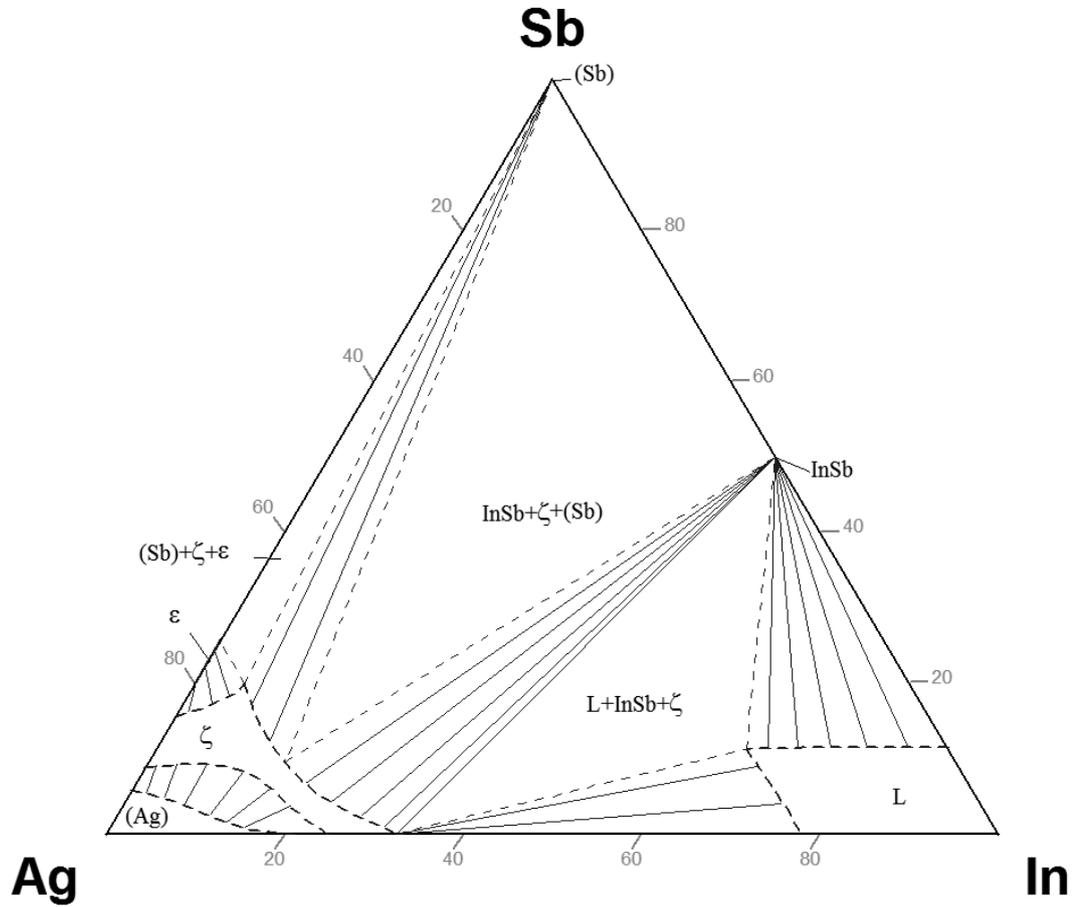


Abbildung A.5: Das ternäre Ag-In-Sb-Phasendiagramm nach [Liu04].

Das pseudo-binäre InSb-GaSb-Phasendiagramm

In Abbildung A.6 ist das pseudo-binäre InSb-GaSb-Phasendiagramm nach [Yan94] gezeigt. Das System zeigt eine lückenlose Mischbarkeit sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase.

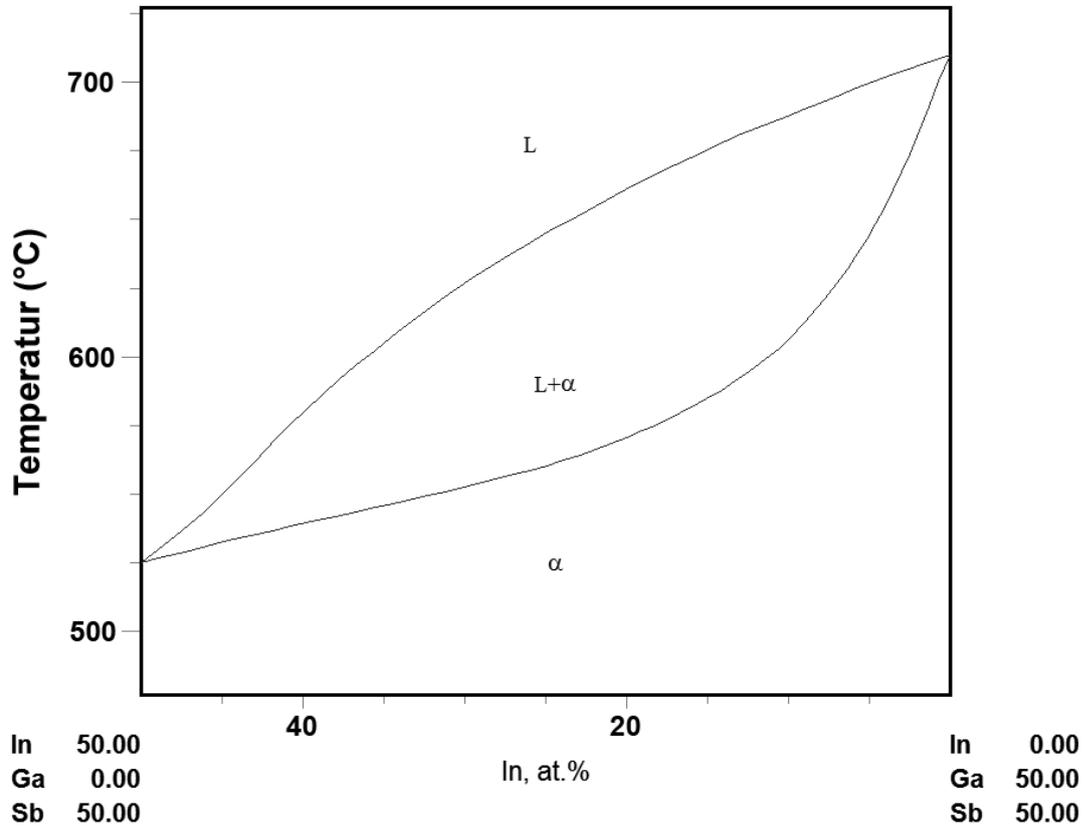


Abbildung A.6: Das pseudo-binäre InSb-GaSb-Phasendiagramm, berechnet nach den Daten von [Yan94].

