



Nanostrukturierung von Silizium durch metallinduziertes Nassätzen

Dissertation

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

vorgelegt der

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

von

Frau Dipl.-Phys. Nadine Geyer
geb.: 26.08.1982 in Halle an der Saale

Gutachter:

1. PD Dr. Hartmut S. Leipner
2. Prof. Ralf Wehrspohn
3. PD Dr. Michael Hanke

Eingereicht am 23. August 2011

Verteidigt am 21. Dezember 2011

Ulrich Gösele gewidmet. In dieser E-Mail gab mir Prof. Gösele einen entscheidenden Hinweis zum Ladungstransport während des metallinduzierten Ätzens. Daher möchte ich diese Arbeit mit seinen Worten einleiten:

“The idea of saying there will be a thin microporous film formed under the metal at the metal/silicon interface is a good one. In order to allow the metal to sink into the silicon this microporous silicon layer needs to be etched away continuously. However, if one remembers that the porosity results from a quantum confinement passivation of the remaining silicon structures then it is obvious that in these structures hardly any current can flow . . . I do not think that it is simply the chemical etching away of the microporous silicon by HF since this is an extremely slow process. Therefore, it has to be connected to the electropolishing process but possibly we have to think the current injection mechanism. Possibly charges might be induced into the etching solution at the interface . . .“

Ulrich M. Gösele (E-Mail vom 07.11.2009)

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Überblick	1
2	Nassätzen von Silizium	5
2.1	Einführung	6
2.2	Metall-Halbleiter-Kontakt	6
2.3	Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt	9
2.4	Anodisches Ätzen von Silizium	12
2.4.1	Herstellung von porösem Silizium und erzeugbare Morphologien . . .	12
2.4.2	Der Auflösungsprozess von Silizium beim anodischen Ätzen	14
2.4.3	Modelle für die Bildung von porösem Silizium	16
2.5	Metallinduziertes Ätzen von Silizium	17
2.5.1	Der Auflösungsprozess von Silizium beim metallinduzierten Porenätzen	19
2.5.2	Metallinduziertes Ätzen mit Ag^+ -Ionen als Oxidationsmittel	21
2.5.3	Richtung der Porenbildung im Si-Substrat	21
2.6	Zusammenfassung	26
3	Herstellung von Nanodrähten durch metallinduziertes Nassätzen	29
3.1	Einführung	30
3.2	Kolloidale Lithographie und metallinduziertes Ätzen	31
3.2.1	Herstellung kolloidaler Lithographiemasken	32
3.2.2	Maskenmodifizierung, Bedampfung, metallinduziertes Ätzen	33
3.3	Al_2O_3 -templatbasierte Lithographie und metallinduziertes Ätzen	41
3.3.1	Herstellung von Si-Nanodrähten mit Hilfe von Al_2O_3 -Templaten . .	41
3.3.2	Modifikation der Al_2O_3 -templatbasierten Lithographie	44
3.4	Herstellung von Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähten	46
3.5	Quantitative Analyse des Ordnungsgrades von Nanodrahtarrays	49
3.5.1	Realraumbasierte Methode zur Analyse des Ordnungsgrades	50
3.5.2	Ordnungsgrad von Si-Drahtarrays mittels PS-Partikeln	51
3.5.3	Ordnungsgrad von Si-Nanodrahtarrays mittels Al_2O_3 -Membran . . .	53
3.6	Zusammenfassung	54
4	Der metallinduzierte Ätzprozess bei Verwendung von Metallfilmen	55
4.1	Einführung	56
4.2	Der Ladungs- und Massentransport beim Ätzprozess	57
4.2.1	Metallinduziertes Ätzen mit dünnen, offenporigen Metallfilmen . . .	58
4.2.2	Si-Ätzrate unter Metallstreifen verschiedener Breite und Dicke . . .	59
4.2.3	Die zyklische Auflösung und Abscheidung von Silber	63

4.3	Poröses Silizium beim metallinduzierten Ätzen	69
4.3.1	Einfluss der H_2O_2 -Konzentration	69
4.3.2	Einfluss der Ätztemperatur	71
4.3.3	Einfluss des Dotierniveaus des Si-Substrates	72
4.3.4	Strukturelle Charakterisierung poröser Si-Nanodrähte	79
4.3.5	Photolumineszenzuntersuchungen an porösen Si-Drähten	84
4.4	Zusammenfassendes Modell zum Ätzmechanismus	86
4.5	Exkurs: Elektrische Charakterisierung am Einzeldraht	91
4.5.1	Nanodrähte unter 50 nm: Nachdotieren mittels Ionenimplantation . .	92
4.5.2	Nanodrähte über 50 nm: Nachdotieren mittels der <i>spin-on-dopant</i> - Methode	94
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
A	Lithographiemasken für das metallinduzierte Ätzen	i
A.1	Modifikation von Polystyrol-Partikelmasken	ii
A.2	Herstellung von Al_2O_3 -Lithographiemasken	ii
A.3	Herstellung von Metallstreifenstrukturen	iii
B	Geräte, Materialien und Chemikalien	v
	Literaturverzeichnis	x

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

OFZ	Oberflächenzustände
RLZ	Raumladungszone
RS	Redoxpaar
PS	Polystyrol
RIE	reaktives Ionenätzen
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
MBE	Molekularstrahlepitaxie
XRD	Röntgenbeugung
LIL	Laser-Interferenzlithographie
OL	optische Lithographie bzw. Photolithographie
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
SE	Sekundärelektronen-Modus
BSE	Rückstreuelektronen-Modus
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Energieverlustspektroskopie
ELNES	Feinstruktur der Elektronenverlustspektren
PALS	Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
PLS	Photolumineszenzspektroskopie
FIB	fokussierte Ionenstrahlolithographie
SOD	<i>spin-on dopant</i>

Verwendete Formelzeichen

Φ_M	Austrittsarbeit des Metalles
Φ_{HL}	Austrittsarbeit des Halbleiters
Φ_e	Austrittsarbeit des Elektrolyten
ϕ_{ref}	Austrittsarbeit der Referenzelektrode
n_{OFZ}	Oberflächenzustandsdichte
Φ_0	neutrale Energie
w_{RLZ}	Breite der Raumladungszone
ϵ	Permittivitätszahl des Materials (für Silizium: $\epsilon_{Si} = 11.9$)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante bzw. Permittivität des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$)
ρ_{RL}	Raumladungsdichte
e	Elementarladung ($e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
$N_{D/A}$	Dotierkonzentration des Donators bzw. Akzeptors
U_B	Barrierehöhe
E_F	Fermi-Niveau
E_{RS}	elektrochemisches Potential des Redoxpaares
E_{RS}^0	Standardredoxpotential des Redoxpaares
$[Ox]$	Konzentration der oxidierten Spezies
$[Red]$	Konzentration der reduzierten Spezies
z	Anzahl übertragener Ladungen
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$)
J_{PS}	kritische Stromdichte
$J_{L\ddot{o}cher}$	L\ddot{o}cherstromdichte
A	Fläche
q	Ladung
F	Faraday-Konstante ($F = 9.64853 \cdot 10^4 \text{ A s mol}^{-1}$)
ρ	Massendichte
M	Molarität
r	Ätzrate
D_{PS}	Durchmesser der Polystyrol-Partikel
ρ_{ND}	Nanodrahtdichte
d_{hkl}	Netzebenenabstand
Q	Gütefaktor
A_H	Halbwertsbreite
τ	Lebensdauer
l	Länge
D_{ND}	Durchmesser eines Nanodrahtes
ρ	spezifischer Widerstand

Einführung und Überblick

Nanostrukturen aus Halbleitermaterialien sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technologische Anwendungen von großem Interesse. Sie zeigen aufgrund von Quanteneffekten und wegen des hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen neue optische, elektrische und mechanische Materialeigenschaften. Insbesondere eindimensionale Nanostrukturen, sogenannte Nanodrähte, werden intensiv erforscht, da sie für Anwendungen im Bereich der Elektronik [1, 2], Optoelektronik [3], Thermoelektrik [4], für photovoltaische oder photoelektrochemische Energieumwandlung [5–9] und Energiespeicherung [10, 11] sowie für biologische und chemische Sensoren [12, 13] diskutiert werden.

Am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik steht die Thermoelektrik als mögliche Anwendung von Halbleiter-Nanostrukturen im Mittelpunkt gemeinsamer Forschungsprojekte mit dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Besonders interessant sind dabei Nanodrähte unter 50 nm, die eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um etwa einen Faktor 10 im Vergleich zu Bulk-Silizium zeigen [14]. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, großflächig homogene Nanodrahtarrays mit zuverlässig kontrollierbarer Morphologie und physikalischen Eigenschaften wie Kristallorientierung [15, 16], Gitterspannung [15, 17] und Größe zu erzeugen. Ein besonders wichtiger Aspekt ist dabei das Verständnis der zugrundeliegenden chemisch-physikalischen Prozesse bei der Herstellung.

Bislang gibt es hierfür zwei grundlegende Herstellungsstrategien: den *bottom-up*- und den *top-down*-Ansatz. Beim *bottom-up*-Ansatz werden Katalysatortropfen oder -partikel auf das Silizium-Substrat aufgebracht und im Rahmen eines Kristallwachstumsprozesses mit Silizium übersättigt. Dies führt zu epitaktischem Nanodrahtwachstum („*bottom up*“ – „von unten nach oben“) auf dem einkristallinen Substrat unter dem Katalysator. Der Durchmesser des Drahtes ist dabei durch die Größe des Katalysatortropfens oder -partikels bestimmt [18]. Der *top-down*-Ansatz kombiniert Lithographie- und Trocken- oder Nassätztechniken [19, 20], um von der Oberfläche des Silizium-Kristalles ausgehend die gewünschte Nanostrukturierung aus dem Material herauszuarbeiten („*top down*“ – „von oben nach unten“). In einem ersten Schritt wird beim *top-down*-Ansatz die Oberfläche des Substrates lithographisch strukturiert und anschließend geätzt. Bei den bisher entwickelten *top-down*-Verfahren ist die Maskierung der Schritt, der die erreichbare minimale Strukturgröße bestimmt. Da insbesondere Nassätz- und Lithographietechniken in der Mikroelektronik gut etabliert sind, kann aus technologischer Sicht davon ausgegangen werden, dass auch in Zukunft mit Hilfe des *top-down*-Ansatzes hergestellte Strukturen die dominierende Rolle spielen werden. In dieser Arbeit werden daher Nanostrukturen nach dem *top-down*-Ansatz unter Verwendung neuartiger Lithographiemethoden und Nassätzverfahren hergestellt. Die hier angewandte Kombination aus kolloidaler Lithographie und metallinduziertem chemischen Nassätzen weist gegenüber konventionellen Verfahren eine Reihe von Vorteilen auf.

Bei der konventionellen optischen Lithographie, dem in der Halbleiterelektronik am häufigsten eingesetzten Lithographieverfahren, ist die erreichbare minimale Strukturgröße durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt. Zur Erzeugung von Strukturen deutlich unter 50 nm ist die optische Lithographie nur unter Verwendung kürzerer Lichtwellenlängen bis in den Bereich extrem ultravioletter Strahlung möglich. Für die Grundlagenforschung und Untersuchungen im Labormaßstab stehen neuartige, alternative Lithographieverfahren [21] zur Verfügung, die auf Rastersondentechniken, Stempeltechniken oder auf Prinzipien der Selbstorganisation bzw. Selbstanordnung beruhen. Die kolloidale Lithographie [22–24] ist eine dieser alternativen Lithographiemethoden, mit der ein Substrat

relativ einfach und kostengünstig strukturiert werden kann. Hierbei wird die Selbstorganisation von sphärischen Partikeln zu einer hexagonal dicht gepackten Monolage als Maske für die Nanodrahtherstellung ausgenutzt. Die Masken können damit sehr homogen auf viele cm^2 große Substrate aufgebracht werden. Durch die verwendeten Partikel können Dichte, Form und Durchmesser der lithographischen Öffnungen gut kontrolliert werden. In dieser Arbeit soll die kolloidale Lithographie so weiterentwickelt werden, dass auch minimale Strukturgrößen unter 50 nm erreicht werden können. Zusätzlich wird eine die kolloidale Lithographie ergänzende Methode entwickelt, die auf Aluminiumoxidtemplaten mit anodisch geätzten Poren als Lithographiemaske beruht.

Der an die Lithographie anschließende Ätzschritt überträgt die Nanostrukturierung von der Ätzmaske auf das Substrat. Ein relativ neues Ätzverfahren ist das metallinduzierte Ätzen, bei dem der Ätzprozess durch lithographisch strukturierte Metallfilme katalysiert wird [25]. Das Ätzen findet hier nur selektiv an den mit Metall bedeckten Bereichen statt, unbedeckte Bereiche bleiben stehen. Daher können mit lithographisch hergestellten Metall-Lochmasken und einem anschließenden nasschemischen Ätzschritt Nanodrähte hergestellt werden. Die aktiven Bestandteile der Ätzlösung für Silizium sind dabei Flusssäure und ein Oxidationsmittel wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass Länge, Dotiertyp und Morphologie der Nanodrähte über die Prozessparameter während des Ätzens eingestellt werden können. Bei entsprechend fein strukturierter Maske entsteht durch das metallinduzierte Ätzen keine weitere Beschränkung der minimalen Strukturgröße durch den Ätzschritt. Diese ist also nur durch die lithographische Strukturierung gegeben. Des Weiteren wird gezeigt, dass dies selbst für Nanodrähte mit einem Durchmesser von ca. 10 nm gilt.

Aus den genannten Gründen hat im letzten Jahrzehnt das metallinduzierte Ätzen in Verbindung mit der alternativen Lithographie zur Erzeugung von Silizium-Nanostrukturen große Aufmerksamkeit erfahren [26–32]. Um die Herstellung der Nanodrähte präzise kontrollieren zu können, ist das Verständnis des zugrundeliegenden Ätzmechanismus notwendig. Bisher gibt es lediglich Modelle, die den Ätzprozess durch metallinduziertes Ätzen mit isolierten Katalysatorpartikeln beschreiben [33–35]. In dieser Arbeit vorgestellte Experimente zeigen, dass es grundlegende Unterschiede zwischen dem durch isolierte Partikel und dem durch geschlossene Metallfilme katalysierten Ätzen gibt. Dieses Ätzen mit Metallfilmen, wie es für die Herstellung von Silizium-Nanodrähten entscheidend ist, ist bisher allerdings noch größtenteils unverstanden. Die zentrale Frage dabei ist: „Wie läuft der für die Ätzung von Silizium notwendige Massen- und Ladungstransport unter der Metallschicht ab?“ Durch systematische Untersuchungen der Prozessparameter sowie gezielte Experimente werden Antworten auf diese Frage gesucht. Sie führen schließlich zu einem Modell, das die vielfältigen Beobachtungen erklären kann.

Die Herstellung von Nanodrähten und das Verständnis des zugrundeliegenden Ätzmechanismus bedingen sich gegenseitig und sind die beiden Schwerpunkte dieser Arbeit. Aufbauend auf den physikalischen und technologischen Grundlagen zum Nassätzen von Silizium in Kapitel 2, befasst sich Kapitel 3 mit der Weiterentwicklung und Optimierung der Herstellung von geordneten Silizium-Nanodrähten auf der Basis des metallinduzierten Ätzens. Dabei werden verschiedene Methoden präsentiert, die die Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit von Dichte, Durchmesser und Länge der Nanodrähte ermöglichen. Nanodrähte mit minimalen Durchmessern von 10 nm bis zu mehreren Mikrometern können mit Hilfe der dargestellten Methoden erzeugt werden. Es sollen im Folgenden jedoch nur Drähte mit Durchmessern unterhalb von 100 nm als Nanodrähte bezeichnet werden. Die

Experimente zur Aufklärung des Ätzmechanismus werden in Kapitel 4 vorgestellt. Die erzeugten Strukturen werden ausführlich strukturell und elektrisch charakterisiert.

Nassätzen von Silizium

Nasschemische Ätzverfahren spielen für die Herstellung von Mikro- oder Nanostrukturen eine große Rolle. Ein neuartiges Ätzverfahren ist das metallinduzierte Ätzen, bei dem ein metallischer Katalysator ein definiertes Ätzen senkrecht zur Kristalloberfläche ermöglicht. Derzeit wird eine weltweit intensive Forschung auf diesem noch sehr jungen Gebiet verfolgt. Die elektrochemischen Prozesse beim metallinduzierten Ätzen zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zum anodischen Ätzen. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des metallinduzierten Ätzens sowie die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum anodischen Ätzen zusammenfassend dargestellt, da sie die Grundlage zum Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit beschriebenen Experimente bilden.

2.1 Einführung

Bei nasschemischen Ätzverfahren findet der Materialabtrag unter Anwendung einer sauren (oder basischen) Lösung an der Grenzfläche fest/flüssig statt. Die abzutragenden Spezies werden von der festen in die flüssige Phase überführt, wo sie mit den Reaktanten der Ätzlösung wechselwirken. Beim Ätzen von Metallen und Halbleitern können die aus der festen Phase gelösten Atome nur ionisch in Lösung gehen. Die dafür notwendigen Ladungsträger können prinzipiell auf zwei Wegen der Ätzreaktion zur Verfügung gestellt werden: (i) Durch eine zwischen Festkörper und einer Elektrode in der Ätzlösung (Elektrolyt) angelegte Spannung fließen Ladungsträger vom Festkörper an die Ätzfront und werden dort in der Ätzreaktion bei der Umwandlung von Atomen (im Festkörperverbund) zu Ionen (im Elektrolyten) verbraucht. Die Ionen fließen schließlich zur Elektrode, womit der Stromkreis geschlossen ist. (ii) Ohne äußere Spannung können die Ladungsträger auch auf chemischem Weg, aus in der Elektrolytlösung ablaufenden Redoxreaktionen, bereitgestellt werden. Einer Elektronenaufnahme/-abgabe (Reduktion/Oxidation) des Festkörpers an der Ätzfront steht dabei eine Elektronenabgabe/-aufnahme durch eine Reaktion im Elektrolyten gegenüber.

Im Spezialfall der kontrollierten Strukturierung von Silizium (Si) durch nasschemische Ätzprozesse gibt es demnach im Wesentlichen zwei Gruppen von Verfahren. (i) Das anodische Ätzen, bei dem durch eine äußere Spannung ein Stromfluss durch den Elektrolyt-Kontakt erzeugt wird, und (ii) das metallinduzierte Ätzen, wobei der Ladungstransfer stromlos durch Redoxreaktionen an einem Metallkatalysator realisiert wird. Für metallinduziertes Ätzen ist, im Gegensatz zum anodischen Ätzen, stets die Zugabe eines Oxidationsmittels notwendig. Ohne Katalysator laufen die Redoxreaktion und damit das stromlose Ätzen von Si sehr langsam ab.

Aufgrund des nötigen Ladungstransfers für die Bildung von Ionen ist das Ätzen von Metallen und Halbleitern stets ein elektrochemischer Prozess. Daher sind die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche für das Verständnis der an der Grenzfläche ablaufenden Reaktionen wichtig. Diese Eigenschaften sind denen der Metall-Halbleiter-Grenzfläche, die aus der Festkörperphysik gut bekannt sind, sehr ähnlich. In diesem Kapitel werden daher zunächst die allgemeinen Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Kontakten und darauf aufbauend die von Elektrolyt-Halbleiter-Kontakten erläutert. Anschließend folgt in diesem Kapitel ein Überblick über die Herstellungsverfahren beim anodischen und metallinduzierten Ätzen sowie über die entsprechenden Modellvorstellungen. Über diesen Literaturüberblick hinausgehend werden zu Ende dieses Kapitels eigene Experimente beschrieben, die die Frage der Ätzrichtung von isolierten Partikeln und kontinuierlichen Filmen beim metallinduzierten Ätzen genauer beleuchten. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein qualitativer Unterschied zwischen dem Ätzverhalten von Metallpartikeln und Metallfilmen besteht, die auf einen unterschiedlichen Ätzmechanismus hindeuten.

2.2 Metall-Halbleiter-Kontakt

In diesem Abschnitt wird die Theorie des einfachen Metall-Halbleiter-Kontaktes dargestellt. Diese Überlegungen sind für zwei wichtige Aspekte des metallinduzierten Ätzens relevant. Zum einen wird der elektrische Kontakt zwischen Metallkatalysator und Si-Oberfläche als möglicher Ladungsaustauschmechanismus diskutiert [33, 34]. Zum anderen sind Aussagen zum Metall-Halbleiter-Kontakt auf Elektrolyt-Halbleiter-Kontakte übertragbar, da sich der Elektrolyt elektrisch sehr ähnlich zu einem Metall verhält. In die nachfolgenden

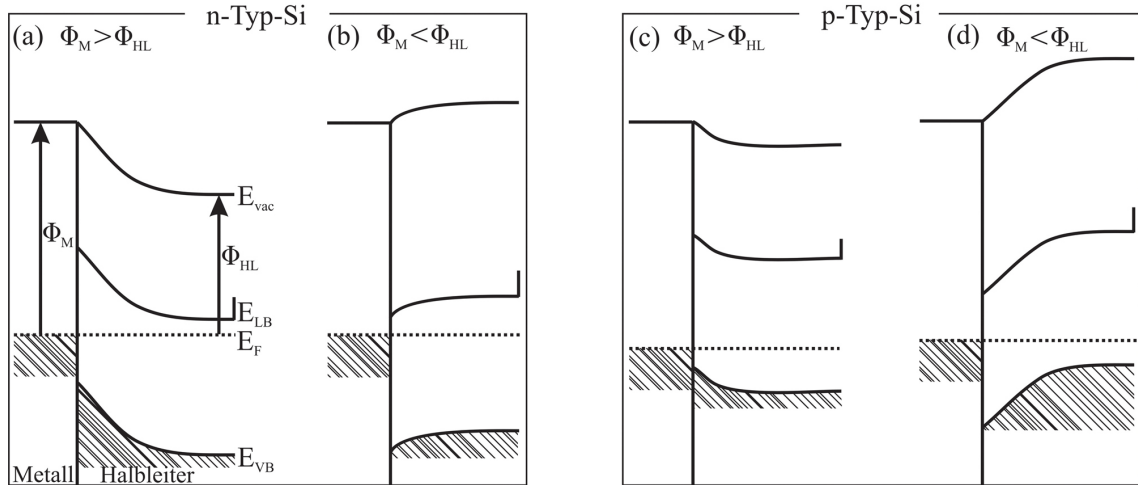


Abbildung 2.1: Vier mögliche Fälle eines Metall-Halbleiter-Kontaktes ohne Berücksichtigung von Oberflächenzuständen. Abhängig vom Verhältnis der Austrittsarbeiten aus Metall (links, Φ_M), Halbleiter (rechts, Φ_{HL}) und Dotiertyp sind Majoritätsträgeranreicherungen (Ohm'sche Kontakte, b: Elektronenanreicherung, c: Löcheranreicherung) und -verarmungen (Schottky-Kontakte, a: Elektronenverarmung, d: Löcheranreicherung) möglich.

Betrachtungen sollen die Oxidschichten zwischen Halbleiter und Metall sowie die Oberflächenladungen zunächst nicht einbezogen werden (analog zu [36]). Der entscheidende Einfluss von Oberflächenladungen auf die Kontakteigenschaften wird dann anschließend diskutiert.

Bringt man ein Metall und einen Halbleiter in elektrischen Kontakt, so müssen die Fermi-Energien E_F im Gleichgewicht in Halbleiter und Metall gleich und konstant sein. Physikalisch erfolgt diese Angleichung durch einen Ladungsträgeraustausch über die Grenzfläche. Dieser Ladungsträgeraustausch führt zu elektrischen Feldern über den Kontakt und damit, in Abhängigkeit von den Austrittsarbeiten des Metalles Φ_M und des Halbleiters Φ_{HL} , zu einer Bandverbiegung im Halbleiter.