B Einfluss des absoluten TMI_n-Flusses

Fast alle Experimente in dieser Arbeit wurden bei konstanten TMI_n-Flüssen durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Experimente zu gewährleisten. Es wurde festgestellt, dass die Änderung des absoluten TMI_n-Flusses innerhalb der untersuchten Flussbereiche kaum Einfluss auf die Morphologie der Drähte hat. Um dennoch ein komplettes Bild abzugeben, sollen die Ergebnisse von Versuchen mit unterschiedlichen f_{TMI_n} an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

LT-Wachstumsregime (In-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 360^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 1,5$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $f_{\text{TMI}_n} = 0,06 \text{ sccm bis } f_{\text{TMI}_n} = 0,5 \text{ sccm}$

Abbildung B.1 zeigt die Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte über dem absoluten f_{TMI_n} bei einem konstanten $V/\text{III} = 1,5$. Weiterhin sind zwei typische SEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Flüssen gezeigt. Bei f_{TMI_n} kleiner als 0,175 sccm kommt es nur zu sehr inhomogenem Nanodrahtwachstum. Ab 0,175 sccm kann ein homogener Anstieg der Wachstumsrate mit steigenden Flüssen beobachtet werden. Da sowohl das axiale als auch das radiale Wachstum mit höheren Flüssen zunimmt, hat die Änderung von f_{TMI_n} keinen positiven Effekt auf das Aspektverhältnis.

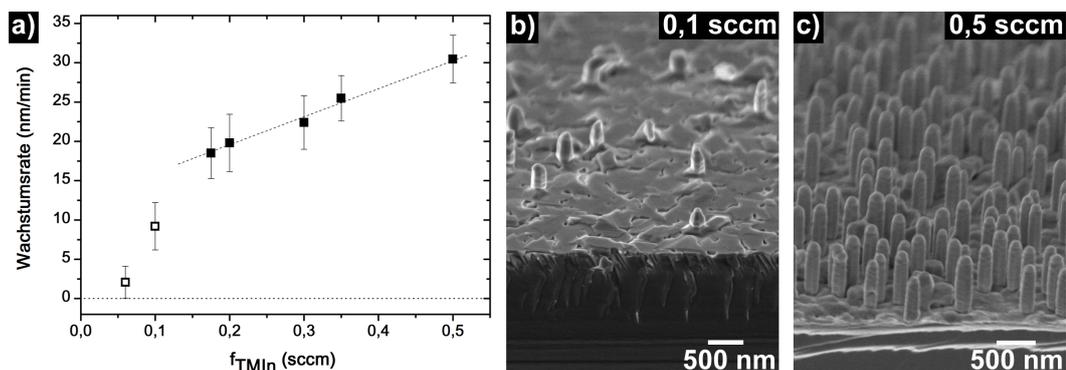


Abbildung B.1: Im LT-Wachstumsregime wurden der absolute TMI_n-Fluss f_{TMI_n} von 0,06 bis 0,5 sccm variiert. Bei f_{TMI_n} kleiner als 0,175 sccm wurde nur sehr inhomogenes Nanodrahtwachstum beobachtet. Bei Flüssen zwischen 0,2 und 0,5 sccm stieg die Wachstumsrate homogen an.

HT-Wachstumsregime (AuIn₂-unterstützt)

Konstante Parameter: $T_{\text{Growth}} = 428^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 15$, $\text{InSb}(111)_{\text{Sb}}$

Varierte Parameter: $f_{\text{TMI}_n} = 0,05 \text{ sccm bis } f_{\text{TMI}_n} = 0,21 \text{ sccm}$

In weiterführenden Experimenten wurde im HT-Wachstumsregime die Wachstumsrate der InSb-Nanodrähte in Abhängigkeit von f_{TMI_n} auf InSb(111)_{Sb} bestimmt. Oberhalb von $f_{\text{TMI}_n} = 0,14$ sccm konnte kein Nanodrahtwachstum mehr beobachtet werden. Stattdessen wurde nur noch Schichtwachstum beobachtet. Das Nanodrahtwachstum setzte bei einem $f_{\text{TMI}_n} = 0,05$ sccm ein. Innerhalb der Fehlergrenzen scheint die Änderung des f_{TMI_n} keinen erkennbaren Einfluss auf die axiale Wachstumsrate der Nanodrähte zu haben.

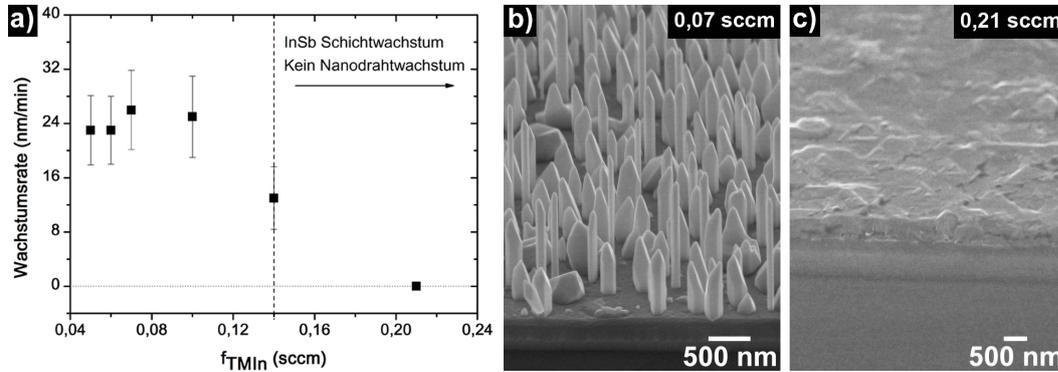


Abbildung B.2: $T_{\text{Growth}} = 428^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 15$. Wachstumsrate in Abhängigkeit von f_{TMI_n} auf InSb(111)_{Sb}-Substraten. Oberhalb von 0,14 sccm kein Nanodrahtwachstum mehr, sondern nur noch Schichtwachstum.

Dies scheint zunächst widersprüchlich, da mit einem größeren In-Angebot auch die Wachstumsrate der Nanodrähte steigen sollte. Mit einer größeren TMI_n-Konzentration steigt jedoch auch die Konzentration von organischen Resten auf der Substratoberfläche und es kann zur Sättigung von freien Oberflächenzuständen mit Methylgruppen kommen. In Abschnitt 3.1 wurde beschrieben, dass dies einen negativen Einfluss auf den Pyrolysegrad von TMI_n hätte, was wiederum zu einer Verringerung beziehungsweise zu einer Stagnation der Wachstumsrate mit höherem f_{TMI_n} führen würde.

C Eigenschaften von InSb

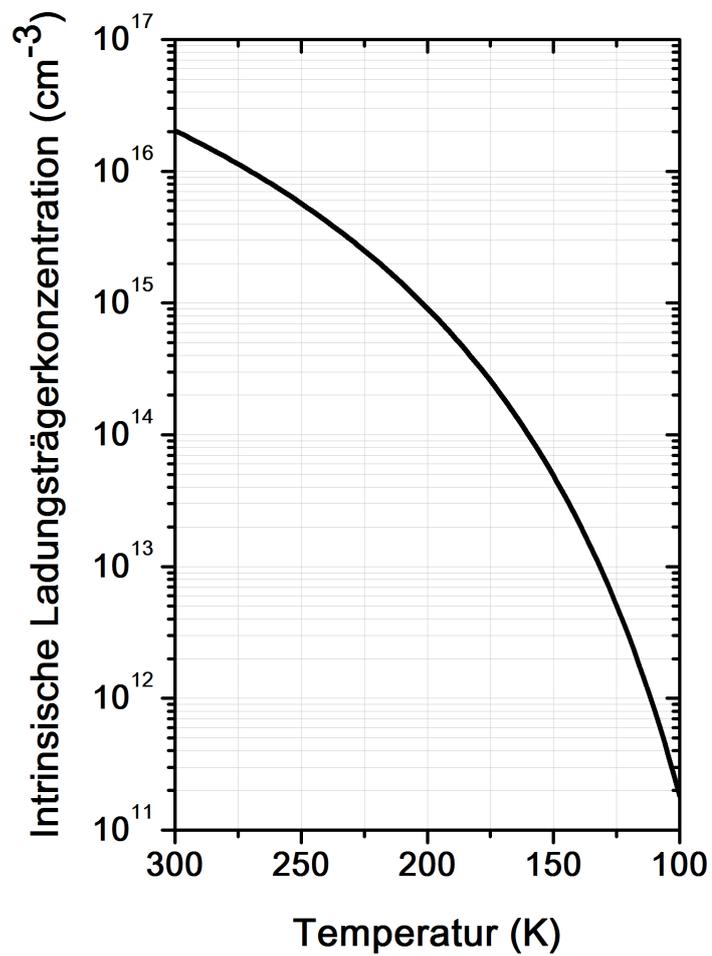


Abbildung C.1: Intrinsische Ladungsträgerkonzentration von InSb in Abhängigkeit von der Temperatur nach [Osz88].

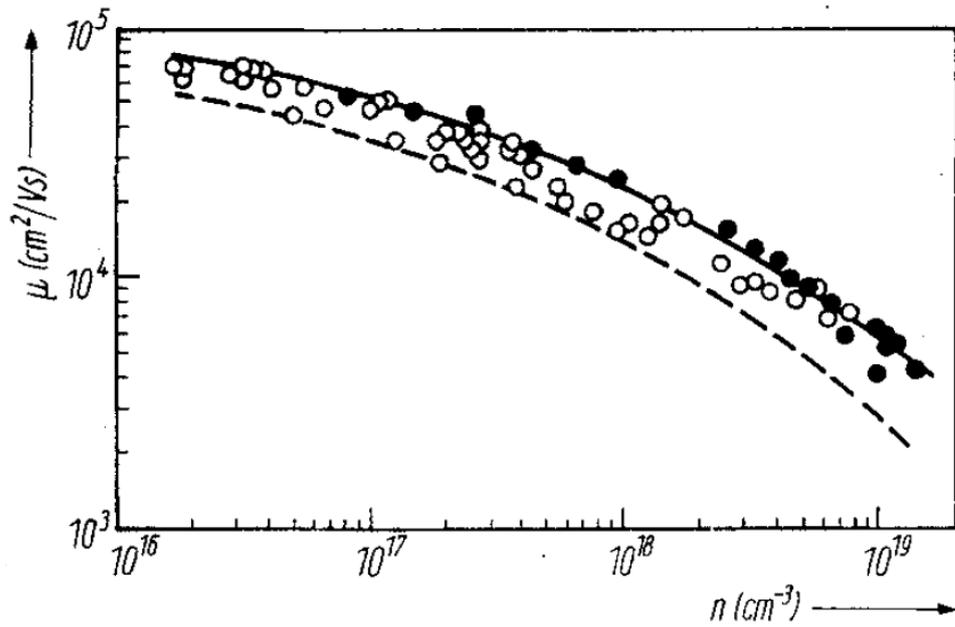


Abbildung C.2: Elektronenmobilität von InSb in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration bei $T = 300 \text{ K}$ nach [LS81].

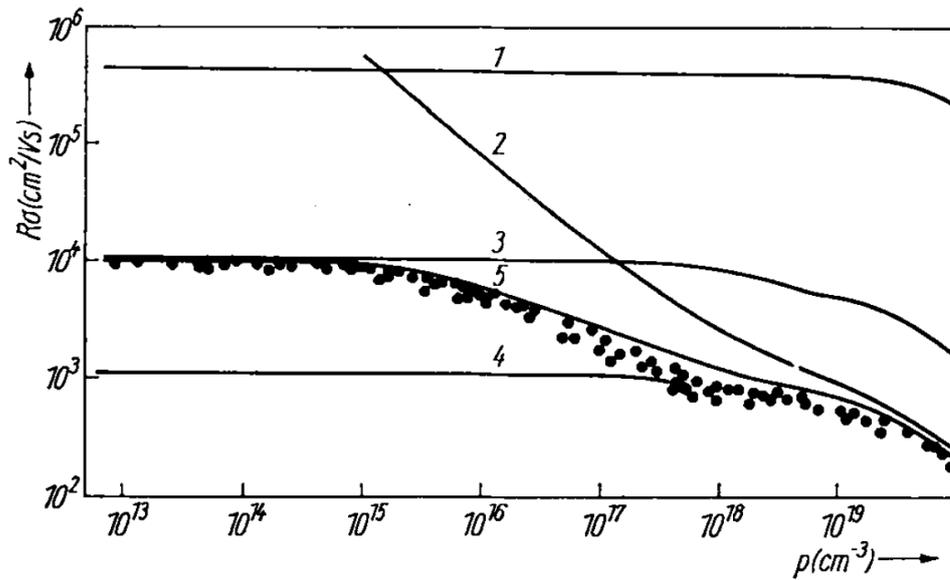


Abbildung C.3: Löchermobilität von p-InSb in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration bei $T = 77 \text{ K}$ nach [Fil76]. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten.

Literaturverzeichnis

- [Akh08] S. Akhtar, K. Usami, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, and S. Oda. Vapor-liquid-solid growth of small- and uniform-diameter silicon nanowires at low temperature from Si_2H_6 . *Appl. Phys. Express*, **1**, 014003, 2008.
- [Aki06] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, and T. Ito. An empirical potential approach to wurtzite-zinc-blende polytypism in group III-V semiconductor nanowires. *Jap. J. Appl. Phys.*, **45**, L275–L278, 2006.
- [Alg11] R. E. Algra, M. A. Verheijen, L.-F. Feiner, G. G. W. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers. The role of surface energies and chemical potential during nanowire growth. *Nano. Lett.*, **11**, 1259–1264, 2011.
- [Bah08] N. Bahlawane, F. Reilmann, L.-C. Salameh, and K. Kohse-Höinghaus. Mass-spectrometric monitoring of the thermally induced decomposition of trimethylgallium, tris(tert-butyl)gallium, and triethylantimony at low pressure conditions. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **19**, 947 – 954, 2008.
- [Bau09] J. Bauer. *Metallorganische Gasphaseneoitaixie von GaAs- und InAs-Nanodrahtstrukturen über den Vapor-Liquid-Solid-Wachstumsmechanismus*. PhD thesis, 2009.
- [Bau10] J. Bauer, H. Paetzelt, V. Gottschalch, and G. Wagner. GaAs nanowires grown by MOVPE. *Phys. Status Solidi B*, **247**, 1294–1309, 2010.
- [Bet98] M. G. Betti, V. Martinelli, and C. Mariani. Antimony adsorption on InAs (110). *Phys. Rev. B*, **57**, 4544–4551, 1998.
- [Bet99] A. W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, and O. V. Sulima. III-V compounds for solar cell applications. *Appl. Phys. A*, **69**, 119–129, 1999.
- [Bha04] P. Bhattacharya, S. Ghosh, and A. D. Stiff-Roberts. Quantum dot optoelectronic devices. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **34**, 1–40, 2004.
- [Bjo02] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1058–1060, 2002.
- [BR10] S. Ben Rejeb, M. Debbichi, M. Said, A. Gassenq, E. Tournie, and P. Christol. Modelling of an InAs/GaSb/InSb short-period superlattice laser diode for mid-infrared emission by the k.p method. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **43**, 325102, 2010.