Der Austausch von Elektronen oder Löchern mit dem Metall lässt eine Zone von Majoritätsträgerverarmung oder Majoritätsträgeranreicherung im Halbleiter zurück. Es gilt, dass bei Kontakten mit Verarmung ein gleichrichtender Metall-Halbleiter-Kontakt (Schottky-Kontakt) ausgebildet wird. Bei Anreicherung dagegen ist der Kontakt sehr gut leitfähig und hat eine lineare Kennlinie (Ohm'scher Kontakt). Die Banddiagramme der vier möglichen Fälle eines **Metall-Halbleiter-Kontaktes ohne Berücksichtigung der Oberflächenzustände** sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

In der Realität allerdings weichen Messungen an Metall-Halbleiter-Kontakten von diesen vereinfachten theoretischen Betrachtungen ab. Ohm'sche Kontakte sind bei schwachdotierten Halbleitern sehr selten zu finden.¹ Auch die Barrierenhöhen realer Schottky-Dioden werden nicht durch dieses Modell beschrieben. Genauere Betrachtungen zeigen, dass die Eigenschaften der Kontakte weniger eine Funktion der Austrittsarbeiten, sondern stärker durch die Oberflächenzustände bestimmt werden. Das gilt selbst für den Fall atomar reiner Spaltflächen wie z. B. Si (100) [36].

¹Experimentell beobachtete Ohm'sche Kontakte sind auf Tunneln durch eine sehr schmal ausgebildete Schottky-Barriere oder auf Leitung über Defektstellen im Bereich der RLZ (Verunreinigungen) zurückzuführen.

Die Oberflächenzustände einer Grenzfläche entstehen aus den gleichen Orbitalen, die auch für die Bandstruktur des Festkörpers verantwortlich sind. Aufgrund des Symmetriebruches und durch Umordnungen und Kontaminationen der Oberfläche können diese Zustände auch in den Bereich der Bandlücke geraten, siehe Abbildung 2.2(a).

Für ein Modell des **Metall-Halbleiter-Kontaktes unter Berücksichtigung der Oberflächenzustände (OFZ)** kann man die Gesamtheit der Energieniveaus an der Oberfläche durch eine Oberflächenzustandsdichte n_{OFZ} und eine neutrale Energie Φ_0 beschreiben. Die neutrale Energie Φ_0 ist in Analogie zum Fermi-Niveau die Energie, bis zu der die Zustände gefüllt sein müssen, damit die Oberfläche selbst elektrisch neutral ist. Im Allgemeinen ist diese Energie jedoch nicht gleich der Fermi-Energie im Bulk-Halbleiter. Im Gleichgewicht von Metall und Halbleiter sind, wie thermodynamisch gefordert, die Fermi-Energien von Metall und Bulk-Halbleiter gleich und konstant. Die Kontaktfläche ist zusätzlich bestrebt, ihre Zustände nur bis zur neutralen Energie Φ_0 zu besetzen. Dies führt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter. Je höher die Zustandsdichte n_{OFZ} an der Oberfläche ist, desto näher kommt die neutrale Energie Φ_0 dem Fermi-Niveau.

Für den Fall einer sehr niedrigen Oberflächenzustandsdichte (Schottky-Limit) verläuft die Bandverbiegung wie oben skizziert (Abbildung 2.1) und wird durch die Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter bestimmt. Im anderen Grenzfall sehr hoher Oberflächenzustandsdichte ist die Bandverbiegung allein durch die Eigenschaften (n_{OFZ} , Φ_0) der Metall-Halbleiter-Grenzfläche bestimmt (Bardeen-Limit). Da im Bardeen-Limit das Fermi-Niveau an der Halbleiter-Grenzfläche unabhängig von der Dotierung genau durch Φ_0 geht, spricht man auch von vollständigem *Fermi level pinning*.

Der häufige Fall, dass Φ_0 in die Mitte des Bandgaps fällt, ist in Abbildung 2.2(b) und (c) für p- und n-Typ-Halbleiter und für eine hohe Oberflächenzustandsdichte gezeigt. Man erkennt, dass für beide Dotiertypen eine Majoritätsträgerverarmung im Halbleiter eintritt. Außerdem ist erkennbar, dass die Barrierenhöhe dem Abstand zur Leitungs- bzw. Valenzbandkante entspricht.

Si im Kontakt mit Metallen zeigt ein nahezu vollständiges *Fermi level pinning*. Messungen der Barrierenhöhen von geätzten oder oxidierten Si-Oberflächen im Kontakt mit Ag ergeben Barrierenhöhen von 0.56 eV (n-Typ-Si) und 0.54 eV (p-Typ-Si) sowie für Au 0.81 eV (n-Typ-Si) und 0.34 eV (p-Typ-Si). Bei anderen Metallen ist das Verhalten ähnlich [36–38]. *Fermi level pinning* führt stets zur Ausbildung einer Verarmungszone und dazu, dass Metall-Si-Kontakte unabhängig vom Dotiertyp gleichrichtende Barrieren aufbauen.

Die Diffusion der Majoritätsträger vom Halbleiter ins Metall lässt geladene Rumpfe der Dotieratome zurück. Diese von Majoritätsladungsträgern verarmte Zone im Halbleiter bezeichnet man als Raumladungszone (RLZ). Die Verarmung der Majoritätsladungsträger entspricht im Banddiagramm einem größeren Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante in der Nähe der Grenzfläche. Über die RLZ fällt aufgrund der höheren Permittivität im Halbleiter ϵ_{HL} und der deutlich geringeren Ladungsträgerdichte nahezu die gesamte Potentialdifferenz des Kontaktes ab.

Unter der Annahme einer kastenförmigen Verteilung der ionisierten Dotieratom-Rumpfe in der RLZ (*depletion region approximation*) folgt aus der Poisson-Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho_{\text{RL}}(x)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad \text{mit } 0 < x < \infty \quad (2.1)$$

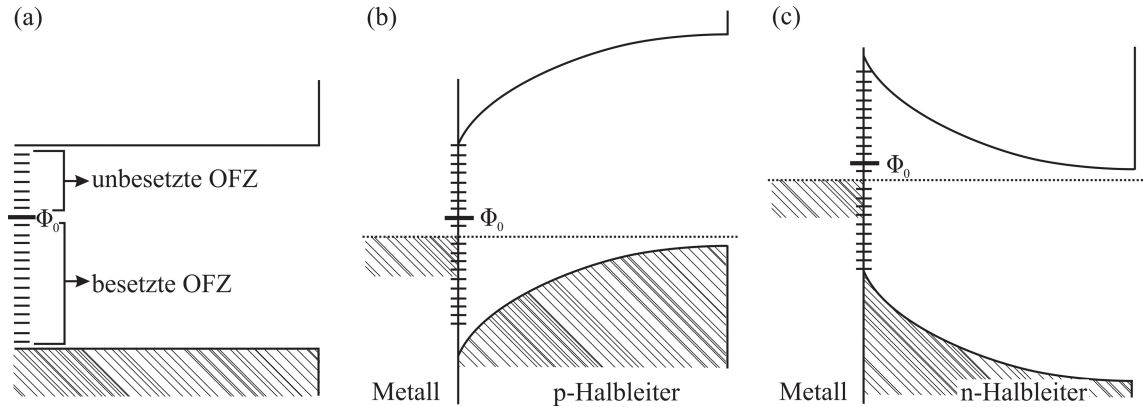


Abbildung 2.2: Metall-Halbleiter-Kontakt mit Oberflächenzuständen (OFZ). (a) Betrachtet man nur die Oberfläche, sind die OFZ nur bis zu einem neutralen Niveau Φ_0 gefüllt. Für hohe OFZ-Dichten nähert sich Φ_0 an das Bulk-Fermi-Niveau an und verursacht eine Bandverbiegung, im Grenzfall sind sie gleich (*Fermi level pinning*). (b) und (c) zeigen die Situation mit unvollständigem *Fermi level pinning* für p-Typ- und n-Typ-Halbleiter.

eine Breite w_{RLZ} der RLZ von:

$$w_{\text{RLZ}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(U_B - U)}{eN_{\text{D/A}}}}. \quad (2.2)$$

Darin ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die Permittivitätszahl des Materiales (für Si: $\epsilon_{\text{Si}} = 11.9$), $\rho_{\text{RL}}(x)$ die Raumladungsdichte, e die Elementarladung, $N_{\text{D/A}}$ die Dotierkonzentration, U_B die Barrierenhöhe und U die angelegte Spannung in Durchlassrichtung (Metall positiv für n-Typ-Halbleiter, Metall negativ für p-Typ-Halbleiter). Ohne äußere angelegte Spannung und für eine typische Barrierenhöhe von 0.5 eV ist die RLZ für eine Dotierung von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $w_{\text{RLZ}} = 400 \text{ nm}$ und für eine Dotierung von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $w_{\text{RLZ}} = 4 \text{ nm}$ breit. Diese beiden Dotierungen werden als typisch schwach- und hochdotierte Proben im Verlauf dieser Arbeit verwendet.

Über die Breite der RLZ fällt die gesamte Potentialdifferenz ab. Die Potentialbarriere ist umso schmaler, je größer die Dotierung $N_{\text{D/A}}$ ist. Für schmale RLZ können die Ladungsträger die Barriere durchtunneln und man findet, dass bei Dotierungen über 10^{18} cm^{-3} die gleichrichtende Eigenschaft des Kontaktes verschwindet. Bei niedrigen Dotierungen hingegen dominiert die thermische Anregung über die Barriere (thermionische Emission).

2.3 Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt

Bringt man Elektrolyt und Halbleiter in Kontakt, bildet sich, ähnlich wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt, im Halbleiter eine RLZ aus. Die festen Ladungen im Halbleiter werden durch bewegliche Ionen entgegengesetzter Ladung elektrolytseitig kompensiert. Es entsteht eine dünne elektrochemische Doppelschicht, die die Kinetik der Ätzreaktion bestimmt. Die Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft die Struktur der entstandenen Doppelschicht beim Eintauchen einer p-dotierten Halbleiterelektrode in einen Elektrolyten.

Ein einfaches Modell der Doppelschicht wurde 1879 von Helmholtz eingeführt [39]. Hierbei ist die Halbleiteroberfläche dicht mit Ionen besetzt, die durch Gegenionen aus der Elektrolytlösung derart kompensiert werden, dass eine unbewegliche Gegenionenschicht

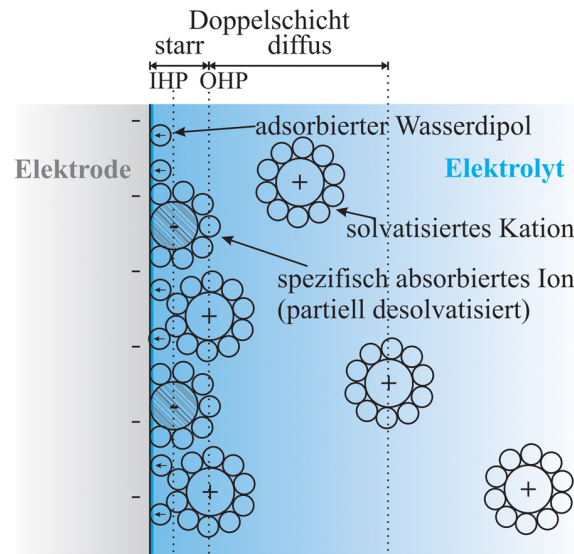
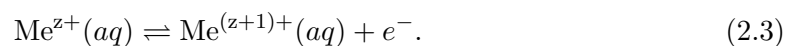


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Struktur der elektrischen Doppelschichten im Fall der spezifischen Adsorption von Anionen an einer p-Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche, die sich aus einer inneren Helmholtz-Schicht (IHP: Ebene der Ladungsschwerpunkte von partiell desolvatisierten Ionen), einer äußeren Helmholtz-Schicht (OHP: Ebene solvatisierter Gegenionen, die direkt an der Oberfläche lokalisiert sind) und einer Gouy-Chapman-Schicht zusammensetzt.

entsteht. Diese starre Schicht wird auch als Helmholtz'sche Doppelschicht bezeichnet. Allerdings gibt es in der Realität keine starre Ionenschicht. Vielmehr sind die Ionen aufgrund ständiger thermischer Bewegung statistisch verteilt und es liegt eher eine diffuse Doppelschicht (Gouy-Chapman-Theorie) vor [40, 41]. Dabei werden die Ionen als punktförmig angenommen, so dass sich ihre Ladungsschwerpunkte der Oberfläche dicht nähern können. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung von Ionen ist auch diese Theorie nur eine Näherung. Das Stern'sche Modell [42] schließlich vereint das Modell der starren Helmholtz-Schicht und der Gouy-Chapman-Schicht und ist das gegenwärtig anerkannte Modell. In diesem Modell schließt sich an der Grenzfläche zuerst die Helmholtz-Schicht an. Die Weite dieser Schicht beträgt nur wenige Ångström, da die frei beweglichen Ionen sehr nah an die Oberfläche diffundieren können. An die Helmholtz-Schicht grenzt die Gouy-Chapman-Schicht an. Bei stark verdünnten Elektrolyten ist diese bis zu 10 nm ausgedehnt. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration nimmt die Weite der Gouy-Chapman-Schicht ab und kann vernachlässigt werden.

Der Kontakt des Elektrolyten zum Halbleiter verhält sich dem im vorherigen Abschnitt diskutierten Metall-Halbleiter-Kontakt sehr ähnlich. Dabei übernehmen die Ionen im Elektrolyten die Rolle der Elektronen im Metall. Die Ionen liegen jeweils als Redoxpaar vor und können unter Elektronenübergang ineinander übergehen. Dieses Redoxpaar besteht aus zwei Ionen gleicher Spezies, die unterschiedlich geladen sind und durch Reduktion und Oxidation ineinander umgewandelt werden können:



Nach der Theorie von Gerischer [43–45] kann man sich in Analogie zum Metall das Redoxpaar als einen besetzten oder unbesetzten Zustand im Festkörper vorstellen. In dieser Betrachtung wird das Ion $\text{Me}^{z+}(\text{aq})$ als ein mit einem Elektron besetzter Zustand und

$\text{Me}^{(z+1)+}(aq)$ als der entsprechende unbesetzte Zustand interpretiert. Ein wichtiges Beispiel eines Redoxpaares ist für diese Arbeit das Redoxpaar Ag^+/Ag .

Folgt man dieser Vorstellung, kann man auch für das Redoxpaar analog zum Metall oder Halbleiter ein Fermi-Niveau definieren. Das Fermi-Niveau ist dann dem elektrochemischen Potential des Redoxpaares E_{RS} (hier angegeben in Elektronenvolt statt, wie in der Chemie üblich, in Volt) gleichzusetzen:

$$E_{\text{F}} = E_{\text{RS}}. \quad (2.4)$$

Im Gleichgewicht sind die Fermi-Niveaus über den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt konstant und gleich. Die Lage des Fermi-Niveaus folgt dann aus der Nernst-Gleichung (hier: allgemeine Gleichung für eine Halbzellen-Reaktion) [46]:

$$E_{\text{RS}} = E_{\text{RS}}^0 + \frac{k_{\text{B}}T}{z} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right), \quad (2.5)$$

in der $[\text{Ox}]$ und $[\text{Red}]$ die Konzentrationen der oxidierten und der reduzierten Spezies und z die Anzahl der übertragenen Ladungen (für Ag beträgt $z = 1$) sind. E_{RS}^0 ist das Standardredoxpotential des Redoxsystems (Elektrolyt) gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode bei gleicher Konzentration von reduzierter und oxidierte Spezies. Im Unterschied zu Metallen kann in einem Elektrolyten die Lage des Fermi-Niveaus leicht verändert werden, indem die relative Konzentration der Ionen verändert wird. Ein weiterer Unterschied folgt daraus, dass die Ionen in Lösung von einer Hülle aus (polaren) Wassermolekülen umgeben sind (siehe Abbildung 2.3), die thermisch fluktuieren; es ergibt sich eine gewisse Unschärfe der Energieniveaus.

Für das anodische und metallinduzierte Ätzen ist es eine wichtige Frage, ob und wie gut Ladungsträger über die Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche fließen können. Diese Ladungstransporteigenschaften hängen von der effektiven Austrittsarbeit des Elektrolyten, Φ_{e} , ab (in Analogie zur Austrittsarbeit beim Metall-Halbleiter-Kontakt). Wenn die Austrittsarbeit der Referenzelektrode bekannt ist, dann kann die Austrittsarbeit des Elektrolyten mit Hilfe des Redoxpotentials berechnet werden [47]:

$$\Phi_{\text{e}} = \phi_{\text{ref}} - E_{\text{RS}}. \quad (2.6)$$

Der Kontakttyp (gleichrichtender oder Ohm'scher Kontakt), der an einer perfekten Grenzfläche ausgebildet wird, ist wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt abhängig vom Unterschied der Austrittsarbeiten des Halbleiters und des Elektrolyten. Für alle Redoxpaare, die für das metallinduzierte Ätzen von Si interessant sind (siehe [34]), ist die effektive Austrittsarbeit des Elektrolyten größer als die Austrittsarbeit von Si. Damit sind auch für den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt nur die beiden für den Metall-Halbleiter-Kontakt diskutierten Fälle (a) und (c) (siehe Abbildung 2.1, das Redoxpaar übernimmt die Rolle des Metalls) möglich: Ein gleichrichtender Schottky-Kontakt beim Kontakt von n-leitendem Si sowie ein Ohm'scher Kontakt für p-leitendes Si mit dem Elektrolyten.

Wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt sind jedoch auch beim Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt Oberflächenzustände des Si nicht vernachlässigbar. Die Gründe für ihr Auftreten: Bruch der Kristallsymmetrie, Relaxationen in der Kristallstruktur nahe der Oberfläche und Kontaminationen (durch den Elektrolyten), sind auch hier gegeben. Messungen der Barrierenhöhe liefern für n-Typ-Si und p-Typ-Si Werte um 0.5 eV, wie sie auch bei Metall-Si-Kontakten beobachtet werden. Die Messungen sind jedoch teilweise widersprüchlich und streuen, insbesondere für p-Typ-Si, stark. Eine entsprechende Literaturübersicht wird in [48] gegeben. Daher tritt *Fermi level pinning* für den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt ebenso wie

für Metall-Halbleiter-Kontakte auf, d. h., es werden Schottky-Kontakte zum Elektrolyten ausgebildet.

Für eine gegebene Barrierenhöhe U_B ist die Breite der RLZ im Halbleiter beim Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt in Abhängigkeit der Dotierkonzentration wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt durch die Gleichung (2.2) gegeben. Der Potentialabfall im Elektrolyten ist im Vergleich zu dem im Halbleiter klein, da bewegliche Ionen sehr nah an die Oberfläche diffundieren können (Helmholtz'sche Doppelschicht). Auch in dieser Hinsicht verhält sich der Elektrolyt wie ein Metall, das im Kontakt mit einem Halbleiter ist und dessen freie Elektronen sehr nah an die Grenzfläche diffundieren.

Wie auch beim Metall-Halbleiter-Übergang sind zwei Ladungstransportmechanismen über den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt möglich: thermionische Emission über die Schottky-Barriere oder Tunneln durch die Barriere.

Bei sehr schmaler RLZ (hohe Dotierkonzentrationen $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ist wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt ein Tunneln durch die Barriere möglich. Falls die Barriere jedoch breit ist (geringe Dotierung), ist der Ladungsaustausch über den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt ohne äußere Spannung stark eingeschränkt.

2.4 Anodisches Ätzen von Silizium

Anodisches (oder elektrochemisches) Ätzen ist eine Möglichkeit zur Herstellung von porösem Si. Im Zusammenhang dieser Arbeit ist das anodische Ätzen wichtig, weil es bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit den Vorgängen beim Herstellen von Nanodrähten mittels metallinduzierten Ätzens zeigt.

Erste Untersuchungen zu porösem Si gehen auf das Jahr 1956 zurück, als Uhlir während des Elektropolierens mattbraune Schichten auf anodisiertem Si beobachtete [49]. Diese mattbraunen Schichten treten jedoch nur unterhalb einer kritischen Stromdichte J_{PS} auf, wie Turner 1958 feststellte [50]. Oberhalb dieser Stromdichte findet ein Elektropolieren der Si-Oberfläche statt. Erst 1971 zeigten Watanabe und Sakai, dass es sich bei der braunen Schicht um poröses Si-Material handelt [51]. In den folgenden Jahren wurde die Abhängigkeit der Eigenschaft des porösen Si von der Prozessführung während der Herstellung untersucht. Diese Ergebnisse sind in einem Übersichtsartikel von Föll et al. zusammenfassend dargestellt [52]. Besonders wichtige Beiträge für das Verständnis dieser Arbeit sind die Erklärung der Bildung von porösem Si durch einen Quantum-Confinement-Effekt nach dem Modell von Lehmann und Gösele aus dem Jahre 1991 [53] und die zusammenfassende Darstellung der von Bulk-Si bemerkenswert abweichenden Lumineszenzeigenschaften von porösem Si durch Cullis und Canham et al. [54].

2.4.1 Herstellung von porösem Silizium und erzeugbare Morphologien

Poröses Si kann sowohl durch anodisches Ätzen von Si in Flußsäure (HF) oder anderen HF-haltigen Elektrolyten als auch rein chemisch (ohne Anlegen einer Spannung) hergestellt werden. Zum tiefergehenden Verständnis des metallinduzierten Ätzens in dieser Arbeit sind Analogien zum vergleichsweise gut verstandenen anodischen Ätzen hilfreich, so dass im Folgenden die bekannten Eigenschaften dieser Herstellungsmethode dargestellt werden.

Zuerst soll allerdings kurz auf die rein chemische Herstellung (*stain etching*), aufgrund ihrer prinzipiellen Ähnlichkeit zum metallinduzierten Ätzen, eingegangen werden. Hierbei wird ein Si-Substrat in einer HF-basierten Lösung geätzt, die z. B. Salpetersäure (HNO_3)

als Oxidationsmittel enthält [55]. Durch die Reduktion des Oxidationsmittels werden elektronische Löcher erzeugt, die zur Oxidation von Si zu SiO_2 oder zu $[\text{SiF}_6]^{2-}$ notwendig sind. $[\text{SiF}_6]^{2-}$ geht direkt in Lösung und SiO_2 wird in HF gelöst. Es entsteht ein sogenannter *stain film*, der unter Verwendung eines Metallkatalysators, z. B. Ag und Au typischerweise mesoporös (Porengröße zwischen 2 und 50 nm) und ohne Katalysator mikroporös (Porengröße < 2 nm) ausgebildet wird. Die chemischen Vorgänge beim *stain etching* sind allerdings weitgehend ungeklärt [56].

Die anodische Herstellung von porösem Si erfolgt mit einer planaren Anordnung nach Abbildung 2.4. Dazu wird ein Si-Wafer in einer Doppelzelle mit einem HF-basierten Elektrolyten eingebracht. Der Wafer trennt die Ätzzelle in zwei Hälften, an deren Enden jeweils eine Elektrode (Kathode und Anode) angebracht ist. Damit erfolgt der Stromfluss beim Anlegen einer Spannung ausschließlich über den Wafer und das Si wird an der zur Kathode gerichteten Seite des Wafers aufgelöst. Die Strukturgröße des porösen Si kann in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und -art, der Dotierung, der Stromdichte und Beleuchtung während des anodischen Ätzens im Bereich von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern variiert werden. Die kristalline Struktur des Si bleibt aber in allen Fällen innerhalb des zurückbleibenden Si-Gerüsts erhalten.