- [Bry06] T. Bryllert, L. E. Wernersson, L. E. Froberg, and L. Samuelson. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor. *IEEE Electr. Device. L.*, **27**, 323–325, 2006.
- [Bu92] Y. Bu, J. C. S. Chu, and M. C. Lin. Decomposition of Trimethylindium on Si(111)-7x7 Studied with XPS, UPS and HREELS. *Mat. Lett.*, **14**, 207–213, 1992.
- [Buc88] N. I. Buchan, C. A. Larsen, and G. B. Stringfellow. Mass-spectrometric studies of trimethylindium pyrolysis. *J. Cryst. Growth*, **92**, 591–604, 1988.
- [Car93] J. F. Carlin. PhD thesis, Presented at EPFL Switzerland, 1993.
- [Car08] P. Caroff, J. B. Wagner, K. A. Dick, H. A. Nilsson, M. Jeppsson, K. Deppert, L. Samuelson, L. R. Wallenberg, and L.-E. Wernersson. High-quality InAs/InSb nanowire heterostructures grown by Metal-organic Vapor-phase Epitaxy. *small*, **4**, 878 – 882, 2008.
- [Car09a] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, and L. Samuelson. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. *Nature Nanotechnology*, **4**, 50–55, 2009.
- [Car09b] P. Caroff, M. E. Messing, B. M. Borg, K. A. Dick, K. Deppert, and L.-E. Wernersson. InSb heterostructure nanowires: MOVPE growth under extreme lattice mismatch. *Nanotechnology*, **20**, 495606, 2009.
- [Car11] M. Carmo, R. C. Sekol, S. Ding, G. Kumar, J. Schroers, and A. D. Taylor. Bulk metallic glass nanowire architecture for electrochemical applications. *ACS Nano*, **5**, 2979–2983, 2011.
- [Cha05] R. Chau, S. Datta, M. Doczy, B. Doyle, J. Jin, J. Kavalieros, A. Majumdar, M. Metz, and M. Radosavljevic. Benchmarking nanotechnology for high-performance and low-power logic transistor applications. *IEEE T. Nanotechnol.*, **4**, 153–158, 2005.
- [Col08] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral. Ga-assisted catalyst-free growth mechanism of GaAs nanowires by molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, **77**, 155326, 2008.
- [Cui01] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. F. Wang, and C. M. Lieber. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2214, 2001.
- [dB09] J. de Boor, N. Geyer, U. Gösele, and V. Schmidt. Three-beam interference lithography: upgrading a lloyd’s interferometer for single-exposure hexagonal patterning. *Opt. Lett.*, **34**, 1783–1785, 2009.
- [dB10] J. de Boor. *Fabrication and Thermoelectric Characterization of Nanostructured Silicon*. PhD thesis, MLU Halle-Wittenberg, 2010.

- [Dic05] K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert. Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires. *Nano. Lett.*, **5**, 761–764, 2005.
- [Dic08] K. A. Dick. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III-V nanowires. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **54**, 138–173, 2008.
- [Dic10a] K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M. E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Control of III-V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024009, 2010.
- [Dic10b] K. A. Dick, C. Thelander, L. Samuelson, and P. Caroff. Crystal phase engineering in single InAs nanowires. *Nano. Lett.*, **10**, 3494–3499, 2010.
- [Din08] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, editors. *Powder diffraction: theory and practice*. Cambridge, RSC Publ., 2008.
- [Dua03a] X. F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, **421**, 241–245, 2003.
- [Dua03b] X. F. Duan, C. M. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, and J. L. Goldman. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature*, **425**, 274–278, 2003.
- [Erc09] D. Ercolani, F. Rossi, A. Li, S. Roddaro, V. Grillo, G. Salviati, F. Beltram, and L. Sorba. InAs/InSb nanowire heterostructures grown by chemical beam epitaxy. *Nanotechnology*, **20**, 505605, 2009.
- [Fil76] A. S. Filipchenko and L. P. Bolshakov. Mobility of holes in p-InSb crystals. *Phys. Status Solidi B*, **77**, 53–58, 1976.
- [FiM08] A. Fontcuberta i Morral, D. Spirkoska, J. Arbiol, M. Heigoldt, J. R. Morante, and G. Abstreiter. Prismatic quantum heterostructures synthesized on molecular-beam epitaxy GaAs nanowires. *Small*, **4**, 899–903, 2008.
- [Foo97] J. S. Foord, G. J. Davies, and W. T. Tsang, editors. *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [Foo98] J. S. Foord, F. P. Howard, and G. J. Davies. Reaction models for the homoepitaxial and selected area growth of GaSb by MOMBE. *J. Cryst. Growth*, **188**, 159–167, 1998. 6th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, 1997.
- [Fri02] J. Fritsch, M. Dvorak, A. and Arnold, and U. Schroder. Dynamical properties of Sb- and Bi-covered (110) surfaces of III-V compounds. *J. Phys.-Condens. Mat.*, **14**, 5865–5879, 2002. 10th Workshop on Surface Dynamics: Phonons, Adsorbate Vibration and Diffusion, El Escorial, Spain, Jun 13-17, 2001.
- [Fro07] L. E. Froeberg, W. Seifert, and J. Johansson. Diameter-dependent growth rate of InAs nanowires. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **76**, 153401, 2007.

- [Ful04] T. Fulop, C. Bekele, U. Landau, J. Angus, and K. Kash. Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes. *Thin Solid Films*, **449**, 1–5, 2004.
- [Gar87] J. C. Garcia, A. Barski, J. P. Contour, and J. Massies. Dimer arsenic source using a high-efficiency catalytic cracking oven for molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 593–595, 1987.
- [Gei98] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, and B. M. Keyes. Photocurrent of 1 eV GaInNAs lattice-matched to GaAs. *J. Cryst. Growth*, **195**, 401–408, 1998. 9th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-IX), La Jolla, May 31-Jun 04, 1998.
- [Giv71] E. I. Givargizov and N. N. Sheftal. Morphology of silicon whiskers grown by the VLS-Technique. *J. Cryst. Growth*, **9**, 326, 1971.
- [Giv73] E. I. Givargizov. Periodic instability in whisker growth. *J. Cryst. Growth*, **20**, 217–226, 1973.
- [Giv75] E. I. Givargizov. Fundamental aspects of VLS growth. *J. Cryst. Growth*, **31**, 20–30, 1975.
- [Gla07] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors? *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146101, 2007.
- [Gre04] J. W. Grebinski, K. L. Hull, J. Zhang, T. H. Kosel, and M. Kuno. Solution-based straight and branched CdSe nanowires. *Chem. Mat.*, **16**, 5260, 2004.
- [Gud02] M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, **415**, 617–620, 2002.
- [Har05] J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, M. N. Merat-Combes, L. Travers, and F. Glas. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203101, 2005.
- [Hei95] J. M. Heitzinger and J. G. Ekerdt. Chemical-Reactions of Triethylantimony on GaAs(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2772–2780, 1995.
- [Heu10] S. Heun, B. Radha, D. Ercolani, G. U. Kulkarni, F. Rossi, V. Grillo, G. Salviati, F. Beltram, and L. Sorba. Pd-Assisted Growth of InAs Nanowires. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4197–4202, 2010.
- [Hey09] M. Heyns and W. Tsai. Ultimate Scaling of CMOS Logic Devices with Ge and III-V Materials. *MRS Bulletin*, **34**, 485 – 492, 2009.
- [Hil11] K. Hillerich, M. E. Messing, L. R. Wallenberg, K. Deppert, and K. A. Dick. Epitaxial InP nanowire growth from Cu seed particles. *J. Cryst. Growth*, **315**, 134–137, 2011. 15th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XV), Incline Village, May 23-28, 2010.