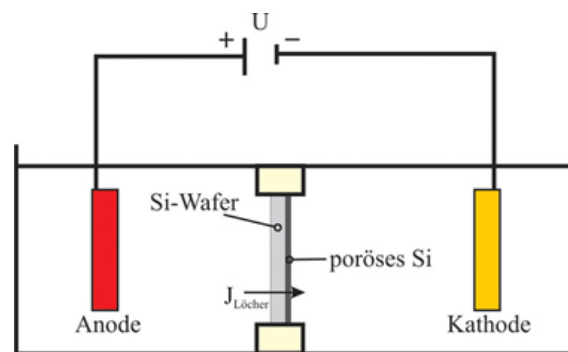


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau zur Erzeugung von porösem Si durch anodisches Ätzen: Ein Si-Wafer wird so in einer Ätzzelle eingespannt, dass er diese in zwei Hälften teilt. Durch den Elektrolyten HF ist der Wafer mit den beiden Elektroden (Kathode und Anode) elektrisch kontaktiert. $J_{\text{Löcher}}$ ist der Löcherstrom durch den Si-Wafer (Löcher kommen von der Rückseite des Wafers). Die Bildung des porösen Si erfolgt nach dem Anlegen einer Gleichspannung U an der zur Kathode ausgerichteten Seite des Wafers (dunkelgrau).

Die Morphologie des entstandenen porösen Si wird durch folgende Parameter beschrieben [56]:

- Die **Porosität** ist das Verhältnis des Volumens der Poren zum Gesamtvolumen der porösen Schicht.
- Der **Porendurchmesser** ist der mittlere Durchmesser der Poren in Wachstumsrichtung.
- Die **spezifische Oberfläche** ist die innere Porenoberfläche pro Volumeneinheit.
- Die **Orientierung** der Poren ist die Porenausrichtung angegeben relativ zur Substratoberfläche.

Zur groben Klassifizierung der Morphologie des porösen Si wird der Porendurchmesser

verwendet [52]. Es wird unterschieden in: (i) makroporöses, (ii) mesoporöses und (iii) mikroporöses Si.

- **Makroporöses Si** hat typische Porendimensionen von 50 nm bis zu einigen Mikrometern. Es entsteht bei der Anodisierung von schwach n-dotiertem Si mit Dotierkonzentrationen im Bereich von $(10^{15} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ [57] unter zusätzlicher Beleuchtung der Substratrückseite. Es konnte auch die Bildung von Makroporen in p-dotiertem Si nachgewiesen werden [58].
- **Mesoporöses Si** hat typische Porendimensionen zwischen 2 und 50 nm. Dieses geht auf die Anodisierung von hoch p- und n-dotiertem Si mit einer Dotierkonzentration von $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zurück [59, 60].
- **Mikroporöses Si** hat typische Porendimensionen $< 2 \text{ nm}$. Dieses geht auf die Anodisierung von Si-Substraten mit Dotierkonzentrationen im Bereich von $(10^{16} - 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ zurück [59, 60]. Diese Mikroporen bilden ein isotropes Strukturnetzwerk aus.

Mit Hilfe dieser Klassifizierung soll im Folgenden auch die Morphologie des porösen Si, das im Rahmen dieser Arbeit während des metallinduzierten Ätzens beobachtet wurde (siehe Kapitel 4), beschrieben werden.

2.4.2 Der Auflösungsprozess von Silizium beim anodischen Ätzen

Im Allgemeinen ist Si in HF solange inert, bis eine Spannung angelegt und dadurch ein elektrischer Stromfluss erzeugt wird. Dabei kann die Si-Auflösung entweder durch eine divalente oder eine tetravalente Oxidationsreaktion [56] erfolgen. Bei der divalenten Auflösungsreaktion fließen zwei und bei einer tetravalenten vier Elementarladungen pro gelöstem Si-Atom durch die elektrochemische Zelle. Betrachtet man die Kennlinie der elektrochemischen Zelle, lassen sich in Abhängigkeit von angelegter Spannung und Stromdichte drei Ätzregime unterscheiden. Bei Stromdichten oberhalb einer kritischen Stromdichte J_{PS} (Regime III: Elektropolieren) erfolgt die Ätzreaktion tetravalent. Bei geringeren Stromdichten beginnt der Übergang (Regime II: Elektropolieren und Bildung von porösem Si konkurrieren) zu einer rein divalenten Auflösungsreaktion (Regime I: reine Bildung von porösem Si) [60]. Als Beispiel ist eine typische Kennlinie in Abbildung 2.5 mit den jeweiligen Teilbereichen gezeigt.

Die divalente Auflösung von Silizium

Die divalente Auflösung ist die Ursache für die Bildung von porösem Si und findet bei niedrigem anodischen Potential statt. Vor dem Ätzen ist die Si-Oberfläche mit einer monoatomaren Lage aus Wasserstoff terminiert und damit durch stabile Si-H-Bindungen gekennzeichnet. Damit ist die Si-Elektrode in einem fluorhaltigen, sauren Elektrolyten vorerst resistent gegenüber dem Angriff der Fluoridionen. Nach dem Modell von Lehmann [56] erleichtern durch eine angelegte Spannung an die Oberfläche gedrückte Löcher das Aufbrechen der Si-H-Bindungen durch die F^- -Ionen in der Lösung. Kleine Oberflächenrauigkeiten werden verstärkt geätzt, da die Löcher aufgrund von Feldverstärkung bevorzugt dorthin transportiert werden. Dieser selbstverstärkende Effekt führt schließlich zum Porenwachstum.

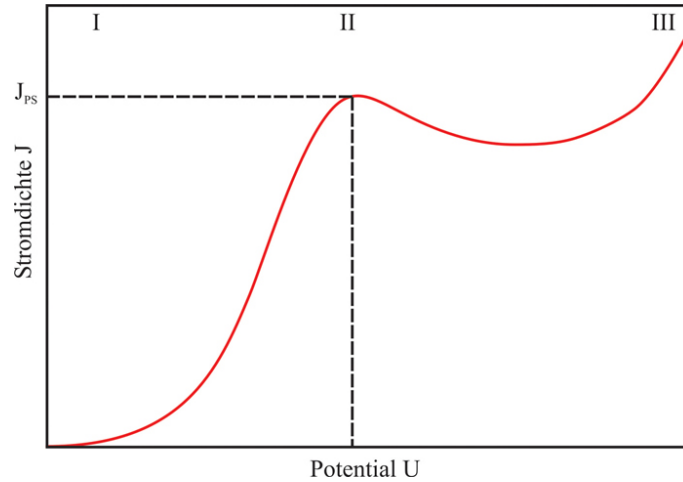
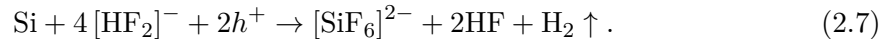


Abbildung 2.5: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie von Si während der Anodisierung. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie kann in drei Regime: (I) Bildung von porösem Si, (II) Übergangsbereich zwischen porösem Si und Elektropolieren und (III) reines Elektropolieren unterschieden werden, [nach [60]].

Die Auflösungsreaktion wird nach Lehmann [56] durch folgende Summenformel beschrieben:



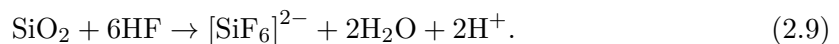
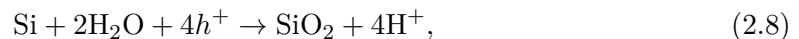
Experimentell ist die divalente Auflösungsreaktion charakterisiert durch die Entstehung von molekularem Wasserstoff.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass der Ladungstransport in verschiedenen Medien durch Löcher und Elektronen erfolgt. Auch die Reaktionsgleichung (2.7) lässt sich mit zwei Elektronen auf der rechten Seite ausdrücken. Die vollständig äquivalente Beschreibung mit Hilfe von Elektronen anstatt Löchern ist im Falle der Auflösungsprozesse beim Ätzen von Si umständlicher. Daher werden im Folgenden die Ladungstransportprozesse nur mit Hilfe von Löchern beschrieben.

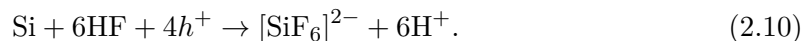
Die tetravalente Auflösung von Silizium

Für das Elektropolieren bei hohen Stromdichten (Bereich (III) in der Strom-Spannungs-Kennlinie der Abbildung 2.5) werden in der Literatur zwei verschiedene tetravalente Oxidationsreaktionen vorgeschlagen [56].

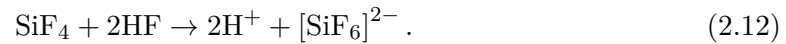
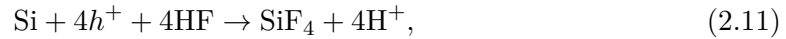
Wie auch bei der divalenten wird bei der tetravalenten Auflösung die Oxidationszahl des Si ebenfalls von ± 0 auf $+IV$ erhöht. Eine Möglichkeit dafür ist die Oxidation zu SiO_2 . Dieses wird anschließend durch HF aufgelöst:



Die entsprechende Summengleichung ist:



Eine andere Möglichkeit der Si-Auflösung ist die Bildung von Siliziumtetrafluorid, das im Elektrolyten zu Siliziumhexafluoridionen [56, 61, 62] umgewandelt wird:



Die tetravalente Auflösung erzeugt glatte Si-Oberflächen. Deshalb wird dieser Mechanismus auch als Elektropolieren und der Bereich oberhalb von J_{PS} als Elektropoliturbereich bezeichnet. Prinzipiell lassen sich Halbleiter aller Dotierkonzentrationen elektropolieren, wenn die von der HF-Konzentration abhängige kritische Stromdichte überschritten wird [60].

Bestimmung der Stromdichte Aufgrund ihrer Bedeutung für den Ätzprozess ist es hilfreich, die Stromdichte $J = I/A$ (I : Stromstärke, A : strukturierte Probenfläche) während des anodischen Ätzens durch die Ätzrate auszudrücken. Dafür ersetzt man die Gesamtladung mit Hilfe des 2. Faradayschen Gesetzes der Elektrolyse:

$$q = It = Fnz, \quad (2.13)$$

wobei n die Stoffmenge in mol, z die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen (für Si gilt für die divalente Reaktion: $z = 2$ und für die tetravalente Reaktion: $z = 4$) und $F = 9.64853 \cdot 10^4 \text{ A s mol}^{-1}$ die Faraday-Konstante bezeichnen. Die abgetragene Stoffmenge n lässt sich durch die abgetragene Gesamtmasse $m = \rho dA$ und die molare Masse M ausdrücken:

$$n = \frac{\rho dA}{M}. \quad (2.14)$$

Aus der Definition der Ätzrate r , definiert als Ätzabtrag d pro Zeit t , folgt schließlich für die Stromdichte²:

$$J = \frac{Fz\rho r}{M}. \quad (2.15)$$

Bei bekannter Ätztiefe und Ätzzeit ist es demnach möglich, auf die Stromdichte während des Ätzprozesses zu schließen, um anhand der Kennlinie in Abbildung 2.5 zu entscheiden, ob eine di- oder tetravalente Auflösungsreaktion stattgefunden hat.

2.4.3 Modelle für die Bildung von porösem Silizium

Bis heute sind die Elektrochemie und der zugrundeliegende Mechanismus der Porenbildung im Si während des anodischen Ätzens nicht endgültig geklärt. Die für diese Arbeit wichtigen Modelle zur Porenbildung sind: (i) das Modell nach Beale et al. [59, 63] und (ii) dessen Erweiterung um einen Quantum-Confinement-Effekt durch Lehmann und Gösele [53]. Zur Beschreibung der zeitabhängigen Phänomene beim anodischen Ätzen haben sich stochastische Ansätze auf Grundlage dieser Modelle bewährt, zum sogenannten Current-Burst-Modell siehe z. B. Carstensen et al. [64]. Da das Zeitverhalten des Ladungstransportes beim metallinduzierten Ätzen nicht beobachtet werden konnte, wird dieses Modell hier nicht weiter erläutert.

Das erste Modell zur Beschreibung des Auflösungsmechanismus führte Beale 1985 ein [59, 63]. Das **Beale-Modell** basiert auf zwei Annahmen: (i) Die große Oberflächendichte der Si-Oberfläche in einem porösem Film führt zum Pinning der Fermi-Energie

²unter Annahme einer 100%igen Stromausbeute

in der Mitte der Bandlücke und (ii) das Material wird nur dort aufgelöst, wo ein anodischer Strom fließen kann. Sowohl für p- als auch für n-dotiertes Material bildet sich eine RLZ an der Oberfläche des anfangs noch ebenen Si-Substrates aus. Diese RLZ ist eine Barriere für den anodischen Stromfluss und verhindert daher die Oxidation und Auflösung des Si. Aufgrund von zufälligen Inhomogenitäten des Si-Materials oder der Probenoberfläche gibt es Stellen mit verringerter Weite oder Höhe der Potentialbarriere, an denen die anodische Reaktion beginnt. Sobald kleine Vertiefungen in der Oberfläche an diesen Stellen initiiert werden, findet dort Feldverstärkung statt, die zu wiederum steigenden anodischen Strömen und damit zum Wachstum der Vertiefungen führt. Es entstehen Poren im Si-Substrat. Das Modell sagt weiterhin voraus, dass der Ätzmechanismus zum Erliegen kommt, falls das stehenbleibende, einkristalline Material nur noch aus RLZ besteht, d. h. die Porenwände eine Dicke von zwei RLZ-Weiten haben. Die Breite der RLZ ist eine Funktion der Dotierkonzentration, so dass das Modell auch Vorhersagen über die Strukturgröße in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration macht, siehe Gleichung (2.2). Die Breite der RLZ ist an der Porenspitze am geringsten, so dass dort ein Porenwachstum bevorzugt abläuft.

Den Wechsel der Morphologie von meso- zu makroporösem Si bringen Beale et al. mit dem dominierenden Ladungstransportmechanismus über die Barriere in Verbindung. Bei niedrigen Dotierungen ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) erfolgt der Ladungstransport durch thermionische Anregung über die Barriere, bei hohen Dotierungen wird die RLZ schmal, und ein Tunneln durch die Barriere wird zum dominierenden Ladungstransportmechanismus [63].

Eine Schwierigkeit des Beale-Modells taucht bei (nichtentartet dotiertem) p-Typ-Si-Substrat auf. Dort polt die anodische Spannung den gleichrichtenden Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt in Durchlassrichtung. Übliche Anodenspannungen sind deutlich höher als die Barrierenhöhe (etwa 0.5 eV, siehe Abschnitt 2.3), so dass die RLZ sehr schmal wird. Aus dem Beale-Modell würde daraus eine geringe Porenwanddicke folgen, die jedoch experimentell nicht beobachtet wird.

Canham [65], Lehmann und Gösele [53] sowie Föll [66] schlagen zur Auflösung dieses Widerspruches einen Quantum-Confinement-Effekt vor. Die Porenwände verhalten sich wie sehr dünne Si-Nanodrähte, deren Durchmesser der Porenwanddicke entspricht. Diese sogenannten Quanten-Drähte zeigen eine Erhöhung der effektiven Bandlücke. Die im Vergleich zum Bulk-Si vergrößerte Bandlücke stellt eine Barriere für den Löcherstrom aus dem Bulk-Si zu den Porenwänden dar, d. h., diese sind unabhängig vom Dotiertyp gegenüber der Ätzlösung passiviert. Die Vergrößerung der Bandlücke ist insbesondere in Photolumineszenz-Messungen durch eine Blauverschiebung des Band-zu-Band-Überganges sichtbar [65].

2.5 Metallinduziertes Ätzen von Silizium

Erste gezielte Untersuchungen bezüglich des metallinduzierten Ätzens von Si führten Li und Bohn durch [67]. Bei ihren Experimenten entdeckten sie, dass dünne Metallfilme (Schichtdicke $< 10 \text{ nm}$) oder nanometerskalige Metallpartikel, beispielsweise aus Au, Pt oder einer Au/Pd-Legierung, auf eine (100) Si-Oberfläche gesputtert, eine katalytische Wirkung auf das Ätzen von Si besitzen. Durch das Ätzen der metallbeschichteten Si-Substrate in einer Lösung aus HF/H₂O₂/C₂H₅OH bildet sich innerhalb von wenigen Sekunden poröses Si mit Morphologien, die vergleichbar mit denen von anodisch geätzten porösem Si von hochdotierten Si-Substraten [68] sind. Weiterhin zeigten sie, dass die Morphologie und damit die Photolumineszenzeigenschaften des produzierten porösen Si durch das Metall,

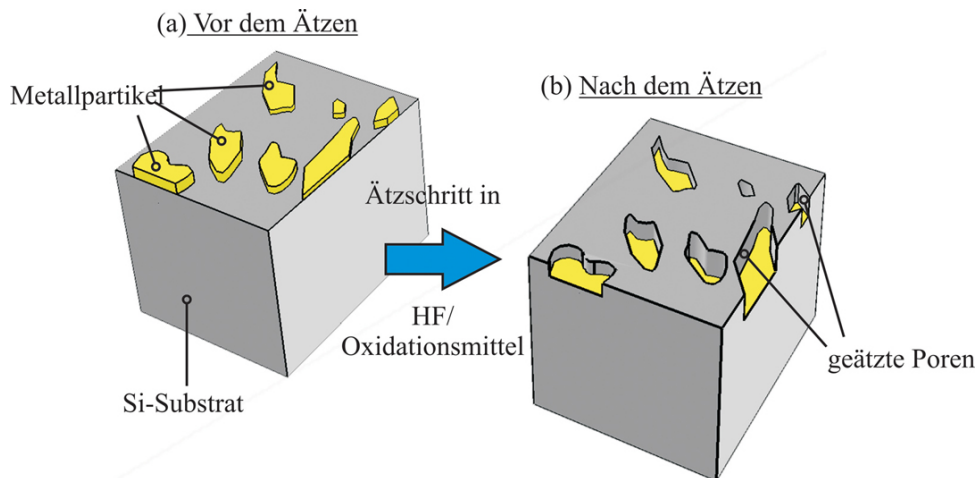


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer typischen metallunterstützten Nassätzprozedur: (a) Vor dem Ätzen wird das Si-Substrat mit Metallpartikeln oder -filmen beschichtet und (b) in ein Ätzbad, bestehend aus einer HF-basierenden Lösung, geätzt. An den Stellen, an denen das Metall direkten Kontakt zum Substrat hat, wird das Si darunter schneller aufgelöst als an Metall-unbedeckten Stellen, so dass Poren im Si entstehen. Die Metallpartikel sinken in diese Poren.

den Dotiertyp und durch das Dotierniveau des ausgehenden Si-Substrates variiert werden können [67]. Mit diesen Erkenntnissen legten sie den Grundstein für die heutige kontrollierte Nanostrukturierung von Si-Substraten auf der Basis des metallinduzierten nasschemischen Ätzens, wie sie im nachfolgenden Kapitel 3 vorgestellt wird.

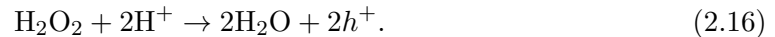
Eine typische metallinduzierte Ätzprozedur ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Hierbei wird ein Si-Substrat teilweise mit einem Metall beschichtet, siehe Abbildung 2.6(a). Die am häufigsten zur Anwendung kommenden Katalysatoren sind Metalle wie Ag, Au, Pt und Pd. Für das Aufbringen des Katalysators auf ein Si-Substrat stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Hierbei sind die thermische Bedampfung [26, 69–71], das Sputtern [31, 67, 72, 73], die Elektronenstrahlverdampfung [29], die stromlose Abscheidung [34, 74], die galvanische Abscheidung [75], die fokussierte Ionenstrahlunterstützte (FIB) Abscheidung [76] oder das Spincoating von Metallpartikeln [77] zu nennen. Anschließend werden die mit Metallpartikeln beschichteten Si-Substrate in einer Ätzlösung, bestehend aus HF und einem Oxidationsmittel wie H_2O_2 , HNO_3 oder AgNO_3 , geätzt. Das Si unterhalb des Metalls wird sehr viel schneller aufgelöst als das Si, welches nicht mit einem Metallfilm bedeckt ist. Dadurch bilden sich tiefe Poren aus, wobei die Metallpartikel in diese Poren sinken und an den Porenböden liegen bleiben, siehe Abbildung 2.6(b) [78, 79]. Oft wurde zusätzlich eine kleinporige Struktur ähnlich dem beim anodischen Ätzen erzeugten mesoporösen Si an den Seitenwänden der Poren gefunden.

Die Frage, wie dieser hier phänomenologisch beschriebene Ätzprozess auf mikroskopischer Skala abläuft, wird kontrovers in der Literatur diskutiert und gilt bis heute noch als ungeklärt. Dennoch gibt es derzeit einige plausible Vorschläge zu einem möglichen Ablauf des metallinduzierten Ätzprozesses von isolierten Metallpartikeln, die im Folgenden zusammengestellt werden sollen. Eine Zusammenfassung bisheriger wissenschaftlicher Erkenntnisse auf dem Gebiet des metallinduzierten Ätzens wurde in einem eigenen Übersichtsartikel publiziert [25]. An dieser Stelle soll deshalb nur kurz auf die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtigen Aspekte des metallinduzierten Ätzens eingegangen werden.

2.5.1 Der Auflösungsprozess von Silizium beim metallinduzierten Porenätzen

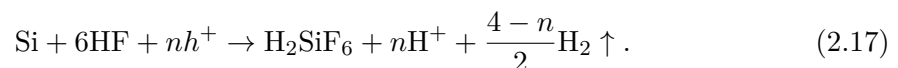
Grundlegende Arbeiten zur Aufklärung des metallinduzierten Ätzprozesses wurden beispielsweise von Peng et al. [34, 35, 80, 81], Chartier et al. [33] und Tsujino et al. [82] publiziert. Die bisherigen Untersuchungen zur Aufklärung des Ätzmechanismus des in Abbildung 2.6 illustrierten Phänomens stützen sich ausschließlich auf Beobachtungen bei Ätzexperimenten mit Metallpartikeln auf Si-Substraten, eingetaucht in eine HF-basierte Ätzlösung. Untersuchungen zum Ätzverhalten von Metallfilmen als Katalysator, die in Kapitel 4 ausführlich diskutiert werden, wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Prinzipiell sind für das Auflösen von Si Löcher notwendig, die hier jedoch nicht wie beim anodischen Ätzen durch eine äußere Spannung zur Ätzfront transportiert werden, sondern durch die Reduktion eines Oxidationsmittels bereitgestellt werden. Die folgenden Betrachtungen werden am Beispiel des starken Oxidationsmittels H_2O_2 diskutiert, das unter Abgabe von zwei Löchern zu H_2O reduziert wird:



Durch diese Löcher kann Si oxidiert und damit geätzt werden. Allerdings ist die Ätzrate von < 10 nm/h sehr gering. Um ein schnelleres Ätzen zu ermöglichen, wird deshalb ein Metall als Katalysator eingesetzt. Hierbei wird das Oxidationsmittel H_2O_2 an der Oberfläche des Metalls reduziert und Löcher in das Si-Substrat, welches direkten Kontakt mit dem Metall hat, injiziert. Das Metall übernimmt dabei die Rolle einer nanometerskaligen Kathode und Si die der Anode, zwischen denen ein lokaler Zellstrom fließt (der für die Auflösung notwendige Löcherstrom) [33–35, 81, 83]. Diese Löcher sind für die Oxidation des Si notwendig. Für die eigentliche Auflösungsreaktion beim metallinduzierten Ätzen wurden in der Literatur im Wesentlichen drei verschiedene Modelle vorgeschlagen, die den vom anodischen Ätzen her bekannten Reaktionen entsprechen: (i) die direkte, divalente Auflösung von Si [33, 80] nach Gleichung (2.7), (ii) die tetravalente Auflösung von Si mit SiO_2 als Zwischenprodukt [7, 33, 34, 74, 84–86] nach Gleichung (2.8) und (iii) die tetravalente Auflösung von Si mit SiF_4 als Zwischenprodukt [67, 77–79, 81, 87–89] nach den Gleichungen (2.11) und (2.12). Welches Modell für den Auflösungsprozess an der Anode zutrifft, ist eine der vielen offenen Fragen zum metallinduzierten Ätzen. Eine wichtige Beobachtung ist, dass beim Ätzen stets molekulares H_2 entsteht [67, 77], was ein Indiz für die divalente Reaktion (i) ist.

Ein häufig als Diskussionsgrundlage verwendetes Modell zur Beschreibung der Prozesse beim metallinduzierten Nassätzen wurde von Chartier et al. aufgestellt [33]. Danach werden die chemischen Summgleichungen für die divalente und tetravalente Reaktion zu einer Gleichung verallgemeinert. In der vorgeschlagenen Summgleichung ist damit die Möglichkeit enthalten, dass die di- und tetravalente Auflösung gleichzeitig abläuft. Zudem taucht auch das Zwischenprodukt (SiO_2 oder SiF_4) nicht mehr in der Summgleichung auf [33]. Die kombinierte Gleichung lautet:



Darin ist n die Anzahl der Löcher pro aufgelöstem Si-Atom und kann Werte von 2 bis 4 annehmen. Bei der divalenten Reaktion ($n = 2$) wird ein H_2 -Molekül pro aufgelöstem Si-Atom gebildet, bei der tetravalenten Reaktion findet keine Gasentwicklung statt. Die Experimente von Chartier et al. zeigten $n \approx 3$, was durch ein gleichzeitiges Abläufen von di- und

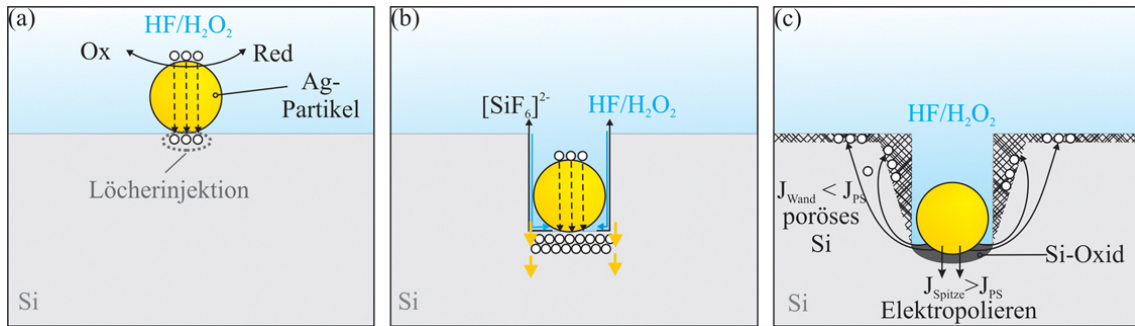
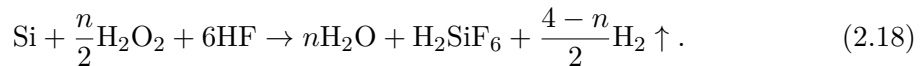


Abbildung 2.7: Schema zur Modellvorstellung des Ätzmechanismus von isolierten Metallpartikeln unter Ausbildung von zylindrischen Poren in einer HF/H₂O₂-Lösung: (a) Reduktion von H₂O₂ an der Metalloberfläche und Löcherinjektion in das Si-Substrat, (b) Oxidation des Si-Substrates, (c) Diffusion der Löcher an nicht mit dem Metall bedeckte Bereiche führt zur Ätzung des Si-Substrates unter Bildung von porösem Si.

tetravalenter Auflösungsreaktion beim metallinduzierten Ätzen mit Katalysatorpartikeln erklärt werden kann.

Wenn man zusätzlich die kathodische Reduktion von H₂O₂ gemäß Gleichung (2.16) einbezieht, kann man folgende verallgemeinerte Gesamtreaktion für den metallinduzierten Ätzprozess angeben [33]:



Damit Si aufgelöst werden kann, ist es nötig, dass am Ort der Auflösung: (i) elektronische Löcher verfügbar sind und (ii) ein direkter Kontakt zum Elektrolyten für den Transport der Reaktanten und Reaktionsprodukte vorhanden ist, siehe Abbildung 2.7(a). Letzteres ist aufgrund der geringen Partikelgröße, siehe Abbildung 2.7(b) möglich. Die Modellvorstellung nach Chartier et al. ist, dass die Löcher durch die H₂O₂-Reduktion an der Metalloberfläche entstehen und durch das Metall³ der Oxidation des Si direkt unter dem Kontakt zur Verfügung gestellt werden, siehe Abbildung 2.7(a). Der genaue Mechanismus des Ladungstransfers zwischen Metall und Halbleiter wird von Chartier et al. offen gelassen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der durch anodisches und metallinduziertes Ätzen erzeugten feinporigen Strukturen kann die H₂O₂-Konzentration beim metallinduzierten Ätzen nach Chartier et al. als Äquivalent zur Stromdichte beim anodischen Ätzen betrachtet werden. Der Grund für diese Äquivalenz ist, dass mit zunehmender H₂O₂-Konzentration die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion steigt, welche die für die Oxidation notwendigen elektronischen Löcher bereitstellt. Deshalb kann auch hier eine kritische Stromdichte J_{PS} für die Redoxreaktion eingeführt werden. Für Stromdichten unterhalb dieses Wertes bildet sich in einer divalenten Reaktion ($n = 2$) poröses Si und oberhalb wird das Si in einer tetravalenten Reaktion ($n = 4$) elektropoliert. Diese Stromdichte ist allerdings im Gegensatz zum anodischen Ätzen experimentell nicht direkt zugänglich.

Der Mechanismus der Porenbildung nach diesem Modell ist in Abbildung 2.7(c) skizziert. Im Chartier-Modell ist die Löcherinjektion in das Si auf die Grenzfläche zwischen Partikel und Si lokalisiert, weil Löcher, die durch die Reduktion von H₂O₂ an der Metalloberfläche entstehen, nur durch das elementare Metall transportiert werden können. Bei hohen

³Der Ladungstransport innerhalb des Metalls kann, abhängig vom Metall, sowohl durch Löcher (z. B. in Al) als auch durch Elektronen (z. B. in Ag) erfolgen.

Löcherstromdichten ($J_{\text{Spitze}} > J_{\text{PS}}$) sollte daher eine reine Elektropolitur direkt unter dem Metallpartikel stattfinden, die zur Ausbildung einer Pore mit dem Partikel am Porenboden führt. Eine von Chartier et al. zwischen Partikel und Porenboden angenommene Oxidschicht führt dazu, dass Löcher aus dem Metall nicht an der tetravalenten Elektropoliturreaktion unterhalb des Metallpartikels teilnehmen, sondern durch das Si zu den Porenwänden diffundieren. An den Porenwänden haben sie aufgrund der viel größeren Oberfläche eine nur geringe Stromdichte ($J_{\text{Wand}} < J_{\text{PS}}$) und reagieren daher unter Bildung von porösem Si divalent. Auf den genauen Mechanismus dieser Löcherdiffusion und der Entstehung der angenommenen Oxidschicht gehen Chartier et al. allerdings nicht ein. Weiterhin stellt sich die Frage, was bei sehr niedrigen lokalen Stromdichten geschieht, wenn auch an der Porenspitze die Stromdichte so gering wird, dass Elektropolieren nicht mehr möglich ist. Diese Frage diskutieren Chartier et al. ebenfalls nicht.

2.5.2 Metallinduziertes Ätzen mit Ag^+ -Ionen als Oxidationsmittel

Ein im Zusammenhang dieser Arbeit besonders wichtiges Oxidationsmittel stellen in Lösung vorliegende Metallionen (z. B. Ag^+ in AgNO_3 -Lösung vorliegend) dar. Diese Oxidationsmittel haben die zusätzliche Eigenschaft, dass sie sich bei der Reduktion der Ionen in einem HF-haltigen Elektrolyten als elementares Metall auf der Si-Oberfläche abscheiden. Damit ist es vor dem Ätzen nicht notwendig, gesondert Metallpartikel aufzubringen. Durch die bei der Abscheidung des Metalls an das Si abgegebenen elektronischen Löcher wird dieses di- oder tetravalent oxidiert und in HF gelöst.

Mit fortschreitender Ätzdauer vergrößern sich die Metallpartikel auf dem Si-Substrat durch Reduktion von weiteren Metallionen aus der Lösung. Die beim Wachstum der Metallpartikel entstehenden elektronischen Löcher werden an das unter den Metallpartikeln angrenzende Si abgegeben und dort bei der Auflösungsreaktion des Si verbraucht. Daher sinken die Metallpartikel einhergehend mit ihrem Wachstum in das Si-Substrat ein. Die kathodische Reaktion in Analogie zu Gleichung (2.16) des Redoxpaares Ag/Ag^+ ist:



Nach den Experimenten von Peng et al. bilden sich zunächst Poren aus. Bei geeigneter Parameterwahl kommt es mit zunehmender Ätzzeit zu ungeordneten Si-Nanodrähten. Zusätzlich bildet sich ein dendritischer Metallfilm auf der Si-Substrat-Oberfläche aus [80], der in Kapitel 4 wichtige Hinweise auf den dort vorherrschenden Ätzprozess gibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Si-Nanodrähte in einer HF/ AgNO_3 -Lösung, bestehend aus 0.054 M AgNO_3 und 13.43 M HF, hergestellt. Die Ätzzeiten variierten von einer Stunde bis zu drei Stunden. Die Abbildungen 2.8(a) und (b) zeigen REM-Aufnahmen dicht stehender Si-Nanodrähte (Ätzdauer: 3 Stunden). Diese weisen ein hohes Aspektverhältnis von ca. 100 und eine einheitliche Länge von 21 μm auf. Durch das Variieren der AgNO_3 - und HF-Konzentration können die Durchmesser der resultierenden Si-Nanodrähte grob eingestellt werden [88].

2.5.3 Richtung der Porenbildung im Si-Substrat

In den ersten Arbeiten zum metallinduzierten Ätzen wurde vermutet, dass dieses immer isotrop wirkt und die Metallpartikel sich stets entlang der senkrechten Richtungen relativ zur Substratoberfläche des Si-Substrates bewegen [74, 80]. Diese Beobachtung konnte

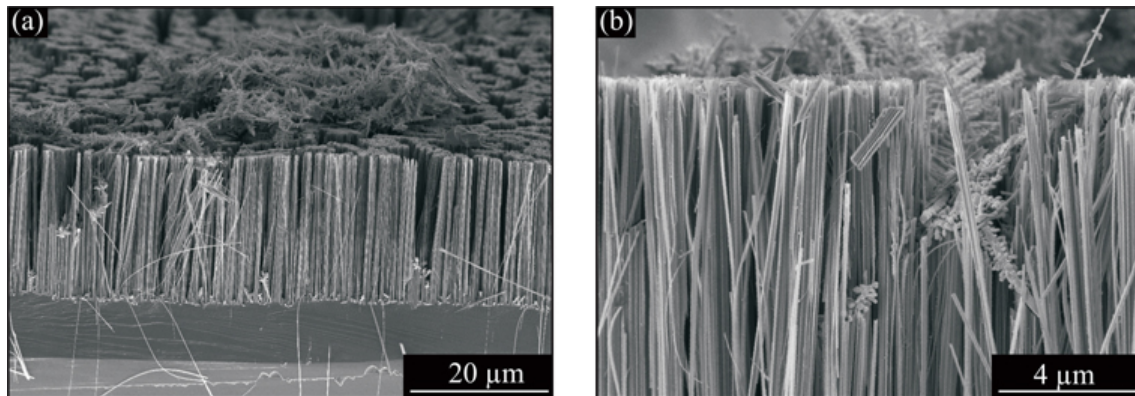


Abbildung 2.8: REM-Aufnahmen von ungeordneten Si-Drahtstrukturen, die mit Hilfe einer HF/AgNO₃-Lösung geätzt wurden: (a) Querschnitts-Aufnahme von Si-Nanodrähten mit Durchmessern im Bereich von 50 nm bis 300 nm und einer einheitlichen Länge von 21 µm, (b) Detail-Aufnahme der Nanodrahtspitzen. Oberhalb der Si-Drähte haben sich Ag-Dendrite abgelagert.

durch spätere Arbeiten nicht bestätigt werden. Vielmehr haben experimentelle Untersuchungen des Ätzens mit Metallpartikelkatalysatoren gezeigt, dass unter gewissen Umständen Poren entstehen, die nicht senkrecht zur Si-Oberfläche ausgerichtet sind. Entsprechende Ätzversuche in (110)- und (111)-Si-Substraten wiesen auch Porenausrichtungen entlang nicht-senkrechter Richtungen [16, 27, 35, 78, 80, 88, 90] oder sogar einen sprunghaften Wechsel der Porenausrichtung relativ zur Substratoberfläche auf [35, 88]. Diese Möglichkeit kommt in den bisher erwähnten Modellen des Ätzprozesses nicht vor. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Eigenschaften der bevorzugt angeätzten Kristallrichtungen interessante Hinweise auf den Reaktionsablauf geben.

In diesem Abschnitt werden eigene Experimente beschrieben, die durchgeführt wurden, um systematisch die Abhängigkeit der Porenrichtung von Kristallographie und Zusammensetzung der Ätzlösung zu bestimmen. Diese Ergebnisse sind auch wichtig, um den Ätzprozess so zu beeinflussen, dass beispielsweise gewünschte funktionelle Porengeometrien kontrolliert erzeugt werden können. Weiterhin soll der Einfluss der Morphologie des Katalysators (vom Metallpartikel über Cluster bis hin zu Metallfilmen) auf das Ätzverhalten untersucht werden.

Einfluss der Substratorientierung auf die Porenbildung bei Verwendung von Partikeln und Filmen

In eigenen Ätzexperimenten mit Metallpartikeln wurde beobachtet, dass die Ätzrichtung kristallographisch ausgezeichneten Richtungen folgt, d. h., dass die Orientierung des Si-Substrates ein wichtiger Parameter für die Porenbildung ist. Die in der Praxis am meisten angewandten Kristallorientierungen von Si-Substraten sind (100), (110) und (111). Für die folgenden Untersuchungen des Einflusses der Substratorientierung auf die Ausrichtung der Poren wurden stellvertretend für nicht-(100) Si-Substrate (111)- und (110)-Si-Substrate verwendet. Zusätzlich zu den üblicherweise beim metallinduzierten Ätzen verwendeten Metallkatalysatorpartikeln wurde auch das Ätzverhalten von kontinuierlichen Filmen mit etwa 50 nm großen Öffnungen in Abhängigkeit von der Substratorientierung untersucht.

Die Morphologie des Katalysators kann durch die Variation der Sputterzeit eingestellt werden. Mit zunehmender Sputterzeit variiert die Morphologie von isolierten Partikeln, über

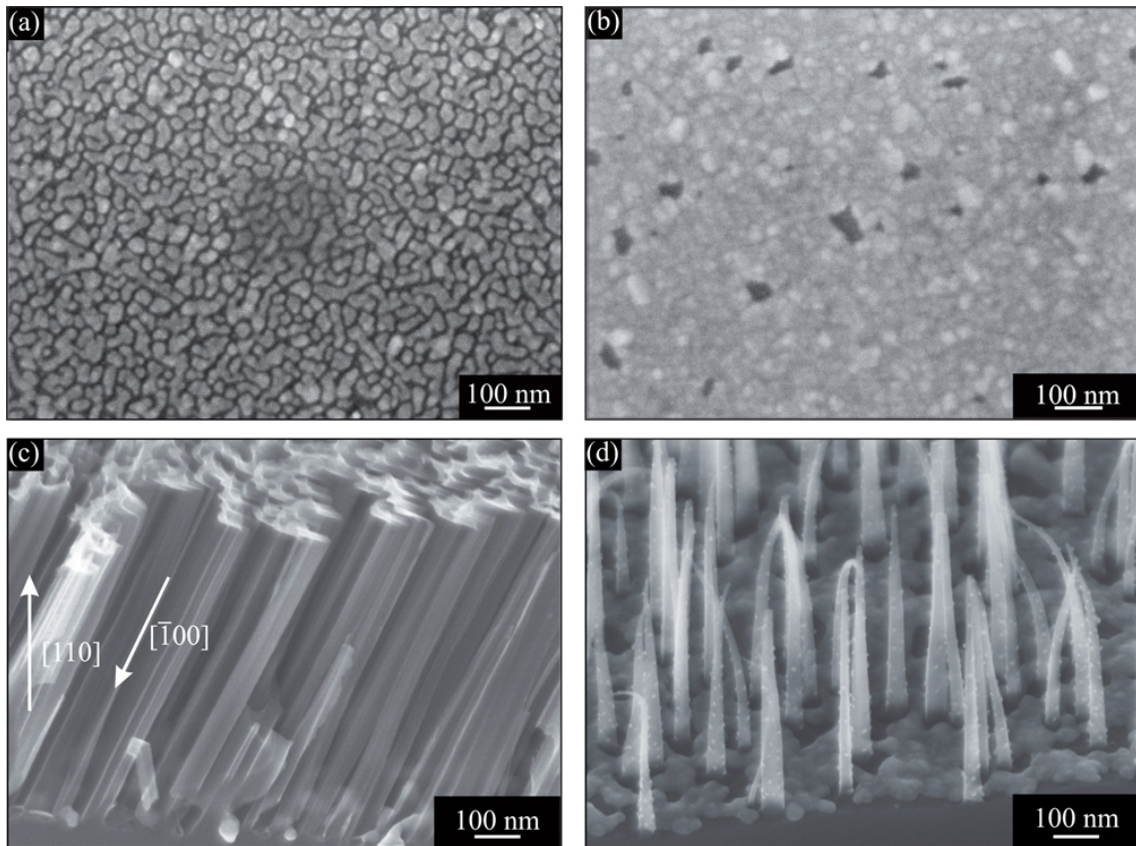


Abbildung 2.9: Einfluss der Morphologie des Metallfilmes (REM-Aufnahmen): (a) Ag-Cluster, die auf ein (110)-Si-Substrat aufgesputtert wurden. (b) Kontinuierlicher Ag-Film mit vereinzelt Nanoporen. (c) Resultierende Ätzstruktur beim Ätzen mit der Ag-Cluster-Maske. Das Ätzen findet in der $[\bar{1}00]$ -Richtung statt. (d) Bildung von vertikalen Nanodrähten beim Ätzen mit einem kontinuierlichen Film. Unter dem kontinuierlichen Film ist die Ätzrichtung senkrecht, d. h. in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung.

teilweise verbundene Cluster bis zu kontinuierlichen Filmen mit vereinzelt Poren [69, 72]. Die Abbildung 2.9 zeigt zwei typische Morphologien von aufgesputterten Ag-Filmen: isolierte Cluster (a) und einen kontinuierlichen Ag-Film mit isolierten Nanoporen (b). Diese Substrate wurden in 5.65 M HF und 0.10 M H_2O_2 5 min lang geätzt.

REM-Aufnahmen der mit diesen Katalysatormorphologien geätzten Strukturen (c, d) aus einem (110)-Si-Substrat zeigen eindeutig, dass die Ätzrichtung von der Morphologie des zuvor aufgesputterten Ag abhängt. Isolierte Ag-Partikel bewegen sich während des metallinduzierten Ätzens bei diesen Bedingungen entlang der $[\bar{1}00]$ - oder der $[0\bar{1}0]$ -Richtung, die einen 45° -Winkel mit der Oberfläche einschließen. Kontinuierliche Ag-Filme hingegen führen zur Bildung von senkrechten Nanodrähten. Diese Filme bewegen sich während des Ätzens entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung.

Bei (111)-Si-Substraten ätzen isolierte Partikel in dieser Lösung ebenfalls in eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung, d. h. der $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ oder $[00\bar{1}]$ -Richtung, die in diesem Fall einen Winkel von 35.3° mit der (111)-Oberfläche einschließen. Kontinuierliche Filme ätzen auch auf (111)-Substraten senkrecht zur Oberfläche, d. h. in diesem Fall in die $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Bei Verwendung von (100)-Substraten gibt es keinen Unterschied zwischen der Ätzrichtung

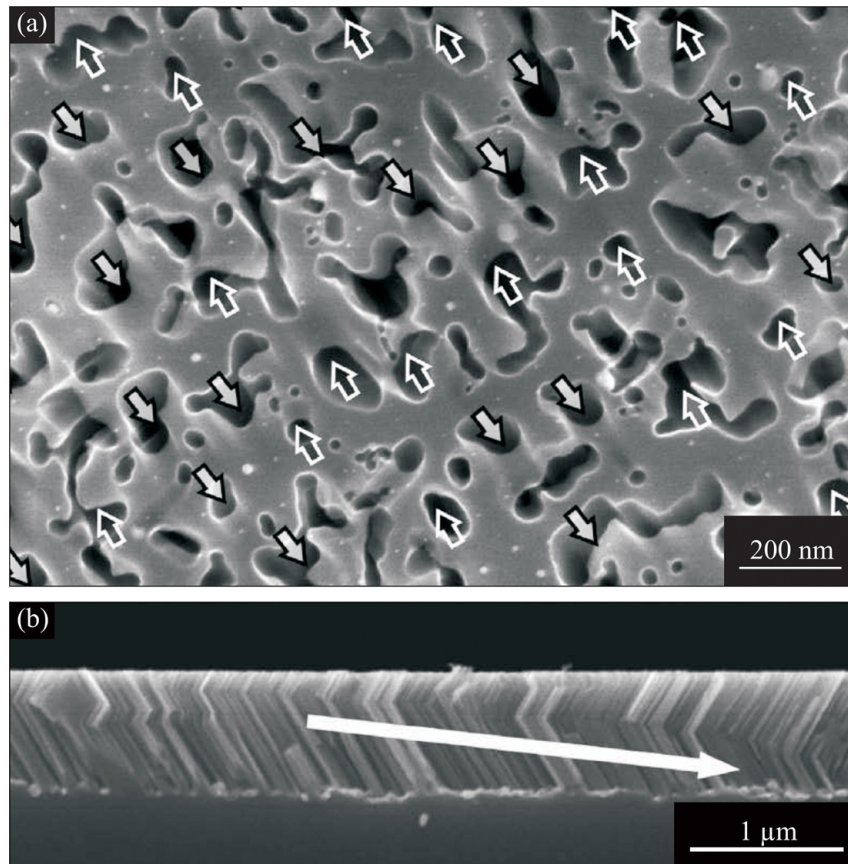


Abbildung 2.10: (a) REM-Draufsicht einer typischen Morphologie eines geätzten (110)-Si-Substrates unter Verwendung von isolierten Ag-Partikeln. Die Pfeile zeigen die anfängliche Ätzrichtung an, die bevorzugten $[\bar{1}00]$ - und $[0\bar{1}0]$ -Richtungen sind dabei gleich wahrscheinlich. (b) Die Querschnitts-REM-Aufnahme zeigt, dass sich die Porenätzrichtung aufgrund eines Nachbarschaftseffektes im weiteren Verlauf sprunghaft angleicht [25].

isolierter Partikel und kontinuierlicher Filme. In beiden Fällen tritt ein Ätzen in $[\bar{1}00]$ -Richtung senkrecht zur Oberfläche (hier nicht gezeigt) ein.