- [Hir93] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haragucki, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, and H. Kakiyashi. GaAs freestanding quantum-size wires. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3162–3171, 1993.
- [Hir95] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and H. Kakibayashi. Growth and optical-properties of nanometer-scale GaAs and InAs Whiskers. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447–462, 1995.
- [Hol89] D. B. Holt and D. C. Joy, editors. *SEM microcharacterization of semiconductors*. London Acad. Press, 1989.
- [Huc00] A. Huczko. Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl. Phys. A:Mater.*, **70**, 365, 2000.
- [Ito07] T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura. Simple systematization of structural stability for A(N)B(8-N) compounds. *Jap. J. Appl. Phys.*, **46**, 345–347, 2007.
- [Jai00] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. *J. Appl. Phys.*, **87**, 965–1006, 2000.
- [Jen96] S. J. Jenkins and G. P. Srivastava. Bonding and structure of the Si(001)(2x1)-Sb surface. *Surf. Sci.*, **352**, 411–415, 1996. 15th European Conference on Surface Science, Lille, France, Sep 04-08, 1995.
- [Jen04] L. E. Jensen, M. T. Bjork, S. Jeppesen, A. I. Persson, B. J. Ohlsson, and L. Samuelson. Role of surface diffusion in chemical beam epitaxy of InAs nanowires. *Nano. Lett.*, **4**, 1961 – 1964, 2004.
- [Jep08a] M. Jeppsson, K. A. Dick, H. A. Nilsson, N. Skold, J. B. Wagner, P. Caroff, and L.-E. Wernersson. Characterization of GaSb nanowires grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth*, **310**, 5119–5122, 2008. 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Metz, France, Jun 01-06, 2008.
- [Jep08b] M. Jeppsson, K. A. Dick, J. B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, and L.-E. Wernersson. GaAs/GaSb nanowire heterostructures grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth*, **310**, 4115–4121, 2008.
- [Jin07] S. Jin, M. V. Fischetti, and T.-W. Tang. Modeling of electron mobility in gated silicon nanowires at room temperature: Surface roughness scattering, dielectric screening, and band nonparabolicity. *J. Appl. Phys.*, **102**, 083715, 2007.
- [Joh02] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. D. Yang, and R. J. Saykally. Single gallium nitride nanowire lasers. *Nature Mat.*, **1**, 106–110, 2002.
- [Joh09] J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, and L. Samuelson. Effects of supersaturation on the crystal structure of gold seeded III-V nanowires. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 766–773, 2009.
- [Joy10] H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Phase perfection in zinc blende and wurtzite III-V nanowires using basic growth parameters. *Nano. Lett.*, **10**, 908, 2010.

- [Joy11] H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, J. Zou, L. M. Smith, H. E. Jackson, J. M. Yarrison-Rice, P. Parkinson, and M. B. Johnston. III-V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications. *Prog. Quant. Electron.*, **35**, 23–75, 2011.
- [Kod06] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 096105, 2006.
- [Lee86] R. L. Lee, W. J. Schaffer, Y. G. Chai, D. Liu, and J. S. Harris. Material effects on the cracking efficiency of molecular-beam epitaxy arsenic cracking furnaces. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 568–570, 1986.
- [Lev96] M. Levinstein, S. Rumyantsev, and M. Shur, editors. *Handbook Series on Semiconductor Parameters, Vol. 1*. World Scientific, London, 1996.
- [Lev98] G. Leveque and M. Nouaoura. Temperature measurements by optical pyrometry during the epitaxial growth of semiconductors. *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, **4**, 227–233, 1998.
- [Lia90] B. W. Liang, T. P. Chin, Wang L. Y., and C. W. Tu. A study of metalorganic molecular beam epitaxy growth of InAs by mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction. *J. Cryst. Growth*, **105**, 240–243, 1990.
- [Liu03] H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida, and Z. P. Jin. Thermodynamic reassessment of the Au-In binary system. *Calphad*, **27**, 27–37, 2003.
- [Liu04] X. J. Liu, T. Yamaki, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida. Thermodynamic calculations of phase equilibria, surface tension and viscosity in the In-Ag-x (x=Bi, Sb) system. *Mater. Trans.*, **45**, 637–645, 2004.
- [LS81] E. Litwin-Staszewska, W. Szymanska, and R. Piotrkowski. The electron mobility and thermoelectric power in InSb at atmospheric and hydrostatic pressures. *Phys. Status Solidi B*, **106**, 551–559, 1981.
- [Lug10] L. Lugani, D. Ercolani, F. Rossi, G. Salviati, F. Beltram, and L. Sorba. Faceting of InAs-InSb heterostructured nanowires. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4038–4042, 2010.
- [Maa81] A. Maas and M. Schneider. *Fluide Mischungen bei hohen Drücken / Direktbeobachtung und Analyse von Kristallwachstumsvorgängen im hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskop*. Vorträge: Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften: Natur-, Ingenier- u. Wirtschaftswiss.; N 301, 1981.
- [Mae93] F. Maeda, Y. Watanabe, and M. Oshima. Sb-induced surface reconstruction on GaAs(001). *Phys. Rev. B*, **48**, 14733–14736, 1993.
- [Man10] B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A. A. Zakharov, K. Hillerich, A. W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, and A. Mikkelsen. Growth mechanism of self-catalyzed group III-V nanowires. *Nano. Lett.*, **10**, 4443–4449, 2010.