Im Fall von (110)-Substraten gibt es zwei und bei (111)-Substraten drei mögliche, gleichwertige $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, in die sich Poren ausbilden können. Es wurde beobachtet, dass diese Richtungen zu Beginn des Ätzprozesses gleich häufig auftreten, d. h. bei (110)-Substraten beginnen die Poren zur Hälfte in $[\bar{1}00]$ und zur anderen Hälfte in $[0\bar{1}0]$ -Richtung zu ätzen. Im weiteren Verlauf ändern sie dann ihre Richtungen und Domänen mit einer $[\bar{1}00]$ - oder $[0\bar{1}0]$ -Porenausrichtung entstehen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Ursache dieses Nachbarschaftseffektes ist ungeklärt; denkbar wären Abstoßungskräfte aufgrund von Aufladungen der Metallpartikel in den Poren oder sich teilweise überlappende Raumladungszonen um die Porenspitzen [91, 92].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich das Ätzverhalten von isolierten Clustern und geschlossenen Ag-Filmen unterscheidet: (i) Im Fall von Clustern oder isolierten Partikeln sind die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen unabhängig von der Substratorientierung bevorzugt. (ii) Bei kontinuierlichen Filmen tritt diese Vorzugsrichtung nicht auf, die Filme ätzen stets senkrecht zur Oberfläche. Dieser Unterschied ist ein Hinweis darauf, dass der Ätzmechanismus von Partikeln und Filmen verschieden ist.

Einfluss der Oxidationsmittelkonzentration auf die Ätzrichtung von Partikeln

In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass zusätzlich zur Substratorientierung die Konzentration des Oxidationsmittels die Porenausrichtung beeinflusst [35,88]. Diese Vermutung soll im Folgenden systematisch an (111)- und (110)-Si-Substraten untersucht werden.

Um kleinere, isolierte Partikel zu erzeugen, wurden im Gegensatz zum vorhergehenden Experiment die Ag-Partikel in einer Lösung von AgNO_3 und HF stromlos auf dem Substrat abgeschieden (siehe [80] und Abschnitt 2.5.2). Zur Abscheidung wurden die vorgereinigten Substrate 30 s in eine Lösung, die aus 2 mM AgNO_3 und 4.6 M HF bestand, bei Raumtemperatur und Raumlicht getaucht. Im Ergebnis entstanden isolierte Partikel mit Durchmessern im Bereich von 20 bis 100 nm.

Abbildung 2.11(a) zeigt eine Aufnahme einer zuerst 1 min in einer Lösung mit hoher H_2O_2 -Konzentration (Lösung I) und anschließend 10 min in einer Lösung mit geringer H_2O_2 -Konzentration (Lösung II) geätzten (111)-Si-Probe. Beim Ätzen mit Lösung I ist die Ätzrichtung $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, d. h. senkrecht zur Probenoberfläche. Beim anschließenden Ätzen in Lösung II wechselt die Ätzrichtung zu $[\bar{1}00]$. Solche Richtungswechsel lassen sich kontrollieren, wie Abbildung 2.11(b) zeigt. Dort wurde eine gleichartige Probe abwechselnd in beiden Lösungen geätzt. Einhergehend mit dem Wechsel der Ätzlösung fand jeweils auch der Wechsel der Porenätzrichtung statt. Die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen sind bei sonst gleichen Parametern nur bei niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen bevorzugt.

Wie weitere Experimente gezeigt haben, ist dieses Ätzverhalten unabhängig vom Dotier-typ, der Substratorientierung und dem verwendeten Oxidationsmittel. Alternativ zu H_2O_2 wurden $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ verwendet (hier nicht gezeigt).

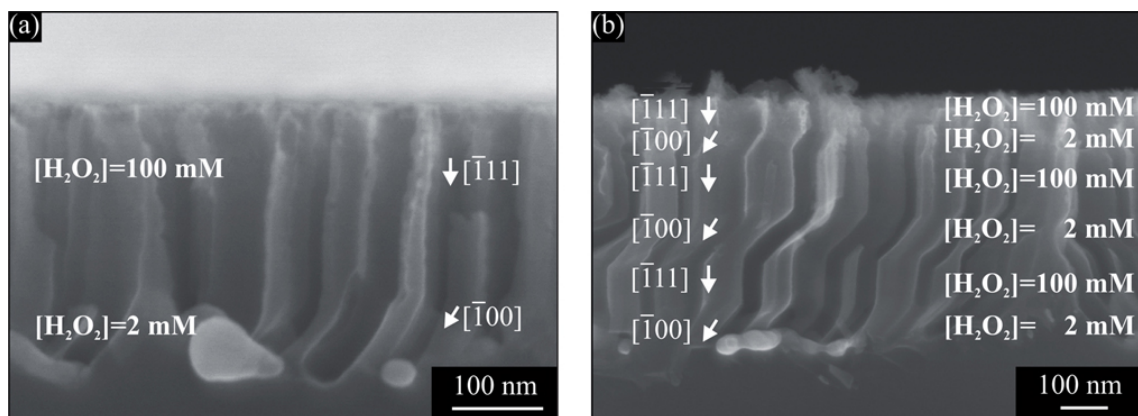


Abbildung 2.11: REM-Aufnahmen von Si-Substraten (B-dotiertes (111) Si-Substrat), die mittels Ag-Partikeln durch das Variieren der H_2O_2 -Konzentration (bei $[\text{HF}]=4.6 \text{ M}$) geätzt wurden: (a) 1. Ätzen in Lösung I für 1 min, 2. Ätzen in Lösung II für 10 min, (b) dreimalige Wiederholung der Prozedur in (a).

Nach dem Modell von Chartier et al. ist die Konzentration des Oxidationsmittels der Stromdichte beim anodischen Ätzen äquivalent. Das führt zu der Vermutung, dass das Ätzen bei niedrigen Oxidationsmittelkonzentrationen (bei denen der divalente Auflösungsprozess dominiert) sensitiv für die Kristallrichtung ist, der tetravalente Auflösungsprozess bei hohen Oxidationsmittelkonzentrationen jedoch nicht.

Um zudem die Aussage von Chartier et al. zu überprüfen, dass die Konzentration des Oxidationsmittels beim metallinduzierten Ätzen der Stromdichte beim anodischen

Ätzen entspricht, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Ein (111)-Si-Substrat mit abgeschiedenen Ag-Partikeln (wie oben angegeben) wurde in eine elektrochemische Zelle eingebracht. Die Elektrolytlösung enthielt kein Oxidationsmittel, sondern nur 1.8 M HF. Bei geringer Stromdichte (1 mA/cm^2) verlief das Ätzen entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Bei hohen Stromdichten (4 mA/cm^2) schlug die Porenausrichtung um und verlief senkrecht zur Oberfläche. Auch hier wurde eine modulierte Porenstruktur wie in Abbildung 2.11(b) erzeugt (nicht gezeigt). Dies bestätigt die Annahme des Modells nach Chartier et al. Zur Ursache dafür, dass auch beim metallinduzierten elektrochemischen Ätzen bevorzugt an den Metallpartikeln geätzt wird und zu experimentellen Details, siehe [93].

Eine für den weiteren Verlauf der Arbeit besonders wichtige Erkenntnis ist, dass sich geschlossene Metallfilme anders verhalten als Partikel: Sie ätzen stets senkrecht. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, ist die Ursache dafür die Bildung von porösem Si, das bei geschlossenen Filmen für den Ätzprozess notwendig ist. Durch die poröse Si-Schicht zwischen Metallpartikel und Bulk-Si hat die Anisotropie des Si keinen Einfluss mehr auf den Ätzprozess. Die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden bereits in [28, 72, 93] veröffentlicht.

2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden, aufbauend auf dem Verständnis des Metall-Halbleiter- und des Elektrolyt-Halbleiter-Kontaktes, die Grundlagen und bisherigen Arbeiten zu zwei Nassätzverfahren: (i) das anodische (elektrochemische Ätzen) sowie (ii) das metallinduzierte Ätzen dargestellt.

Die Vorgänge beim anodischen Ätzen von Si in HF-basierten Elektrolyten sind weitgehend verstanden. Beim Anlegen einer Spannung entsteht, abhängig von der Stromdichte, entweder poröses Si oder es findet eine Elektropolitur der Si-Anode statt. Hierbei sind die durch die angelegte Spannung an der Grenzfläche erzeugten elektronischen Löcher zur Oxidation des Si notwendig. Durch die Feldverstärkung an Oberflächenrauigkeiten sammeln sich die Löcher dort bevorzugt an und verursachen so das Porenwachstum. Bei höherer Spannung, oberhalb einer kritischen Stromdichte J_{PS} , ist die Löcherkonzentration überall an der Oberfläche hoch genug, so dass das Material homogen abgetragen wird.

Nach dem Modell von Chartier et al. entspricht beim metallinduzierten Ätzen die Konzentration des Oxidationsmittels (z. B. H_2O_2) im Elektrolyten der Stromdichte beim anodischen Ätzen. Metallpartikel auf der Si-Oberfläche katalysieren die Reduktion des Oxidationsmittels (z. B. H_2O_2). Dabei entstehende Löcher diffundieren durch das Metall und oxidieren dann, analog zum anodischen Ätzen, das Si unterhalb der Ag-Partikel. Nach Experimenten von Peng et al. ist metallinduziertes Ätzen auch möglich, wenn das Metall ionisch in der Lösung vorliegt. Hier kommt es zunächst zur Ablagerung von elementarem Metall als Dendrite auf der Si-Oberfläche. Der weitere Mechanismus entspricht dem von Chartier et al. vorgeschlagenen Modell.

Die Annahme einer Ätzrichtung von isolierten Ag-Partikeln senkrecht zur Si-Oberfläche ist nicht allgemein gültig. Experimente bei verschiedenen Substratorientierungen haben gezeigt, dass bei geringen Oxidationsmittelkonzentrationen die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen unabhängig von Oberflächenorientierung und Dotiertyp bevorzugt geätzt werden. Bei hohen Oxidationsmittelkonzentrationen verlaufen sie senkrecht zur Si-Oberfläche.

Im Gegensatz zu isolierten Partikeln ist die Ätzrichtung bei geschlossenen Filmen unabhängig von der Oxidationsmittelkonzentration senkrecht zur Oberfläche. Diese besondere Eigenschaft von Filmen ist eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von senkrecht

ausgerichteten Nanodrähten auf einem Si-Substrat im nächsten Kapitel.

Die vorgestellte Theorie zum Mechanismus des metallinduzierten Nassätzens gilt nur für Metallpartikel. Für geschlossene Filme existiert bisher noch kein vollständiges Modell. In Kapitel 4 soll versucht werden den Ätzmechanismus beim Ätzen mit Metallfilmen aufzuklären. Dabei wird auf die hier bereitgestellten Grundlagen zu Kontakten, Ätzregimen und Ätzeigenschaften zurückgegriffen.

3

Herstellung von Nanodrähten durch metallinduziertes Nassätzen

In diesem Kapitel wird basierend auf dem metallinduzierten Nassätzen die Herstellung von Si-Nanodrähten mit kontrollierbaren Durchmessern, Längen und Dichten beschrieben. Dabei kommt die kolloidale Lithographie, die sich durch Einfachheit und eine hohe Produktivität auszeichnet, zum Einsatz. Um Nanodrähte mit Durchmessern unter 50 nm kontrolliert herzustellen, werden Erweiterungen des Verfahrens der kolloidalen Lithographie erarbeitet sowie ein Aluminiumoxidtemplat-basiertes Verfahren entwickelt. Das Kapitel schließt mit der Anwendung des metallinduzierten Nassätzens auf Si/Ge-Mehrlagenstrukturen zur Herstellung von Si/Ge-Nanodrähten.

3.1 Einführung

Die Form der geätzten Strukturen hängt vom Metallfilm ab, ihre Entstehung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Besteht der Katalysator aus isolierten Metallpartikeln (a), entstehen durch das metallinduzierte Nassätzen isolierte Poren im Si-Substrat (b) [82]. Handelt es sich um einen Film mit kleineren, isolierten Öffnungen (c), so entstehen durch das metallinduzierte Ätzen drahtähnliche Strukturen, deren Durchmesser durch die Größe der Öffnungen vorgegeben ist. Aufgrund der unregelmäßigen Verteilung dieser Öffnungen sind auch die resultierenden Ätzstrukturen ungeordnet (d).

Eine lithographische Vorstrukturierung der Metallschicht kann somit zur Herstellung geordneter Strukturen genutzt werden. Dazu ist die Erzeugung von Metallfilmen mit lithographisch definierbaren Öffnungen (Metall-Lochmasken (e)) eine notwendige Voraussetzung. Der metallinduzierte Ätzprozess führt dann zur Bildung von geordneten Si-Nanodrähten (f). Für die Herstellung von Metall-Lochmasken für den anschließenden metallinduzierten Ätzschritt bieten sich alternative Lithographiemethoden an, die unter anderem auf Stempeltechniken oder auf den Prinzipien der Selbstorganisation beruhen [21]. Der Zeitaufwand, bedingt durch eine parallele Ausführung, ist im Vergleich zu seriellen Verfahren wie Elektronenstrahl- und Ionenstrahlolithographie wesentlich geringer.

Im Folgenden werden mit der kolloidalen Lithographie und der Aluminiumoxidtemplat-Lithographie (Al_2O_3 -Templat-Lithographie) zwei auf Selbstorganisation beruhende, alternative Lithographiemethoden entwickelt. Diese beiden templatbasierten Lithographiemethoden erlauben eine einfache Herstellung von hochgeordneten und großflächigen Lithographiemasken.

Im Fall der kolloidalen Lithographie verwendet man monodisperse, kolloidale Partikel (hier: sphärische Partikel aus Polystyrol, PS), die sich in dünnen Flüssigkeitsfilmen auf dem Zielsubstrat in eine hexagonal dicht gepackte Monolage selbstorganisiert anordnen. Die Öffnungen zwischen den Partikeln stehen als Lithographiemaske für weitere Prozessschritte zur Verfügung. Bei Al_2O_3 -Templaten werden die geraden, zylindrischen Poren einer anodisch geätzten Al_2O_3 -Membran als lithographische Öffnungen verwendet. Die Hauptzielrichtung ist dabei, homogene und geordnete Si-Nanodrähte mit möglichst kleinen Durchmessern ($< 50 \text{ nm}$) kontrolliert herzustellen.

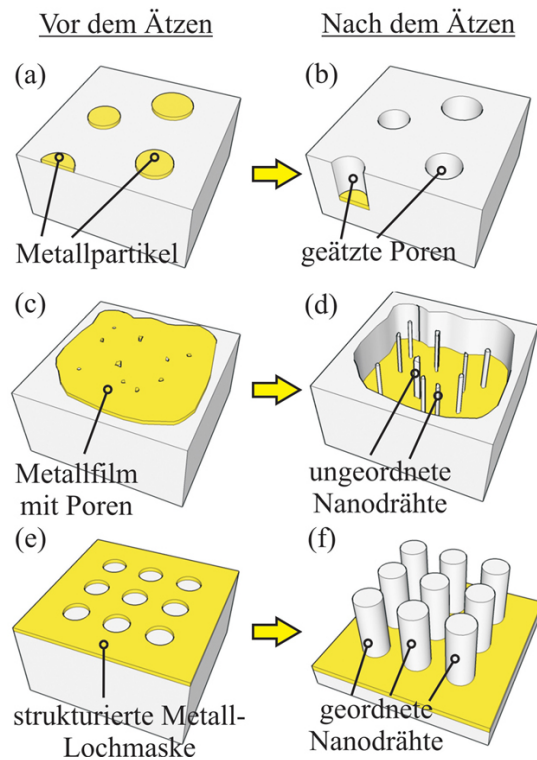


Abbildung 3.1: Schematischer Überblick verschiedener möglicher Morphologien des Metalls (linke Spalte) und die daraus geätzten Strukturen (rechte Spalte): Isolierte Metallpartikel (a) erzeugen während des metallinduzierten Ätzens (b) isolierte Poren im Substrat. Ein Metallfilm mit vereinzelten kleineren Poren (c) kann die Bildung von einzelnen Si-Nanodrähten katalysieren (d). Eine geordnete Metall-Lochmaske (e) erzeugt geordnete Nanodrähte (f).

3.2 Kolloidale Lithographie und metallinduziertes Ätzen

Aufbauend auf den Arbeiten von Huang et al. [26] wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur kontrollierten Herstellung von Si-Nanodrähten entwickelt und hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Präzision optimiert. Diese Methode kombiniert die kolloidale Lithographie zur Herstellung einer geeigneten Lithographiemaske, chemisches Plasmaätzen zur gezielten Modifikation der kolloidalen Lithographiemaske und schließlich metallinduziertes Nassätzen miteinander; die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt [71].

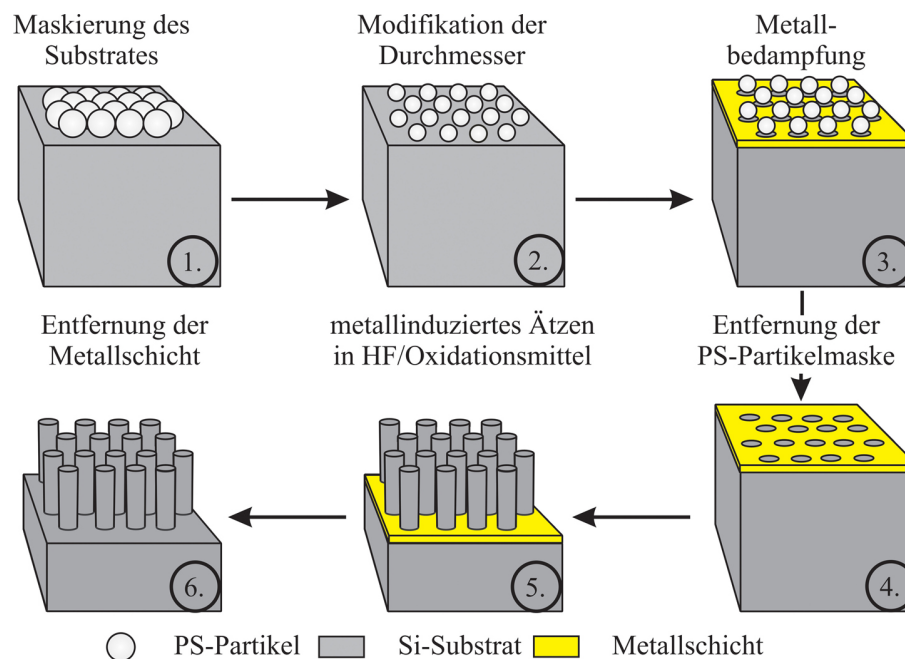


Abbildung 3.2: Übersicht der Prozessschritte zur Herstellung geordneter Si-Nanodrahtstrukturen auf der Basis der kolloidalen Lithographie und des metallinduzierten Nassätzens: (1) Beschichtung des Si-Substrates mit einer Monolage aus monodispersen, hexagonal dicht gepackten PS-Partikeln, (2) Durchmesserreduzierung der PS-Partikel mittels Sauerstoffplasmaätzen, (3) Metallbedampfung, (4) Lift-off der PS-Partikel, (5) metallinduziertes Nassätzen in einer HF-basierten Ätzlösung und Bildung der Nanodrahtstrukturen und letztlich (6) Entfernung der Metallschicht

In einem ersten Schritt wird das Si-Substrat mit einer Monolage aus monodispersen¹, hexagonal dicht gepackten PS-Partikeln beschichtet. Die Einzelheiten zur Durchführung dieses Lithographieschrittes wurden bereits in einer vorangegangenen, eigenen Arbeit ausführlich beschrieben [94]. In einem zweiten Schritt werden die Durchmesser der PS-Partikel durch eine Behandlung in Sauerstoffplasma durch Variation der Plasmaätzzeit gezielt reduziert. Anschließend folgt eine Schattenbedampfung der modifizierten PS-Partikelmaske mit einem Metall, das als Katalysator für den nachfolgenden metallinduzierten Ätzschritt dient (Schritt 3). Die PS-Partikel werden danach in einem Ultraschallbad mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) entfernt und das Substrat nacheinander mit Aceton, Ethanol und Reinstwasser² gespült (Schritt 4). Nach dem Lift-off der Partikelmaske bleibt eine Metall-Lochmaske auf

¹in Form und Größe übereinstimmend

²deionisiertes Wasser, aufbereitet in einer Millipore-Anlage mit einem Widerstandswert von $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei 25°C und einem gesamten Kohlenstoffgehalt unter 10 ppb

dem Si-Substrat zurück. Dieses Substrat wird in einem fünften Schritt bei Raumtemperatur in einer Ätzlösung, bestehend aus HF und einem Oxidationsmittel, in abgedunkelter Umgebung, metallinduziert geätzt. Es bilden sich Nanodrahtstrukturen aus, deren Durchmesser durch die Größe der Öffnungen der Lochmaske definiert werden. Im Fall von einem Ag-Film, der in dieser Arbeit bevorzugt als Katalysator verwendet wurde, kann dieser abschließend in 65%iger Salpetersäure (HNO_3) entfernt werden (Schritt 6).

Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte detailliert behandelt: (i) Herstellung kolloidaler Monolagen, (ii) Maskenmodifizierung durch Plasmaätzen und (iii) thermische Bedampfung. Das metallinduzierte Nassätzen selbst ist Gegenstand von Kapitel 4.

3.2.1 Herstellung kolloidaler Lithographiemasken

Der erste Schritt in der Herstellung kolloidaler Lithographiemasken ist die Reinigung der Si-Substrate. Dies erfolgt nach dem RCA-I Verfahren [95], das hydrophile und chemisch homogene Substratoberflächen erzeugt. Dabei werden die Si-Substrate in einem Bad, bestehend aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Ammoniumhydroxid (NH_4OH) und H_2O im Verhältnis 1:1:5, bei 80°C 15 min gereinigt und anschließend mit Reinstwasser gespült. Die in diesem Kapitel gezeigten Nanodrähte wurden aus schwachdotierten Si-Substraten (Si(100), B-dotiert, $6\text{--}10\ \Omega\text{cm}$) hergestellt. Der Einfluss der Dotierung wird in Kapitel 4 genauer untersucht.

Zur Herstellung geordneter, monolageriger Kolloidmasken werden in der Literatur, entsprechend der verwendeten monodispersen Partikel und Substrate, verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Prinzipiell können diese in drei Gruppen unterteilt werden: (i) elektrophoretische Verfahren [96–98], (ii) Eintrocknungsverfahren [99–103] und (iii) Langmuir-Blodgett-Techniken [104–111]. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Erzeugung von PS-Partikelmasken auf Si-Substraten wurde das Eintrocknungsverfahren und die Langmuir-Blodgett-Technik verwendet.

Beim Eintrocknungsverfahren wird eine kolloidale Partikelsuspension auf ein Zielsubstrat entweder durch Schrägstellen der Probe (Details vgl. [94]) oder durch einen Aufschleuderprozess (*spin coating*) aufgebracht. Das Prinzip dieser Verfahren ist die Selbstorganisation von Partikeln in dünnen Flüssigkeitsfilmen. Das hier verwendete Aufschleuderverfahren wurde in umfassenden Versuchsreihen optimiert. Eine homogene, monolagige Beschichtung eines $4\ \text{cm}^2$ großen Si-Substrates wurde durch Aufpipettieren von $10\ \mu\text{l}$ einer Mischung aus 0.25%iger Triton X-100 Lösung und Methanol im Verhältnis 1:1 erreicht. Das Aufschleudern der Partikelsuspension wurde mit einem Spincoater der Firma Süss Micro Tec bei einer Drehzahl von $1000\ \text{min}^{-1}$ und einer Eintrocknungszeit von 3 min durchgeführt.

Das Grundprinzip der Langmuir-Blodgett-Technik basiert ebenfalls auf der Selbstanordnung kolloidaler Partikel auf einer Flüssigkeitsoberfläche. Mikrometergroße Partikelbereiche können damit einfach, effektiv und nahezu frei von Anordnungsfehlern hergestellt werden. Eine quantitative Auswertung des Ordnungsgrades solcher selbstorganisierender Masken erfolgt im Abschnitt 3.5 dieses Kapitels.

Für die Herstellung der im Folgenden beschriebenen Partikelmasken wurde die in [106] entwickelte Langmuir-Blodgett-Technik modifiziert. Diese ist für die Herstellung von Partikelmasken mit Partikeldurchmessern von 200 nm bis mehreren Mikrometern geeignet. Die vier Teilschritte dieser Methode sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt muss die Partikelsuspension auf die Wasseroberfläche aufgebracht werden. Dazu wird diese auf ein Deckgläschen pipettiert und nachfolgend unter einem Winkel von ca. 30° in das Wasser geführt (a). Die Partikel bilden zunächst eine ungeordnete Monolage

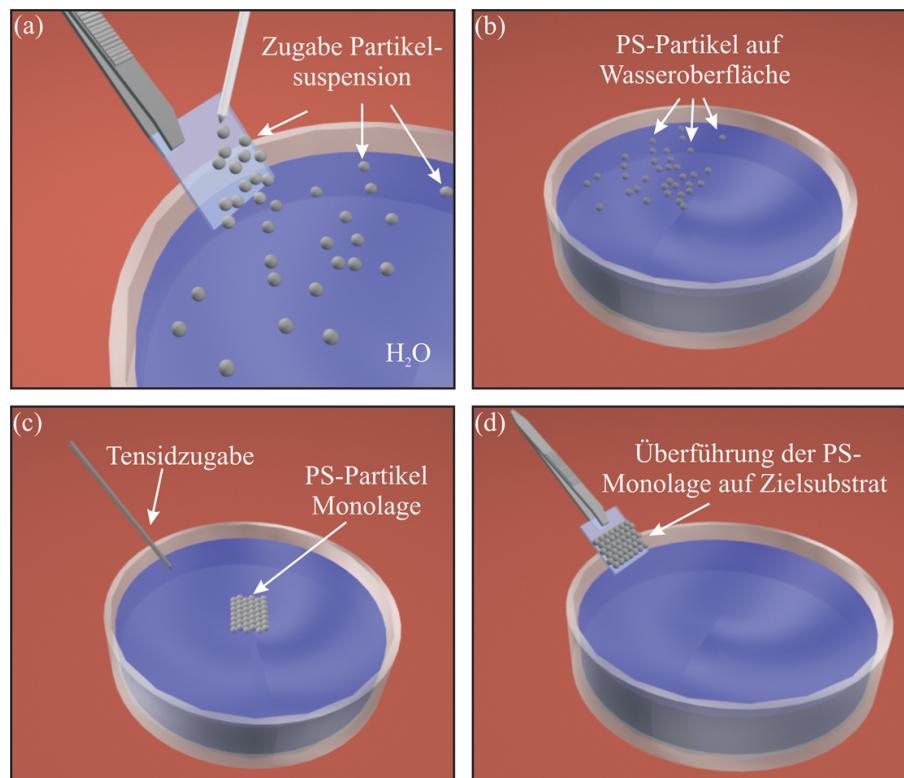


Abbildung 3.3: Herstellungsverfahren von Partikelmonolagen auf Substraten basierend auf der Selbstanordnung kolloidaler Partikel auf einer Wasseroberfläche: (a) Aufbringen der Partikelsuspension über einen Träger auf die Wasseroberfläche, (b) Ausbreitung der Partikel auf der Wasseroberfläche und Ausbildung einer ungeordneten Monolage, (c) Eingrenzung der Partikel zu einer stabilen Monolage durch Zugabe eines Tensids und (d) Überführung der Monolage auf das Zielsubstrat [94]

auf der Wasseroberfläche aus (b). Um die Partikel zu einer dicht gepackten Monolage einzugrenzen, wird ein Tensid (hier: 2%ige Natriumdodecylsulfat-Lösung) zur Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers hinzugegeben. Wie Abbildung 3.3(c) zeigt, entsteht dadurch eine stabile Partikelmonolage, die im nächsten Schritt durch Eintauchen des Zielsubstrates unter die Monolage auf das Substrat übertragen wird (d). Das Substrat wird anschließend an der Luft getrocknet. Das Ergebnis ist eine Monolage von nahezu defektfrei angeordneten PS-Partikeln auf einem Si-Substrat.

3.2.2 Maskenmodifizierung, Bedampfung, metallinduziertes Ätzen

Um die Durchmesser der PS-Partikel zu reduzieren, wurde eine Sauerstoffplasmabehandlung in einem Rohrfenplasmaätzer (Plasmaätzer Nano, Firma: diener electronic) durchgeführt. Für das Plasmaätzen von PS-Partikelmasken wurden bereits in vorhergehenden, eigenen Arbeiten optimale Parameter, wie die Zusammensetzung der Gasatmosphäre und die optimale Einstellung des Prozessdrucks- und ablaufs, erarbeitet [94]. Die Experimente zeigten, dass ein homogenes Plasmaätzen bei einem niedrigen Prozessdruck von 0.06 mbar mit 160 sccm/min in 100 %igem Sauerstoffgasfluss möglich ist. Diese Parameter wurden hier generell für alle Plasmabehandlungen zur Modifikation von PS-Monolagen verwendet. Damit konnten Kugeldurchmesser im Bereich von 50 nm bis 3 μm eingestellt werden.

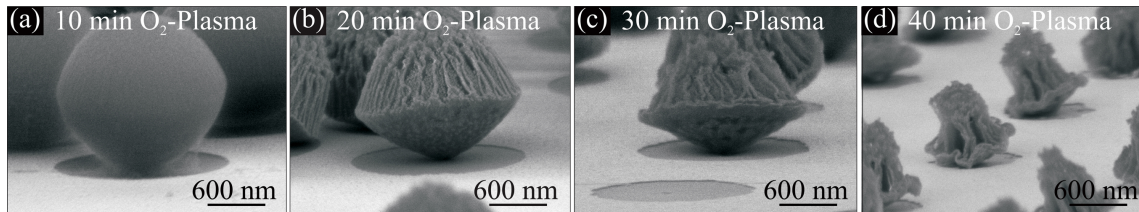


Abbildung 3.4: Formveränderung der PS-Partikel mit zunehmender Plasmaätzzeit: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min lang geätzte PS-Partikel

Um die Einstellbarkeit des Durchmessers der PS-Partikel über die Plasmaätzzeit zu demonstrieren, wurden PS-Partikelmasken mit einem ursprünglichen Durchmesser von $1.39\ \mu\text{m}$ 10 min, 20 min, 30 min und 40 min unter den oben angegebenen Bedingungen plasmageätzt, siehe Abbildung 3.4(a)–(d). Die Partikeldurchmesser wurden auf der gesamten Substratfläche homogen reduziert. Die Ätzrate lag für den Bereich von 10 bis 30 min Ätzzeit bei etwa $(45 \pm 5)\ \text{nm}/\text{min}$ (siehe Ätzratenbestimmung für verschiedene Partikeldurchmesser im Anhang A.1). Allerdings gibt es nur einen begrenzten Bereich, in dem die PS-Partikel abgedünnt werden können, da sich die Form der PS-Partikel mit zunehmender Plasmaätzzeit verändert. Dies ist auf einen inhomogenen Abtrag des PS-Materials während des Plasmaätzens zurückzuführen. Wie die REM-Aufnahmen der Abbildung 3.4 zeigen, wird der obere Bereich des Partikels stärker abgetragen als der untere Teil. Dies hat zur Folge, dass die Partikel ihre sphärische Form verlieren und sich ab einer gewissen Plasmaätzzeit zur Seite neigen. Für die Verwendung der PS-Partikel als Schattenmaske für den nachfolgenden Bedampfungsschritt ist allerdings nur die Projektion der Partikel auf die Substratoberfläche von Bedeutung, d. h., es können auch von der Kugelform abweichende PS-Partikel verwendet werden, solange die Projektion kreisförmig ist. Experimente haben gezeigt, dass ab einem Ätzabtrag von über 75 % des ursprünglichen PS-Partikeldurchmessers die Projektion der Partikel nicht mehr wohldefiniert ist (realisiert wurden Durchmesser bis 50 nm).

Im Anschluss an das Plasmaätzen wurden Metallfilme (Ag, Au, Pt) auf die mit PS-Partikeln maskierten Si-Substrate in einer thermischen Bedampfanlage (B 30.2, HVT Dresden, Kammerdruck: $2 \cdot 10^{-6}$ mbar) oder mittels Elektronenstrahlbedampfung (MSBA 400-TE, Fa. Malz & Schmidt, Kammerdruck: $2 \cdot 10^{-7}$ mbar) aufgebracht (Schichtdicken im Bereich von 60–120 nm). In dieser Arbeit wurde insbesondere mit Ag-Filmen gearbeitet. Die Abbildungen 3.5(d), (e) und (f) zeigen REM-Aufnahmen von Ag-Lochmasken, die nach dem Bedampfen und anschließendem Lift-off der PS-Partikelmaske aus den Abbildungen 3.5(a), (b) und (c) erzeugt wurden. Diese werden anschließend metallinduziert geätzt. In dieser Arbeit wurde eine in umfangreichen Experimentierreihen optimierte Ätzlösung verwendet. Diese besteht aus 5.65 M HF und 0.10 M H_2O_2 . Die Si-Drähte, die nach diesem Verfahren aus den oben beschriebenen Partikelmasken hergestellt wurden, sind in den Abbildungen 3.5(g–i) in der Draufsicht und (j–l) in der Seitenansicht gezeigt.

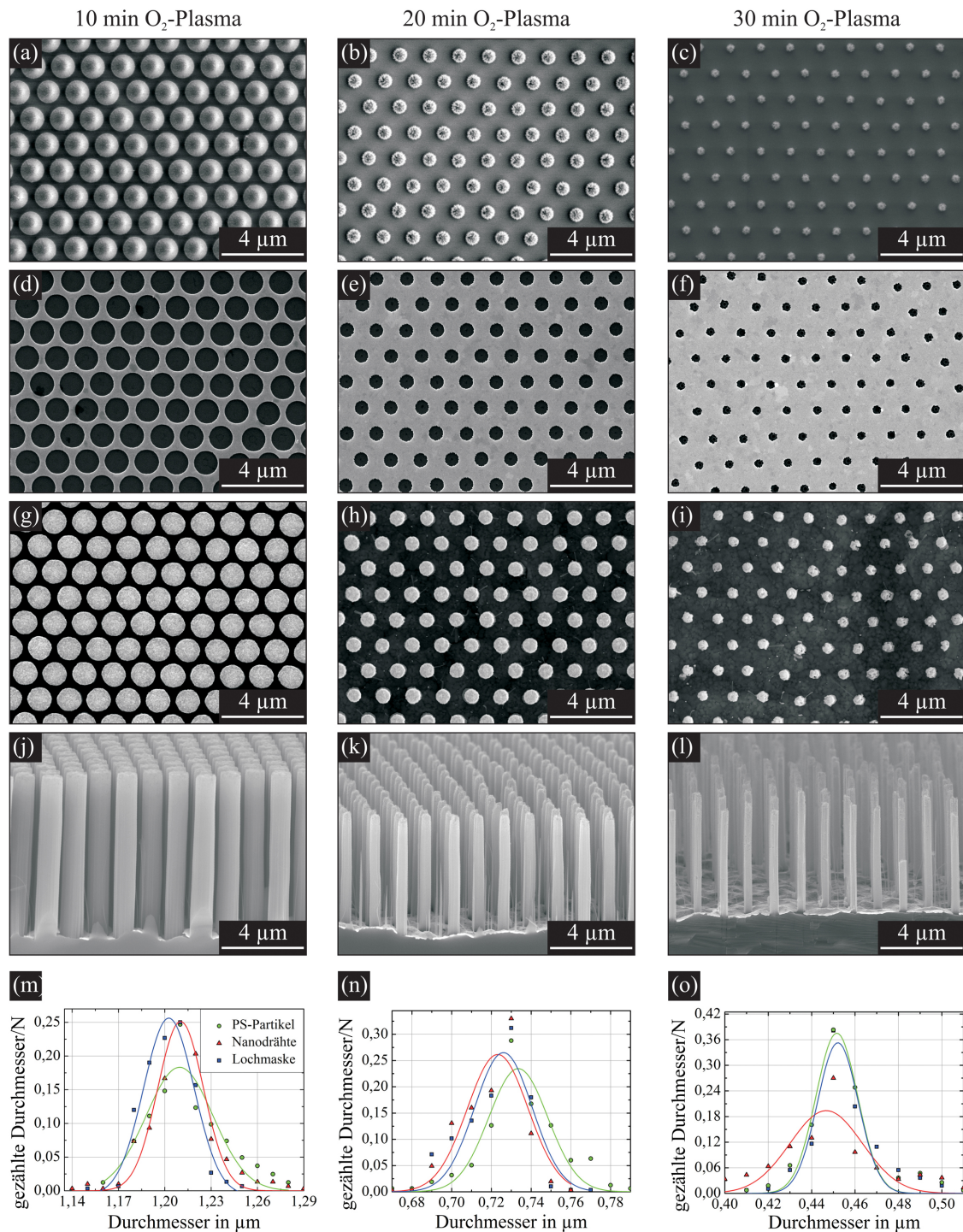


Abbildung 3.5: Kontrollierte Einstellung der Drahtdurchmesser durch das Abdünnen von $1.39 \mu\text{m}$ großen PS-Partikeln mittels Plasmaätzen für (a) 10 min, (b) 20 min und (c) 30 min. Durch das anschließende Bedampfen dieser modifizierten PS-Partikelmasken und Entfernen der PS-Partikel entstehen die Ag-Lochmasken (d), (e) und (f). Metallinduziertes Ätzen dieser Lochmasken führt zur Bildung von Drähten. Draufsichten sind in (g), (h), (i) und Querschnitte in (j), (k), (l) dargestellt. Die ermittelten Größenverteilungen der PS-Partikeldurchmesser, der Öffnungen der Lochmasken und der daraus hergestellten Drähte in (m), (n) und (o) verdeutlichen die genaue Kontrollierbarkeit der Drahtdurchmesser durch die zugrundeliegenden Lithographiemasken.

Variation der Drahtdurchmesser, Dichte und Länge

Der Drahtdurchmesser ist gegeben durch die Größe der Öffnungen in der lithographischen Lochmaske und kann über die Durchmesser der PS-Partikel eingestellt werden. Die REM-Aufnahmen 3.5(g-1) verdeutlichen diese Einstellbarkeit.

Der Zusammenhang von PS-Partikeldurchmesser, Durchmesser der Öffnungen in der metallischen Lochmaske und der mit dieser Maske geätzten Drähte ist durch die Histogramme (m)–(o) dargestellt. Hier sind die jeweiligen Größenverteilungen der Durchmesser der 10 min, 20 min und 30 min plasmageätzten PS-Partikelmasken, der dazugehörigen Lochmasken und der daraus geätzten Si-Drähte aufgetragen. Man erkennt, dass die Streuung der Durchmesser von Lochmaske und Drähten im Vergleich mit den plasmageätzten Partikeln nicht signifikant zunimmt. Die großflächigen Anordnungen von Drähten zeigen jedoch mit zunehmenden Plasmaätzzeiten eine erhöhte Streuung der Durchmesser. Die Durchmesser der Drähte sind für die Ätzzeiten von 10 min, 20 min und 30 min: 1.21 μm , 0.72 μm , 0.45 μm bei Halbwertsbreiten (FWHM) von 34 nm, 36 nm, 39 nm.

Die Dichte der Drähte kann durch die Wahl des Ausgangsdurchmessers der PS-Partikel variiert werden. Je kleiner die ursprünglichen Durchmesser der PS-Partikel D_{PS} , desto größer ist die Drahtdichte. Für eine hexagonal dicht gepackte Monolage gilt für die erzeugbare Drahtdichte ρ_{ND}

$$\rho_{\text{ND}} = \frac{2}{\sqrt{3}D_{\text{PS}}^2}. \quad (3.1)$$

Die Abbildung 3.6 zeigt den Zusammenhang von Drahtdichte, Drahtdurchmesser und ursprünglicher Partikelgröße. Der Bereich möglicher Kombination von Durchmesser und

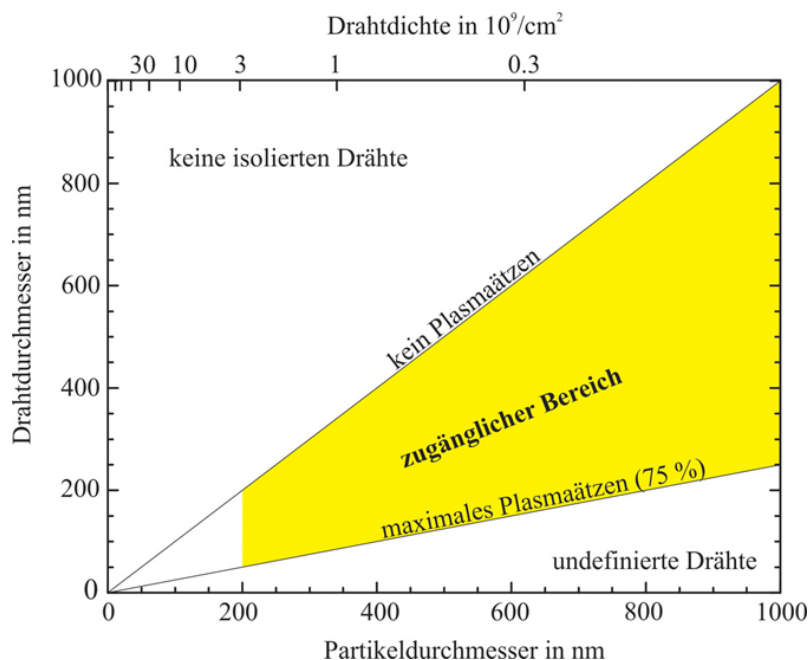


Abbildung 3.6: Der Bereich erzielbarer Durchmesser und Drahtdichten, die durch kolloidale Lithographie zugänglich sind. Eine Abdünnung der PS-Partikel über 75 % beschädigt die Maske zu stark, so dass diese nicht mehr für anschließende Prozessschritte verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur PS-Partikel mit minimalen Durchmessern von etwa 200 nm verwendet.

Drahtdichte ist gelb hinterlegt dargestellt und zu geringen Drahtdurchmessern dadurch begrenzt, dass die Partikel durch zu lange Ätzzeiten für eine Verwendung als Maske zu stark beschädigt werden. Dieser Bereich geringer Drahtdurchmesser bei hohen Abständen der Drähte untereinander wird durch eine in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Erweiterung der kolloidalen Lithographie zugänglich gemacht. In dieser Arbeit wurden nur Partikel mit Ausgangsdurchmessern > 200 nm verwendet, die minimalen Durchmesser der plasmageätzten Partikel lagen bei etwa 50 nm. Daraus folgt eine maximale Drahtdichte von $2.9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Die Länge der geätzten Drähte korreliert mit der Dauer des metallinduzierten Ätzschrittes. Dabei zeigte sich, dass die Länge mit der Ätzzeit linear ansteigt. Damit kann die Länge der Drähte über die Ätzdauer definiert eingestellt werden. Die Abbildung 3.7 zeigt dies anhand von Si-Drähten, die (a) 15 min, (b) 25 min, (c) 35 min, (d) 45 min und (e) 55 min metallinduziert geätzt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dieser Methode Aspektverhältnisse (Drahtlänge zu -durchmesser) von ca. 40 realisiert. Größere Aspektverhältnisse sind durch eine weitere Erhöhung der Ätzzeit möglich. Weiterhin besitzen alle Si-Drähte für eine konkrete Ätzzeit die gleiche Länge, was besonders im Hinblick auf zukünftige thermoelektrische oder elektrische Charakterisierungen von Drahtarrays von Vorteil ist.

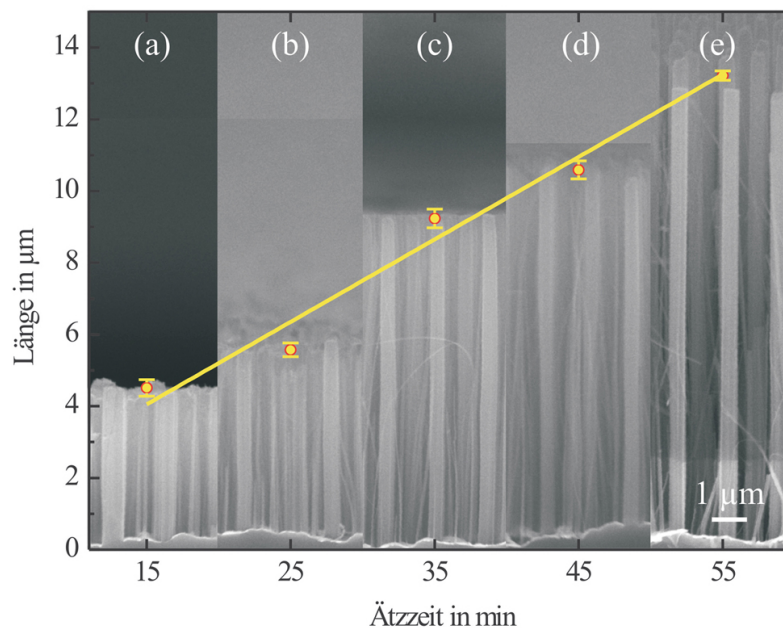


Abbildung 3.7: Graphische Darstellung der Drahtlänge in Abhängigkeit von der Ätzzeit: (a) 15 min, (b) 25 min, (c) 35 min, (d) 45 min und (e) 55 min

Mit zunehmender Ätzzeit bilden die Drähte eine leicht konische Form aus, siehe Abbildung 3.8(a). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es zwei verschiedene Ätzraten geben muss: (i) eine laterale und (ii) eine vertikale Ätzrate. Die laterale Ätzrate kann aus dem Unterschied des Durchmessers des Drahtfußes und der Drahtspitze bestimmt werden. Diese Ätzrate ist typischerweise weniger als 6 nm/min. Demgegenüber steht die vertikale Ätzrate, die mit 180 nm/min weitaus größer ist. Neben der Ätzdauer ist die vertikale und die laterale Ätzrate auch von verschiedenen anderen Faktoren, wie der Zusammensetzung der Ätzlösung oder dem Dotierniveau des verwendeten Si-Substrates, abhängig. Eine ausführliche Diskussion dazu erfolgt in Kapitel 4.

Die Kristallinität geätzter Si-Drähte

Zur Charakterisierung der Kristallinität der Drähte wurden Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) durchgeführt, siehe Abbildung 3.8. Der abgebildete Si-Nanodraht, geätzt aus einem schwachdotiertem Si-Substrat (Si(100), 6–10 Ωcm , B-dotiert) zeigt eine defektfreie Gitterstruktur (im Gegensatz zu den mittels reaktiven Ionenätzen (RIE) erzeugten Strukturen [112]). Um die Oberflächeneigenschaften zu charakterisieren wurde an drei oberflächennahen Bereichen entlang des 1.8 μm langen Nanodrahtes HRTEM durchgeführt: (b) an der Spitze, (c) im unteren Bereich und (d) im mittleren Bereich des Nanodrahtes. Die Aufnahmen zeigen, dass die Oberflächenmorphologie entlang des Nanodrahtes variiert. Während der untere Bereich des Nanodrahtes eine glatte Oberfläche hat und mit einer nur ca. 2 nm dicken, amorphen Oxidschicht bedeckt ist, nimmt die Dicke der Oxidschicht in Richtung Nanodrahtspitze zu (ca. 3.4 nm im mittleren Bereich bis ca. 5 nm an der Spitze). Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die Nanodrahtspitze während des Ätzprozesses länger im Kontakt mit der Ätzlösung war.