- [Man11] B. Mandl, K. A. Dick, D. Kriegner, M. Keplinger, G. Bauer, J. Stangl, and K. Deppert. Crystal structure control in Au-free self-seeded InSb wire growth. *Nanotechnology*, **22**, 145603, 2011.
- [Mar03] I. V. Markov. *Epitaxy for Beginners*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
- [McC91] J. A. McCaulley, R. J. Shul, and V. M. Donnelly. Kinetics of thermal-decomposition of triethylgallium, trimethylgallium, and trimethylindium adsorbed on GaAs(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2872–2886, 1991.
- [Mes09a] M. E. Messing, K. A. Dick, L. R. Wallenberg, and K. Deppert. Generation of size-selected gold nanoparticles by spark discharge - for growth of epitaxial nanowires. *Gold Bulletin*, **42**, 20–26, 2009.
- [Mes09b] M. E. Messing, K. Hillerich, J. Johansson, K. Deppert, and K. A. Dick. The use of gold for fabrication of nanowire structures. *Gold Bulletin*, **42**, 172–181, 2009.
- [Min04] N. Mingo. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III-V semiconductor nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2652–26544, 2004.
- [Min06] N. Mingo. Erratum: Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III-V semiconductor nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 149902, 2006.
- [Min07] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgstrom, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, and E. P. A. M. Bakkers. Single quantum dot nanowire LEDs. *Nano. Lett.*, **7**, 367–371, 2007.
- [Mis98] T. Mishima and T. Osaka. Profile imaging of the InSb (111) A,B-(2 x 2) surfaces. *Surf. Sci. Lett.*, **395**, L256, 1998.
- [Mol96] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler. GaAs equilibrium crystal shape from first principles. *Phys. Rev. B*, **54**, 8844–8855, 1996.
- [Mon05] Simone Montanari. *Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits*. PhD thesis, Forschungszentrum Jülich, 2005.
- [Moo97] R. L. Moon. MOVPE: Is there any other technology for optoelectronics? *J. Cryst. Growth*, **170**, 1–10, 1997.
- [Mor96] P. Moriarty, P. H. Beton, M. Henini, and D. A. Woolf. Island, trimer, and chain formation on the Sb-terminated GaAs(111)B surface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 1024–1028, 1996. 8th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods (STM 95), Snowmass, Jul 25-29, 1995.
- [Mor98] A. M. Morales and C. M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, **279**, 208–211, 1998.
- [Mos01] Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus, W. Zakulski, I. Ohnuma, X. J. Liu, Y. Inohana, and K. Ishida. Studies of the Ag-In Phase Diagram and Surface Tension Measurements. *J. Electron. Mater.*, **30**, 1120–1128, 2001.

- [Neb03] V. A. Nebol'sin and A. A. Shchetinin. Role of surface energy in the vapor-liquid-solid growth of silicon. *Inorg. Mater.*, **39**, 899–903, 2003.
- [Ng11] I. K. Ng, K. Y. Kok, S. S. Z. Abidin, N. U. Saidin, and T. F. Choo. Aqueous synthesis of silicon nanowire arrays and core-shell structures via electroless nanoelectrochemical process. In *AIP Conference Proceedings*, 2011.
- [Nil10] H. A. Nilsson, P. Caroff, C. Thelander, E. Lind, O. Karlstrom, and L.-E. Wernersson. Temperature dependent properties of InSb and InAs nanowire field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 153505, 2010.
- [Nor81] A. J. Noreika, M. H. Francombe, and C. E. C. Wood. Growth of Sb and InSb by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, **52**, 7416 – 7420, 1981.
- [Nos99] B. Nosho, W. Weinberg, W. Barvosa Carter, B. Bennett, B. Shanabrook, and L. Whitman. Effects of surface reconstruction on III-V semiconductor interface formation: The role of III/V composition. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1704–1706, 1999.
- [Nos01] B. Z. Nosho, B. V. Shanabrook, B. R. Bennett, W. Barvosa-Carter, W. H. Weinberg, and L. J. Whitman. Initial stages of Sb₂ deposition on InAs(001). *Surf. Sci.*, **478**, 1–8, 2001.
- [Ohl01] B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, M. H. Magnusson, K. Deppert, and L. Samuelson. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nano-whiskers. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3335 – 3337, 2001.
- [Ohl02] B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, A. I. Persson, C. Thelander, L. R. Wallenberg, M. H. Magnusson, K. Deppert, and L. Samuelson. Growth and characterization of GaAs and InAs nano-whiskers and InAs/GaAs heterostructures. *Physica E*, **13**, 1126 – 1130, 2002.
- [Osz88] M. Oszwaldowski and M. Zimpel. Temperature dependence of intrinsic carrier concentration and density of states effective mass of heavy holes in InSb. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 1179–1185, 1988.
- [Pan85] M. B. Panish, H. Temkin, and S. Sumski. Gas source MBE of InP and GaInPAs-materials properties and heterostructure lasers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 657–665, 1985.
- [Pat06] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber. Nanowire sensors for medicine and the life sciences. *Nanomedicine*, **1**, 51–65, 2006.
- [Per04a] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Mature Materials*, **3**, 677–681, 2004.
- [Per04b] A. I. Persson, B. J. Ohlsson, S. Jeppesen, and L. Samuelson. Growth mechanisms for GaAs nanowires grown in CBE. *J. Cryst. Growth*, **272**, 167 – 174, 2004.

- [Per07] A. I. Persson, L. E. Froeberg, S. Jeppesen, M. T. Bjoerk, and L. Samuelson. Surface diffusion effects on growth of nanowires by chemical beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, **101**, 034313, 2007.
- [Ram07] E. B. Ramayya, D. Vasileska, S. M. Goodnick, and I. Knezevic. Electron mobility in silicon nanowires. *IEEE Trans. Electron. Nanotech.*, **6**, 113–117, 2007.
- [Reg11] I. Regolin, C. Gutsche, A. Lysov, K. Blekker, Z.-A. Li, M. Spasova, W. Prost, and F. J. Tegude. Axial pn-junctions formed by MOVPE using DEZn and TESn in vapor-liquid-solid grown GaAs nanowires. *J. Cryst. Growth*, **315**, 143–147, 2011. 15th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XV), Incline Village, May 23-28, 2010.
- [Rie02] H. Riechert, A. Ramakrishnan, and G. Steinle. Development of InGaAsN-based 1.3 μm VCSELs. *Semicond. Sci. Tech.*, **17**, 892–897, 2002.
- [Rig05] M. C. Righi, R. Magri, and C. M. Bertoni. First-principles study of Sb-stabilized GaSb(001) surface reconstructions. *Phys. Rev. B*, **71**, 075323, 2005.
- [Rod71] D. L. Rode. Electron Transport in InSb, InAs, and InP. *Phys. Rev. B*, **3**, 3287–3299, 1971.
- [Rou96a] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, and J. M. Xu. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14037, 1996.
- [Rou96b] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, and J. M. Xu. Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, physics, and device applications. *IEEE Trans. Electron. Devices*, **43**, 1646–1658, 1996.
- [Sch95] W. G. Schmidt and G. P. Srivastava. III-V(110)/SB(1 ML) - structural and dynamical properties. *Surf. Sci.*, **331**, 540–545, 1995. 14th European Conference on Surface Science (ECOSS-14), Sep. 19-23, 1994.
- [Sch06] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gosele. Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Small*, **2**, 85–88, 2006.
- [Sch08] E. J. Schwalbach and P. W. Voorhees. Phase equilibrium and nucleation in VLS-grown nanowires. *Nano. Lett.*, **8**, 3739–3745, 2008.
- [Sch09] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, and U. Gösele. Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties. *Advanced Materials*, **21**, 2681–2702, 2009.
- [Sch10a] V. Schmidt and J. Kirschner. Indium antimonide nanowires for future electronics. *Public Service Review: Science & Technology*, **9**, 32–33, 2010.
- [Sch10b] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chem. Rev.*, **110**, 361–388, 2010.

- [Seo07] J. H. Seol, A. L. Moore, S. K. Saha, F. Zhou, L. Shi, Q. L. Ye, R. Scheffler, N. Mingo, and T. Yamada. Measurement and analysis of thermopower and electrical conductivity of an indium antimonide nanowire from a vapor-liquid-solid method. *J. Appl. Phys.*, **101**, 023706, 2007.
- [Sha04] I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B*, **69**, 245401, 2004.
- [She02] J. K. Sheu, C. J. Pan, G. C. Chi, C. H. Kuo, L. W. Wu, C. H. Chen, S. J. Chang, and Y. K. Su. White-light emission from InGaN-GaN multiquantum-well light-emitting diodes with Si and Zn codoped active well layer. *IEEE Photonic. Tech. L.*, **14**, 450–452, 2002.
- [Sin93] J. Singh. *Physics of semiconductors and their heterostructures*. McGraw-Hill, 1993.
- [Sin08] A. K. Singh. *Electronic devices and integrated circuits*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008.
- [Sta08] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, J. Diaz, V. Ley, A. Korostyshevsky, P. Patel, P. Sharps, and T. Varghese. Very high efficiency triple junction solar cells grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth*, **310**, 5204–5208, 2008. 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Metz, France, Jun 01-06, 2008.
- [Ste78] W. Steckelmacher, R. Strong, and M. W. Lucas. A simple atomic or molecular beam as target for ion-atom collision studies. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 1553–1566, 1978.
- [Str89] G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy - Theory and Practice*. Academic Press Inc., 1989.
- [Suy07] D. B. Suyatin, C. Thelander, M. T. Bjoerk, I. Maximov, and L. Samuelson. Sulfur passivation for ohmic contact formation to InAs nanowires. *Nanotechnology*, **18**, 105307, 2007.
- [Sze81] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices 2nd ed.* John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.
- [Tad01] K. Tadatomo, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada, M. Kato, and T. Taguchi. High output power InGaN ultraviolet light-emitting diodes fabricated on patterned substrates using metalorganic vapor phase epitaxy. *Jap. J. Appl. Phys.*, **40**, L583–L585, 2001.
- [The03] C. Thelander, T. Martensson, M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2052–2054, 2003.
- [The06] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gösele, and L. Samuelson. Nanowire-based one-dimensional electronics. *Mat. Today*, **9**, 28–35, 2006.

- [Tru90] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal. Mechanism of hf etching of silicon surfaces - a theoretical understanding of hydrogen passivation. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 504–507, 1990.
- [Tsa81] C. T. Tsai and R. S. Williams. Solid Phase Equilibria in the Au-Ga-As, Au-Ga-Sb, Au-In-As and Au-In-Sb Ternaries. *J. Mater. Res.*, **1**, 352–360, 1981.
- [Vog11a] A. T. Vogel, J. de Boor, M. Becker, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, and V. Schmidt. Ag-assisted CBE growth of ordered InSb nanowire arrays. *Nanotechnology*, **22**, 015605, 2011.
- [Vog11b] A. T. Vogel, J. de Boor, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, and V. Schmidt. Fabrication of high-quality InSb nanowire arrays by chemical beam epitaxy. *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1896, 2011.
- [vT10] J. W. W. van Tilburg, R. E. Algra, W. G. G. Immink, M. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven. Surface passivated InAs/InP core/shell nanowires. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024011, 2010.
- [Wac96] M. Wachter and H. Heinecke. Beam geometrical effects on planar selective area epitaxy of InP/GaInAs heterostructures. *J. Cryst. Growth*, **164**, 302–307, 1996. 5th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques (ICCB-5), San Diego, CA, Aug 14-16, 1995.
- [Wac06] B. A. Wacaser, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. Samuelson, and W. Seifert. Growth and characterization of defect free GaAs nanowires. *J. Cryst. Growth*, **287**, 504–508, 2006. 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy/12th US Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy, Big Sky, MT, Jul 10-Oct 15, 2005.
- [Wac09] B. A. Wacaser, K. A. Dick, J. Johansson, M. T. Borgstrom, K. Deppert, and L. Samuelson. Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials*, **21**, 153–165, 2009.
- [Wag64] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth (new method growth catalysis from impurity whisker epitaxial + large crystals). *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89, 1964.
- [Wal11] J. Wallentin, K. Mergenthaler, M. Ek, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.-E. Pistol, and M. T. Borgstrom. Probing the wurtzite conduction band structure using state filling in highly doped inp nanowires. *Nano. Lett.*, **11**, 2286–2290, 2011.
- [Wan06a] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, and W. E. Buhro. Solution-liquid-solid growth of semiconductor nanowires. *Inorg. Chem.*, **45**, 7511, 2006.
- [Wan06b] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Nanotech.*, **1**, 186–189, 2006.

- [Wen09] C. Y. Wen, M. C. Reuter, J. Bruley, J. Tersoff, S. Kodambaka, E. A. Stach, and F. M. Ross. Formation of compositionally abrupt axial heterojunctions in silicon-germanium nanowires. *Science*, **326**, 1247–1250, 2009.
- [Wil75] J. D. Wiley. *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, N.Y., 1975.
- [Wil09] D. B. Williams, C. B. Carter, W. B. David, and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. New York, Springer, 2009.
- [Wit10a] J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, and V. Schmidt. Citrate-stabilized palladium nanoparticles as catalysts for sub-20 nm epitaxial silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 023105, 2010.
- [Wit10b] J. V. Wittemann, W. Münchgesang, S. Senz, and V. Schmidt. Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition. *J. Appl. Phys.*, **107**, 096105, 2010.
- [Xia03] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, and Y. Q. Yan. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, **15**, 353–389, 2003.
- [Yan94] J. Yang and A. Watson. An assessment of phase diagram and thermodynamic properties of the gallium-indium-antimony system. *Calphad*, **18**, 165–175, 1994.
- [Ye10] X. Ye, H. Huang, X.-M. Ren, Y.-S. Yang, J.-W. Guo, Y.-Q. Huang, and Q. Wang. Growth of pure zinc blende GaAs nanowires: effect of size and density of Au nanoparticles. *Chin. Phys. Lett.*, **27**, 046101, 2010.
- [Yeh92a] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Predictions and systematizations of the zinc-blende–wurtzite structural energies in binary octet compounds. *Phys. Rev. B*, **45**, 12130–12133, 1992.
- [Yeh92b] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **46**, 10086–10097, 1992.
- [Yof02] A. D. Yoffe. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Adv. Phys.*, **51**, 799–890, 2002.
- [Zeh01] U. Zehnder, A. Weimar, U. Strauss, M. Fehrer, B. Hahn, H. J. Lugauer, and V. Harle. Industrial production of GaN and InGaN-light emitting diodes on SiC-substrates. *J. Cryst. Growth*, **230**, 497–502, 2001. 4th European Workshop on Gallium Nitride, Jul 02-05, 2000.
- [Zha05] X. R. Zhang, Y. F. Hao, G. W. Meng, and L. D. Zhang. Fabrication of highly ordered InSb nanowire arrays by electrodeposition in porous anodic alumina membranes. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C664–C668, 2005.