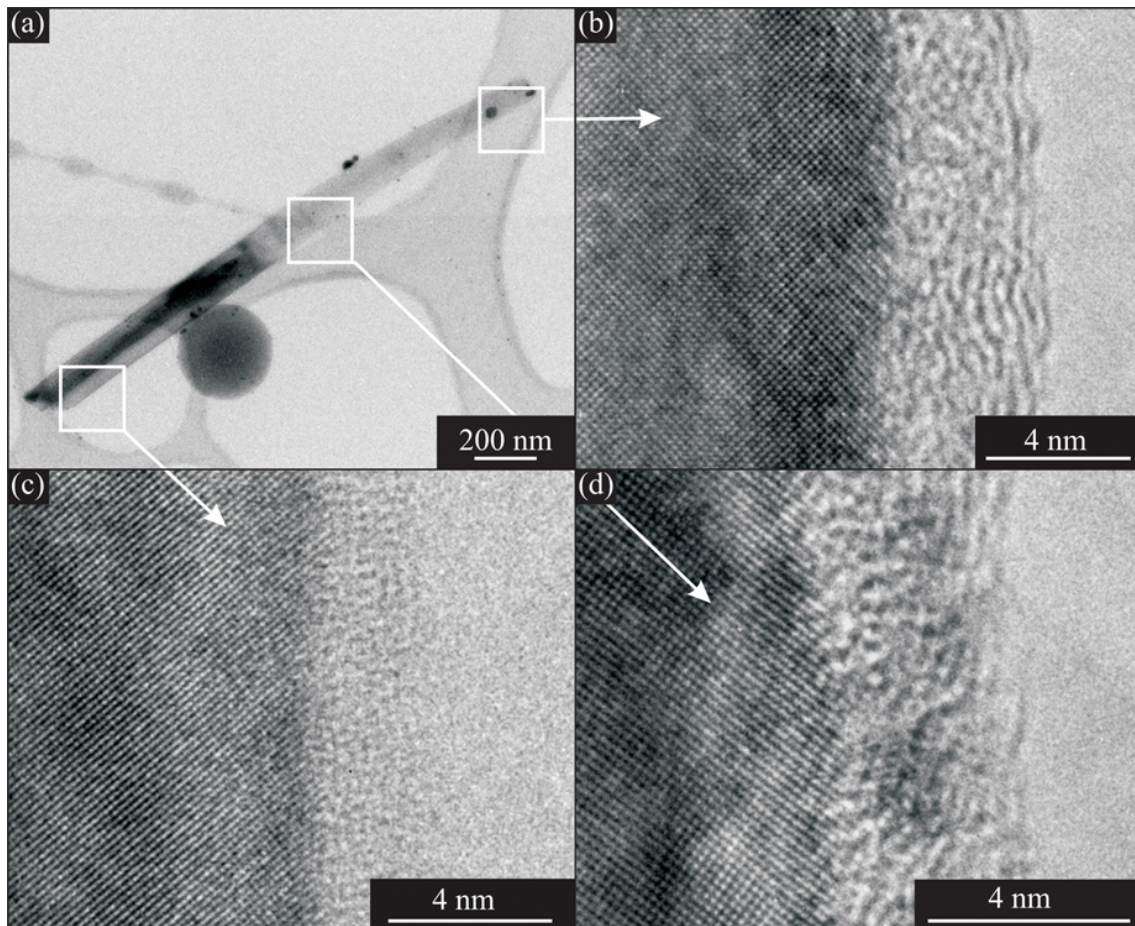


Abbildung 3.8: (a) TEM-Aufnahme eines 1.8 μm langen Si-Nanodrahtes, der nach einer Ätzzeit von 10 min eine leicht konische Form besitzt. Der Durchmesser der Nanodrahtspitze beträgt ca. 70 nm und der des unteren Bereiches ca. 130 nm. Damit ergibt sich eine laterale Ätzrate von ca. 6 nm/min. Die vertikale Ätzrate beträgt ca. 180 nm/min. HRTEM-Aufnahmen von (b) der Spitze, (c) des unteren Bereiches und (d) des mittleren Bereiches des Nanodrahtes aus (a) beweisen die Kristallinität des Drahtes.

Herstellung von Nanodrähten mit Durchmessern unter 50 nm mittels kolloidaler Lithographie

Die kolloidale Lithographie ermöglicht in Verbindung mit dem metallinduzierten Ätzen die Herstellung von geordneten Si-Nanodrähten, die hinsichtlich ihrer Durchmesser, Längen und Dichten kontrolliert hergestellt werden können. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die komplette Fläche von cm^2 großen Si-Substraten strukturiert werden kann. Abbildung 3.9 zeigt als Beispiel eine Übersichts-REM-Aufnahme eines ca. $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Substratbereiches, der vollständig mit hexagonal angeordneten Si-Drähten strukturiert wurde.

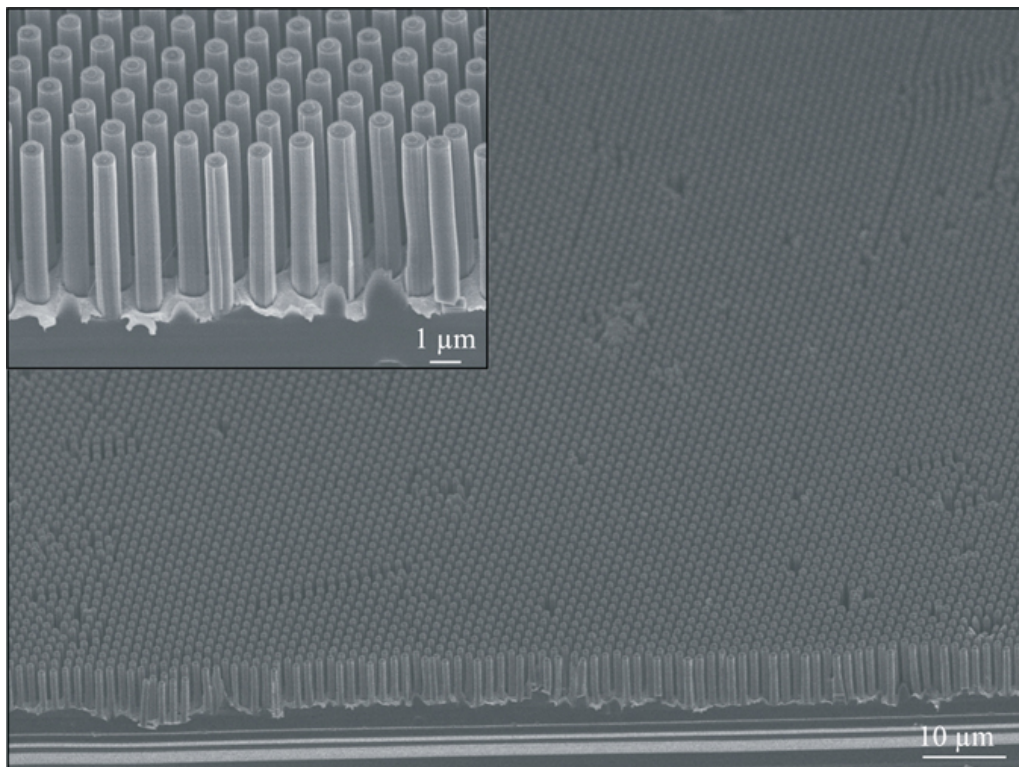


Abbildung 3.9: Großflächige, homogene Strukturierung von Si-Substraten mit geordneten Si-Drähten: REM-Aufnahme eines ca. $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Bereiches, der komplett mit Si-Drähten mit Durchmessern von 780 nm und einer Länge von $4.3 \mu\text{m}$ strukturiert wurde.

Die kolloidale Lithographie unterliegt allerdings der Einschränkung, dass Metall-Lochmasken mit Öffnungen kleiner als 50 nm und damit Nanodrahtdurchmesser unterhalb von 50 nm aus folgendem Grund nicht erzielt werden können: Wenn die Höhe der im Durchmesser reduzierten PS-Partikel kleiner als die Dicke des aufgedampften Metallfilms (Minstdicke siehe Kapitel 4.2) ist, können die PS-Partikel nicht mehr vom Si-Substrat entfernt werden und ein anschließendes metallinduziertes Ätzen bleibt erfolglos. Um dies zu vermeiden, wird derzeit an einer Erweiterung obiger Methode gearbeitet, so dass Lochmasken mit Öffnungen unterhalb von 50 nm hergestellt werden können. Hierzu wird auf das RCA-I-gereinigte Si-Substrat eine zusätzliche PS-Schicht aufgeschleudert. Nachfolgend werden die PS-Partikel aufgebracht und plasmageätzt, wobei gleichzeitig die PS-Schicht in den Zwischenräumen der Partikel entfernt wird. Nach dem Plasmaätzen liegt die Si-Oberfläche zwischen den Partikeln wieder frei, während unter den Partikeln zylindrische

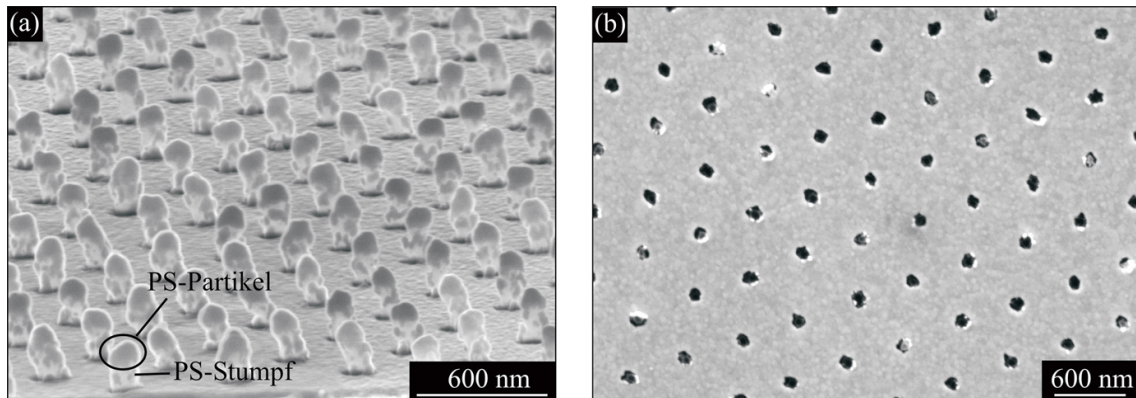


Abbildung 3.10: REM-Aufnahme eines plasmageätzten PS-Films (Dicke: 140 nm) und darauffolgender PS-Partikelmaske (a) und einer Lochmaske nach Bedampfung und Lift-off mit Öffnungen im Durchmesser von 80 nm (b)

Ausschnitte der aufgeschleuderten zusätzlichen PS-Schicht stehen bleiben (PS-Stümpfe). Die Spitze der PS-Partikel liegt damit um die Dicke der zusätzlichen PS-Schicht weiter von der Si-Oberfläche entfernt, so dass die oben beschriebene Einschränkung des Lift-off-Prozesses aufgrund der Metallschichtdicke umgangen wird. Erste Ergebnisse von erzeugten Lochmasken (hier Öffnungen noch mit einem Durchmesser von 80 nm) sind in Abbildung 3.10(a) vor und (b) nach dem Lift-off dargestellt [113]. Dieser Vorversuch zeigt das Potential dieser Methode, Lochmasken mit Öffnungen kleiner als 20 nm herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit, Si-Nanodrähte mit Durchmessern unter 50 nm auf der Basis der kolloidalen Lithographie und des metallinduzierten Ätzens herzustellen, besteht darin, die Oberfläche von dickeren Drähten thermisch zu oxidieren und anschließend das Oxid selektiv zu entfernen. Diese Idee wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung am Forschungszentrum Rossendorf umgesetzt. Abbildung 3.11 zeigt dazu ein erstes Ergebnis. Ein Array von Drähten mit Durchmessern von 180 nm und einer Länge von 1 μm , siehe Abbildung 3.11(a), wurde 25 min lang bei einer Temperatur von 1050 $^{\circ}\text{C}$ thermisch oxidiert. Die Drähte bestehen nach diesem Oxidationsschritt aus einer Oxidhülle und einem kristallinen Kern. Die Oxidhülle wird in HF

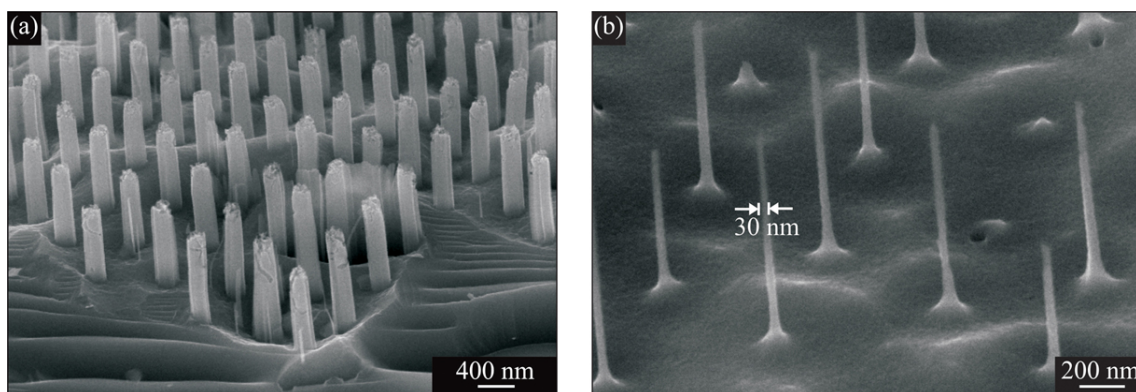


Abbildung 3.11: Oxidationsansatz zur Erzeugung dünner Nanodrähte: (a) Ausgangsdrähte mit Durchmessern von ca. 180 nm und (b) dünne Si-Nanodrähte mit einem Durchmesser von 30 nm nach dem Entfernen der Oxidschicht in HF

entfernt, so dass frei stehende, kristalline Nanodrähte mit einem Durchmesser von 30 nm stehen bleiben, siehe Abbildung 3.11(b). Es ist zu erwarten, dass mit Ausgangsdrähten geringerer Durchmesser durch den Oxidations- und Ätzschritt auch Arrays von Drähten < 30 nm erzeugt werden können. Entsprechende Experimente werden derzeit durchgeführt.

Zusätzlich dazu, dass durch diesen Schritt sehr dünne Drähte hergestellt werden können, erweitert er die Anwendung der kolloidalen Lithographie auf den Bereich dünner Drähte mit großen Abständen untereinander. Aufgrund eines zu inhomogenen Abtrages der PS-Partikel bei zu hohen Plasmaätzzeiten ist dieser Bereich mit der zuvor vorgestellten Methode nicht erreichbar, siehe Abbildung 3.6.

3.3 Al₂O₃-templatbasierte Lithographie und metallinduziertes Ätzen

Um Nanodrahtdurchmesser unterhalb von 50 nm herstellen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt [31]. Dabei dienen Al₂O₃-Membranen mit Porendurchmessern < 50 nm als Template für die Lithographie. Diese Membranen haben sich bereits für die Herstellung von funktionellen Nanostrukturen wie Polymer-Nanoröhren [114], Metall-Nanopartikelarrays [115], Nanokondensatoren [116] oder nanoporöses Si [117, 118] bewährt. Die verwendeten Al₂O₃-Membranen, die durch einen zweistufigen Anodisierungsprozess [119, 120] hergestellt werden, zeichnen sich dadurch aus, dass die Poren parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet und nicht miteinander vernetzt sind. Zudem sind sie durch eine scharfe Größenverteilung der Porendurchmesser und Porentiefe gekennzeichnet. Porengrößen und Abstände können während des Herstellungsprozesses kontrolliert werden [121–123]. Die Durchmesser können von 10 nm bis 350 nm mit einer Porendichte von $(5 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^{10})$ Poren/cm² variiert werden [122, 124]. Im Unterschied zur kolloidalen Lithographie sind diese beiden Parameter hier nicht getrennt einstellbar.

3.3.1 Herstellung von Si-Nanodrähten mit Hilfe von Al₂O₃-Templaten

Im Gegensatz zur bereits vorgestellten Methode zur Herstellung von Si-Nanodrähten unter Verwendung einer kolloidalen Lithographiemaske, wird hier nun eine Al₂O₃-Membran zur Maskierung des zu strukturierenden Si-Substrates genutzt. Dadurch ergeben sich als zusätzliche Prozessschritte zur Vorstrukturierung des Si-Substrates die Herstellung von Al₂O₃-Membranen sowie das reaktive Ionenätzen (RIE). Die einzelnen Herstellungsschritte dieser neuen Methode zeigt dazu die Abbildung 3.12.

In einem ersten Schritt wird das Si-Substrat mit einer Al₂O₃-Membran maskiert. Dies erfolgt entweder durch den Transfer einer separat anodisch oxidierten Al₂O₃-Membran auf das Si-Substrat oder durch Aufbringen einer Aluminiumschicht und einer direkten Anodisierung auf dem Si-Substrat. Letztere Prozedur wird im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten angewendet und ist detailliert in Anhang A.2 beschrieben. Im nächsten Schritt werden mittels RIE durch die Poren der Al₂O₃-Membran nanometerskalige Ätzgruben in der Si-Substratoberfläche erzeugt. Die Durchmesser der Ätzgruben folgen aus der Größe der Templatporen. Die Form der Ätzgruben wird durch die Prozessparameter des RIE-Schrittes bestimmt. Nach dem Entfernen der Al₂O₃-Membran wird das vorstrukturierte Si-Substrat mit dem Metallkatalysator beschichtet und anschließend metallinduziert geätzt; es entstehen Si-Nanodrähte. Im letzten Schritt wird die Metallschicht entfernt.

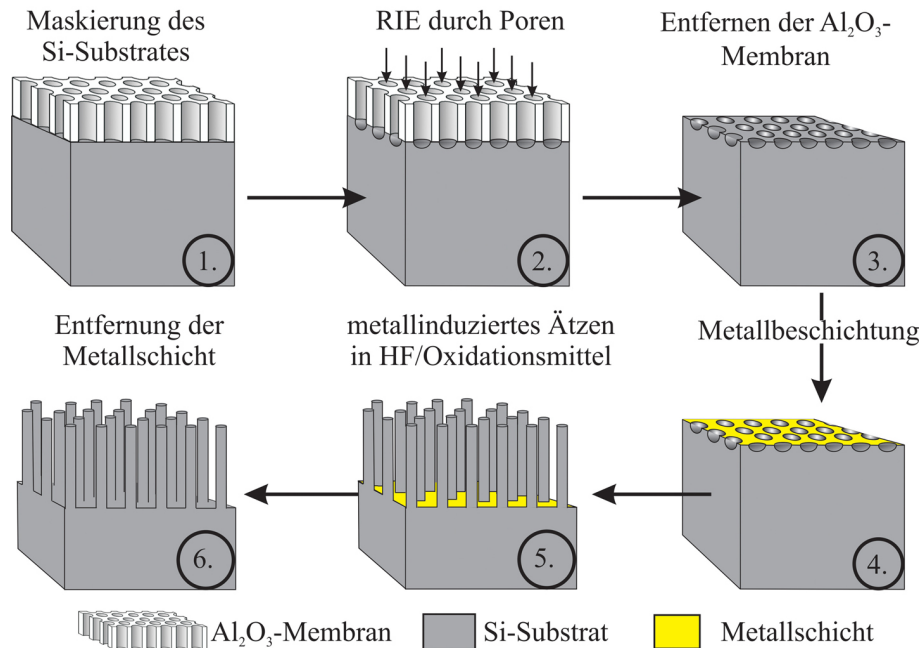


Abbildung 3.12: Schema zum metallinduzierten Ätzen von Si-Nanodrähten mit Hilfe einer Al_2O_3 -Membran: (1) Maskierung der Si-Substratoberfläche mittels Al_2O_3 -Membran, (2) reaktives Ionenätzen (RIE) durch die Poren der Al_2O_3 -Membran zum Erzeugen von Ätzgruben im Si-Substrat, (3) Entfernen des Al_2O_3 -Templates, (4) Abscheiden des Metallkatalysators, (5) metallinduziertes Ätzen in HF/Oxidationsmittel unter Bildung von Si-Nanodrähten und (6) Entfernen der Metallschicht

Die Vorstrukturierung des Si-Substrates sowie die Metallbeschichtung und das metallinduzierte Ätzen werden nun detaillierter beschrieben.

Vorstrukturierung des Si-Substrates

Die Abbildung 3.13(a) zeigt REM-Draufsichten zweier Al_2O_3 -Membranen mit hexagonal angeordneten Poren, die für das nachfolgende RIE als Ätzmaske dienen. Die Porendurchmesser betragen ca. 50 nm und ca. 25 nm (siehe Inset) bei Porendichten von $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Die mit diesen Al_2O_3 -Membranen maskierten Si-Substrate wurden in einer RIE-Ätzanlage (Plasmalab 100, Oxford Instruments) geätzt, so dass hexagonal angeordnete Ätzgruben in der Oberfläche des Si-Substrates entstanden. Anschließend wurde die Al_2O_3 -Membran durch das Eintauchen des Substrates für 20 min in auf 55 °C erhitzte 4.88 M Phosphorsäure entfernt und die Ätzgruben in der Si-Oberfläche freigelegt. Die Abbildung 3.13(b) zeigt eine REM-Aufnahme des vorstrukturierten Si-Substrates nach dem RIE, wobei im Hintergrund die Al_2O_3 -Membran im Querschnitt und im Vordergrund die Si-Substratoberfläche mit der Ätzgrubenstruktur zu sehen ist. Die Form der Ätzgruben wird durch die Optimierung der Ätzparameter so eingestellt, dass sich durch das Ätzen unterhalb der Al_2O_3 -Maske eine Grube mit einer Tiefe von 20 bis 30 nm bei einem Porendurchmesser von 50 nm bildet, siehe Querschnitts-Abbildung 3.13(c). Dazu wurden die maskierten Si-Substrate 70 s in einer Gasatmosphäre, zusammengesetzt aus 85 sccm SF_6 , 12 sccm O_2 bei einem Druck von 11.90 mbar, bei einer RF-Leistung von 50 W, (entsprechende Bias-Spannung beträgt dann 147 V) und einer ICP-Leistung von 1500 W geätzt.