- [Zha06] X. W. Zhang, S. S. Li, and J. B. Xia. Semiconductor-metal transition in InSb nanowires and nanofilms under external electric field. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 172113, 2006.
- [Zhe02] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 123, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die mich in den letzten Jahren bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt Dr. Volker Schmidt, der mir mit seinem unerschöpflichen Vorrat an Ideen, seinen handwerklichen Fähigkeiten und seiner Diskussionsbereitschaft jederzeit zur Seite stand. *Ich hoffe du findest jemanden, der deine Dienstreisen ebenso akribisch vorbereitet wie ich.*

Sehr gern würde ich an dieser Stelle Prof. Dr. Ulrich Gösele danken, der mir die Promotion am Max-Planck-Institut überhaupt erst ermöglicht hat. Er hatte ein einzigartiges Talent, Menschen zu motivieren und immer einen fachlichen Hinweis oder eine gute Idee parat. Ich weiß, dass er viele Menschen in seiner Umgebung nachhaltig geprägt hat.

Ich war sehr erleichtert, als sich Prof. Dr. Georg Schmidt von der MLU Halle-Wittenberg im Dezember 2009 bereiterklärt hat, die Betreuung meiner Arbeit zu übernehmen. Sein umfangreiches Fachwissen und seine hilfsbereite Art waren von unschätzbarem Wert.

Weiterhin möchte ich Dr. Stefan Senz für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen sowie für die Korrekturen diverser Manuskripte danken. Dr. A. Berger, Prof. Dr. D. Hesse, Dr. E. Pippel und Dr. P. Werner danke ich für die Unterstützung bei Fragestellungen rund um die Transmissionselektronenmikroskopie und Frau S. Hopfe für die Präparation zahlreicher TEM-Proben. Bastian Büttner (MLU Halle-Wittenberg) bin ich für die elektrische Charakterisierung der Einzeldrähte und für die produktive Zusammenarbeit sehr dankbar. Dr. W. Erfurth und Frau K. Sklarek danke ich für die Anfertigung diverser EBL-Proben. Dr. Michael Becker danke ich für die Raman-Messungen und für unzählbare Diskussionen über das Surfen, Kiten und Wakeboarden. Ebenfalls danken möchte ich Dr. O. Breitenstein, Dr. D. S. Kim, Dr. Mato Knez und Dr. M. Reiche.

Unbedingt erwähnen möchte ich die Mitarbeiter der Elektrowerkstatt, der Feinmechanikwerkstatt, der Haustechnik, der Poststelle und der Verwaltung, die ein derartig produktives Arbeiten hier am MPI ermöglichen. Ohne sie wäre meine Arbeit in der vorliegenden Form nicht entstanden.

Dr. Johannes de Boor ist mittlerweile nicht nur ein guter Freund, sondern hat mit seinen Arbeiten an der LIL und dem Messplatz zur elektrischen Charakterisierung wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geleistet hat. Dr. Jörg Wittemann danke ich für die Unterstützung am TEM und die gute musikalische Unterhaltung zu später Stunde auf unserem Flur. Gerne erinnere ich mich an meinen ersten Arbeitstag am MPI, der damit endete, dass ich mit

Dr. Jan Bauer für die gesamte Abteilung grillte und bis 2:00 Uhr morgens Bier trank. Mit Dr. Klaus Mathwig habe ich lange ein Büro geteilt und die angenehme und vorallem produktive Atmosphäre stets zu schätzen gewusst.

Vielen Dank auch Dr. Oussama Moutanabbir, Dr. Hilmar Straube, Dr. Stefan Köstner, Uri Givan, Samuel Mensah, Daniel Pantel, Florian Johann, Nadine Geyer, Silko Grimm und allen, die an dieser Stelle nicht namentlich genannt sind. Die vielen TAB- und Grillabende sowie die Sommerfeste, Weihnachtsfeiern, Rafting-Ausflüge und Paintball-Nachmittage werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Es ist eine Sache an seinem Arbeitsplatz fachliche Unterstützung zu bekommen, aber eine ganze andere auch privat starken Rückhalt zu haben. Vielen Dank Tanja, du weißt selber am besten wie sehr du mir geholfen hast und wie wichtig du mir bist. *Du hast dir mit der Korrektur des Manuskripts so einige STPs verdient.* Auch möchte ich Hippe, Kay, Liz, René, Sylv und Mario danken.

Vielen Dank auch meinen Eltern für die finanzielle und moralische Unterstützung und meinem kleinen Bruder Jonas. Ihr habt meine Entscheidungen, sei es die Wahl des Studiums, die Promotion oder auch bei ganz alltäglichen Dingen, immer unterstützt und dafür bin ich Euch sehr dankbar!

Publikationsliste

Veröffentlichungen

1. J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, V. Schmidt, Citrate-stabilized palladium nanoparticles as catalysts for sub-20 nm epitaxial silicon nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 97, 023105 (2010).
2. A. T. Vogel, J. de Boor, M. Becker, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt, Ag-assisted CBE growth of ordered InSb nanowire arrays, *Nanotechnology* 22, 015605 (2011).
3. A. T. Vogel, J. de Boor, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt, Fabrication of High-Quality InSb Nanowire Arrays by Chemical Beam Epitaxy, *Cryst. Growth Des.* 11, 1896 (2011).
4. A. T. Vogel, J. V. Wittemann, E. Pippel, B. Büttner, G. Schmidt, V. Schmidt, Synthesis and electrical characterization of InSb Nanowires, *in preparation*.

Eingeladene Vorträge

1. IBM Zürich Research Laboratory, January 2011, Zürich (Schweiz).
„Structural and Electrical Characterization of InSb Nanowires“
2. 473. WE-Heraeus-Seminar “III-V Nanowires: Growth, Properties, and Applications”
21 - 23 February 2011, Physikzentrum Bad Honnef (Deutschland).
„Growth and Characterization of InSb Nanowires by CBE“

Populärwissenschaftliche Publikationen

1. V. Schmidt, A. T. Vogel, J. de Boor and J. Kirschner, Indium antimonide nanowires for future electronics, *Public Service Review: Science & Technology* 9, 32-33 (2010).

Lebenslauf

Alexander Vogel

Geburtsdatum: 29.05.1984
Geburtsort: Hannover
Nationalität: Deutsch
Akademischer Grad: Diplom-Mineraloge Univ.
Familienstand: ledig

Werdegang

09/96 bis 06/03 Besuch des Matthias-Claudius-Gymnasiums Gehrden
06/03 Abitur am Matthias-Claudius-Gymnasium Gehrden
10/03 bis 02/08 Mineralogie Studium an der Universität Leipzig
09/05 Mineralogie Vordiplom an der Universität Leipzig
02/08 Mineralogie Diplom an der Universität Leipzig
Betreuer: Dr. Volker Gottschalch
seit 05/08 Doktorarbeit am MPI für Mikrostrukturphysik, Halle
Betreuer: Prof. Dr. Georg Schmidt

Alexander Vogel

Halle (Saale), 05. September 2011

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, 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. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Alexander Vogel

Halle (Saale), 05. September 2011