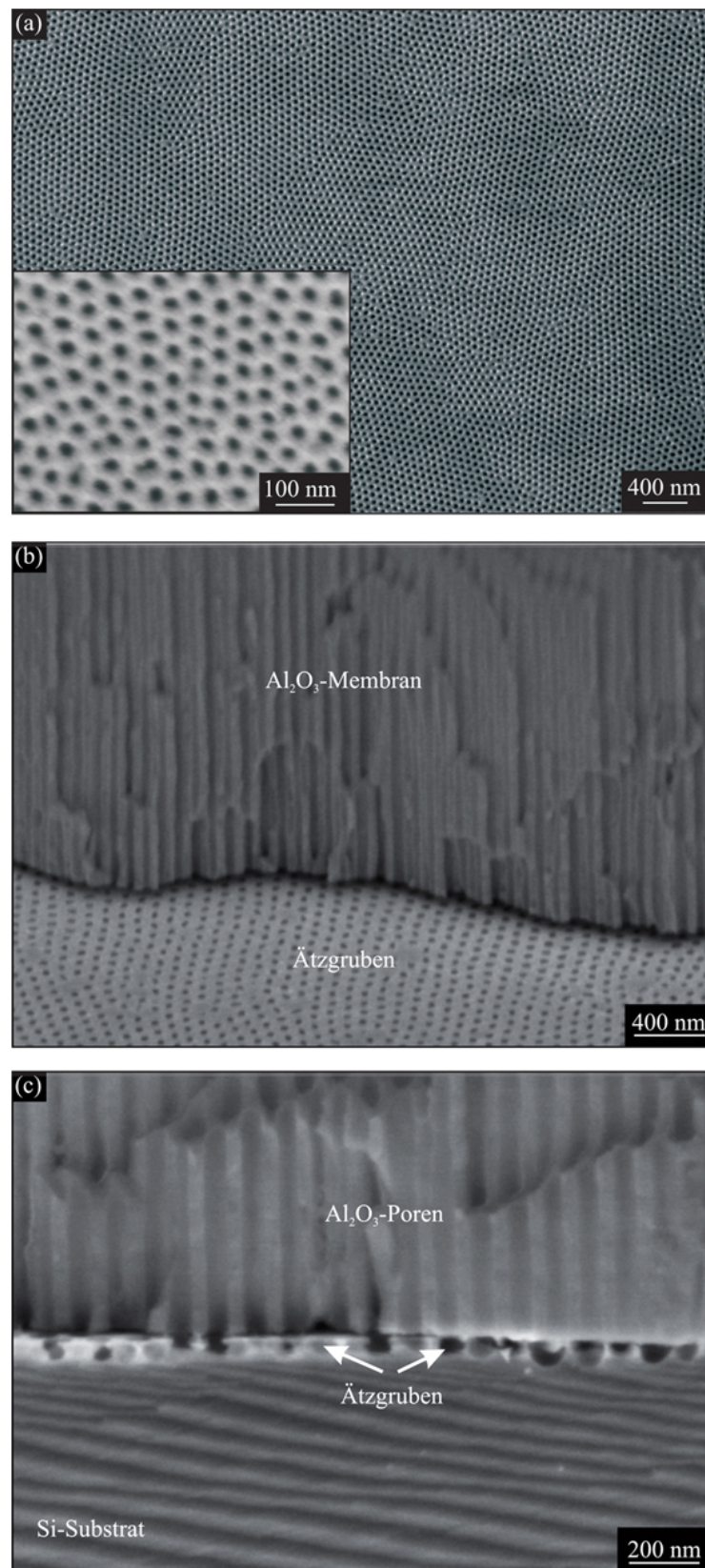


Abbildung 3.13: REM-Aufnahmen von: (a) einer Al₂O₃-Membran mit einer Porengröße von 50 nm und einer Al₂O₃-Membran mit einem Porendurchmesser 25 nm (siehe Inset) in der Draufsicht, (b) Ätzgruben in der Si-Substratoberfläche nach der RIE-Behandlung und (c) Ätzgruben im Substrat unter der darüberliegenden Al₂O₃-Membran

Metallbeschichtung und metallinduziertes Ätzen

Die vorstrukturierten Si-Substrate wurden mit einem 15 nm dicken Ag-Film in einer Sputteranlage (208HR, Cressington, UK) beschichtet. Dabei werden die gesamte Substratoberfläche und die Böden der Ätzgruben mit einem Ag-Film bedeckt. Die Seitenwände der Ätzgruben bleiben aufgrund ihrer verengten Öffnungen unbeschichtet. Dadurch entsteht eine Ag-Lochmaske, wobei die Durchmesser der Öffnungen mit der Größe der darunterliegenden Ätzgrube korrelieren. Nach einer Optimierung der Zusammensetzung der Ätzlösung konnten Si-Nanodrähte mit einer Ätzlösung bestehend aus 4.6 M HF und 0.44 M H₂O₂ bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die REM-Aufnahmen der Abbildung 3.14(a) und die detaillierte Ansicht (b) zeigen Si-Nanodrähte nach dem Entfernen der Ag-Schicht mit HNO₃. Die Durchmesser der Nanodrähte, die durch die Durchmesser der Ätzgruben bestimmt werden, betragen hier ca. 30 nm.

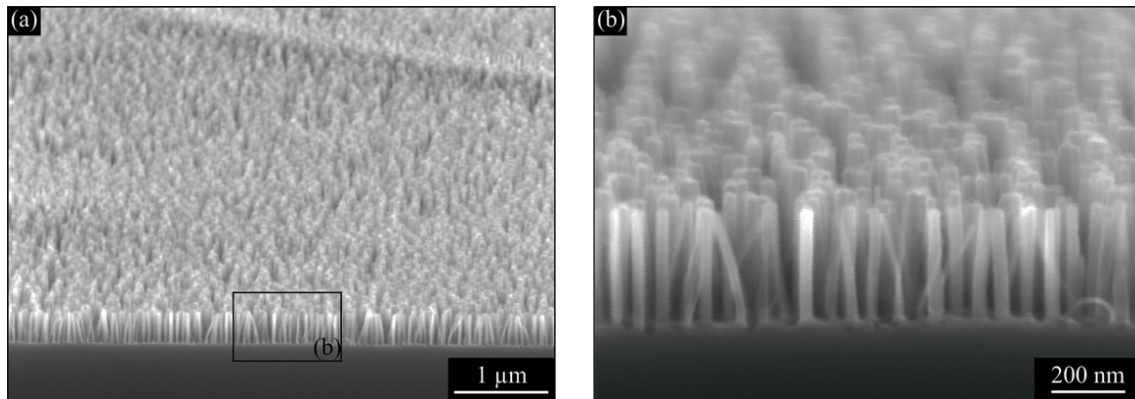


Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen von Si-Nanodrähten mit Durchmessern von 30 nm und einer Länge von 290 nm: (a) Übersichtsaufnahme, (b) detaillierte Aufnahme

Das in den Ätzgruben abgelagerte Silber zeigte allerdings keinen bzw. nur einen minimalen Einfluss (gelegentlich traten kleine Einkerbungen in den Drahtspitzen auf) auf die Herausbildung der Nanodrähte. Die Ag-Partikel selbst wurden nach dem Ätzen nicht mehr nachgewiesen.

3.3.2 Modifikation der Al₂O₃-templatbasierten Lithographie

Aufgrund der zahlreichen Prozessschritte ist die RIE-gestützte, Al₂O₃-templatbasierte Lithographie zur Herstellung von Nanodrähten mit Durchmessern < 50 nm sehr zeitaufwendig. Durch methodische Verbesserungen ist es gelungen, auf den RIE-Schritt vollständig zu verzichten [28]. Der verbesserte Herstellungsablauf ist in Abbildung 3.15(a) dargestellt. Analog zur RIE-gestützten Methode wird in einem ersten Schritt das Si-Substrat mit einer Al₂O₃-Membran maskiert. Im zweiten Schritt wird diese Al₂O₃-Membran mit Ag beschichtet, so dass sich ein kontinuierlicher Ag-Film mit geordneten Öffnungen auf der darunterliegenden Al₂O₃-Membran ausbildet, entsprechende REM-Aufnahme siehe Abbildung 3.15(b). Anschließend wird das maskierte Si-Substrat geätzt (hier: bei Raumtemperatur in 4.6 M HF und 0.44 M H₂O₂). Während des Ätzschrittes löst sich zum einen die Al₂O₃-Membran auf, und zum anderen lagert sich die Ag-Lochmaske direkt auf dem Si-Substrat ab, das dann geätzt wird (Schritt 3). Es bilden sich Si-Nanodrähte aus, siehe REM-Aufnahme Abbildung 3.15(c). Der letzte Schritt besteht darin, das Ag zu entfernen.

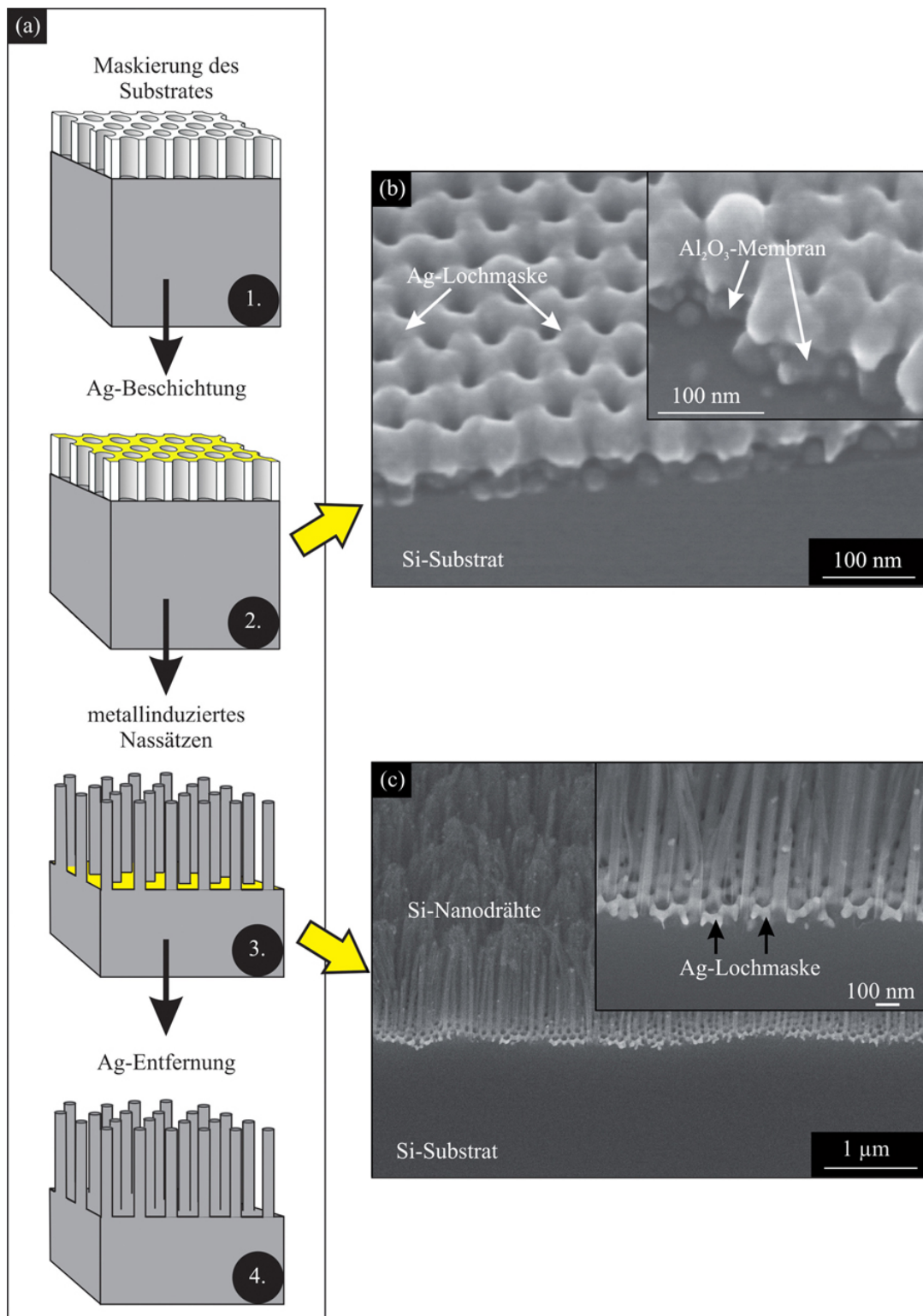


Abbildung 3.15: Modifizierte Methode zur Herstellung von Si-Nanodrähten unter Verwendung von Al₂O₃-Membranen (ohne RIE): (a) Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens, (b) Übersichts- und detaillierte REM-Aufnahme einer mit Metall beschichteten Al₂O₃-Membran vor dem metallinduzierten Ätzen und (c) Übersichts- und detaillierte REM-Aufnahme von geätzten Si-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 40 nm und einer Länge von 900 nm. Die Metall-Lochmaske umschließt die Si-Nanodrähte.

Sowohl bei der RIE-gestützten Methode als auch bei der zuletzt vorgestellten modifizierten Methode konnte der Durchmesser der Nanodrähte durch eine Erhöhung der Dicke des aufgesputterten Ag-Filmes gemäß [115] reduziert werden, da mit zunehmender Schichtdicke die Durchmesser der lithographischen Öffnungen im Ag-Film kleiner werden. Die Abbildung 3.16 zeigt REM-Aufnahmen von Si-Nanodrähten, die mit (a) einem 15 nm dicken Ag-Film und (b) einem 20 nm dicken Ag-Film erzeugt wurden. Es ist sowohl an den Draufsichten (b) und (e), als auch an den gekippten Ansichten (c) und (f) erkennbar, dass der Durchmesser durch die Erhöhung der Schichtdicke reduziert wurde. Mit einem 15 nm dicken Ag-Film wurden Nanodrahtdurchmesser von (43 ± 6) nm und mit einem 20 nm dicken Ag-Film Durchmesser von (26 ± 3) nm (Porendurchmesser der Al_2O_3 -Membran: ca. 50 nm) erzielt.

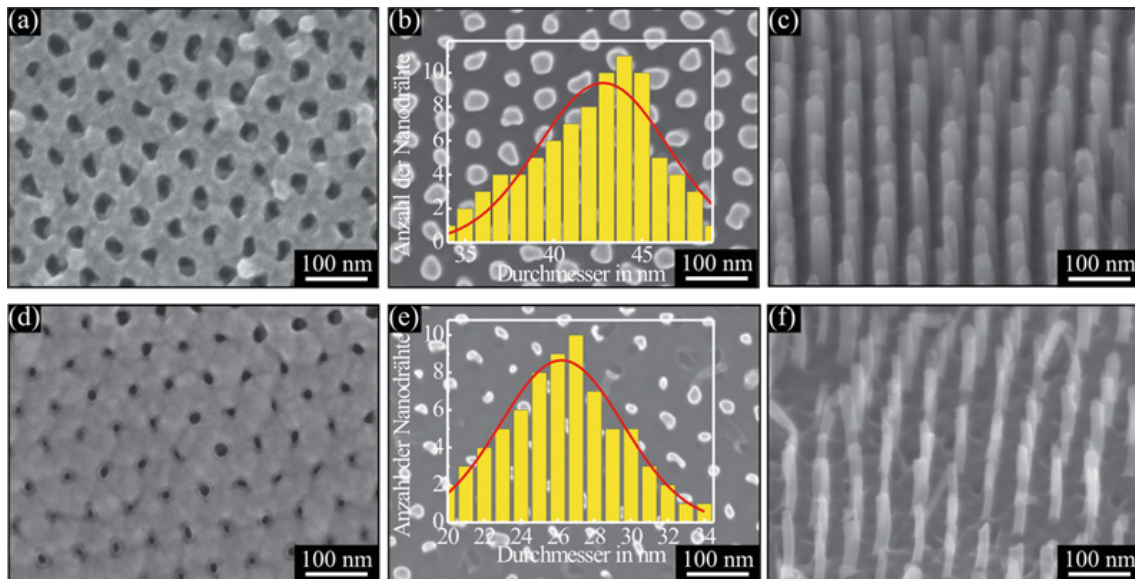


Abbildung 3.16: REM-Aufnahmen von Ag-Lochmasken unterschiedlicher Schichtdicke und damit geätzte Nanodrähte: (a) Schichtdicke: 15 nm, (b) Draufsichts- und (c) verkippte Aufnahme von Nanodrähten mit Durchmessern von 46 nm geätzt mit Ag-Lochmaske aus (a), (d) Schichtdicke: 20 nm, (e) Draufsichts- und (f) verkippte Aufnahme von Si-Nanodrähten mit Durchmessern von 26 nm geätzt mit Ag-Lochmaske aus (d)

3.4 Herstellung von Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähten

Am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle existierten bereits im Vorfeld dieser Arbeit Erfahrungen in der Herstellung von Si/Ge-Multischichten (Heterostrukturen). Eine Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme (TEM-Aufnahme) einer solchen typischen Si/Ge-Heterostruktur zeigt die Abbildung 3.17(a). Die Si/Ge-Schichtsysteme wurden epitaktisch mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) in einer MBE-Anlage vom Typ RIBER Siva 45 hergestellt. Dieses Verfahren zeichnet sich aus durch:

- ein epitaktisches Wachstum von Si/Ge-Heterostrukturen,
- die Möglichkeit einer *in situ* Dotierung der Si/Ge-Schichten mit verschiedenen Dotanten wie Bor, Arsen und Antimon,
- genau kontrollierbare Abscheidungsraten von Si, Ge und Dotanten.

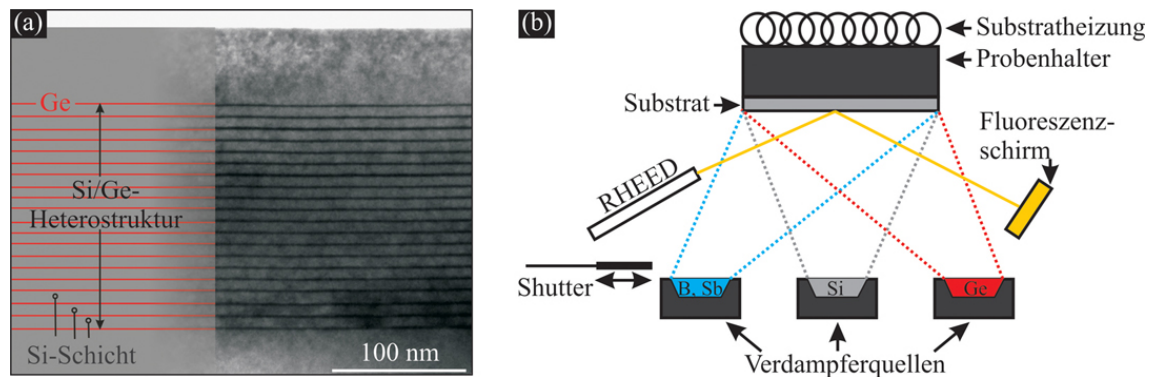


Abbildung 3.17: (a) Schema und TEM-Aufnahme eines Querschnittes eines Si/Ge-Heterostruktur-Substrates, das mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt wurde. Hier wurde auf einem Si-Substrat (Si(100), $6 - 10 \Omega \text{ cm}$) eine Si-Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm und 20 Perioden mit jeweils 0.8 nm Ge, 7.5 nm Si aufgewachsen. Abschließend wurde eine Si-Deckschicht mit einer Schichtdicke von 50 nm aufgebracht. Im Schema sind die Ge-Schichten rot und die Si-Schichten grau dargestellt. (b) zeigt das Schema zum Prinzip der MBE.

Letzteres ermöglichte die definierte Herstellung von Si/Ge-Multischichtperioden im Nanometerbereich.

Das Prinzip des MBE-Verfahrens ist schematisch in Abbildung 3.17(b) dargestellt. Bevor das Substrat in die UHV-Kammer der MBE-Anlage eingeschleust wird, erfolgt ein RCA-I-Reinigungsschritt, um Verunreinigungen vom Substrat zu entfernen. Das aufzubringende Material wird in Elektronenstrahlverdampferquellen erhitzt, so dass ein gerichteter Molekularstrahl entsteht, der zum Substrat gelangt. Dotierstoffe, die in niedrigen Konzentrationen in das Material eingebaut werden sollen, werden in Sublimationsquellen bis zum Erreichen ihres Dampfdruckes erhitzt. Die Verdampferquellen können dabei zeitversetzt betrieben werden, so dass Heteroschichten mit scharfen Übergängen oder scharfe Dotierprofile im Nanometermaßstab erzeugt werden können. Die realisierbaren Dotierdichten liegen für eine p-Dotierung im Bereich von $(1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ und für eine n-Dotierung zwischen $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Für das in Abbildung 3.17(a) gezeigte Beispiel einer Heterostruktur wurden auf einem Si-(100)-Substrat (B-dotiert, $6 - 10 \Omega \text{ cm}$) eine 100 nm dicke, undotierte Si-Schicht, darauffolgend 20 Perioden aus jeweils einer Ge-Schicht mit einer Dicke von 0.8 nm und einer Si-Schicht mit einer Dicke von 7.5 nm sowie abschließend eine Si-Deckschicht mit einer Schichtdicke von 50 nm epitaktisch aufgewachsen.

Um eine Aussage über den Ge-Gehalt der Si/Ge-Schichtstrukturen zu erhalten, wurden die für diese Arbeit relevanten Si/Ge-Heterostruktur-Substrate mittels Röntgenbeugung (XRD) in Reflexgeometrie untersucht. Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Phasenanalyse von Mineralien, Metallen und Einkristallschichtsystemen [125, 126], die eine zerstörungsfreie Messung mit geringem präparativen Aufwand erlaubt. Die Experimente wurden mit einem Philips Analytical Materials Research Diffraktometer mit einem $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Monochromator ($\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$) bei einer Beschleunigungsspannung von 50 kV und einem Kathodenstrom von 40 mA durchgeführt.

Die Abbildung 3.18(a) zeigt einen typischen $\theta/2\theta$ -Scan mit den charakteristischen Satellitenpeaks für die vermessene Si/Ge-Schichtstruktur der Abbildung 3.17(a). Die Position des Peaks nullter Ordnung entspricht der Gitterkonstanten einer einzelnen Schicht. Zur genauen Bestimmung der Position des Peaks nullter Ordnung wurde 2θ gegen die Beugungs-

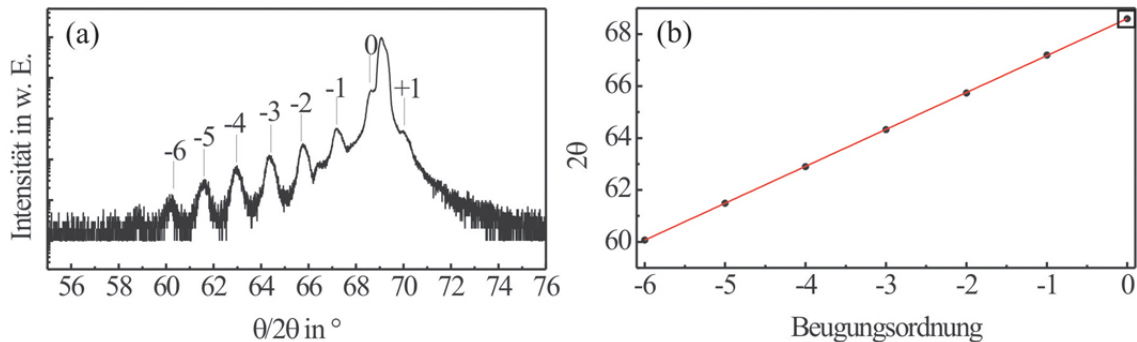


Abbildung 3.18: Bestimmung des Ge-Gehaltes der Ge-Schichten am Beispiel des Si/Ge-Heterostruktur-Substrates aus Abbildung 3.17(a): (a) gemessenes Röntgendiffraktogramm, (b) graphische Darstellung des Winkels 2θ in Abhängigkeit von der Beugungsordnung

ordnung in Abbildung 3.18(b) aufgetragen und zur nullten Ordnung extrapoliert (siehe eingerahmter Punkt). Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (3.2) wurde die Gitterkonstante für Ge ermittelt und nach der Vegard'schen Regel³ der Ge-Gehalt mit einem Wert von 15 % für die Si/Ge-Struktur der Abbildung 3.17(a) bestimmt.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

Hierin ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Cu-K $_{\alpha_1}$ -Linie, d_{hkl} der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel.

Auf diese Weise wurden alle Si/Ge-Heterostruktur-Substrate hinsichtlich ihres Ge-Gehaltes charakterisiert. Der Ge-Gehalt der hier verwendeten Substrate lag im Bereich von 7 % bis 30 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, aus diesen Si/Ge-Heterostruktur-Substraten Nanodrähte auf der Basis des metallinduzierten Ätzens herzustellen [31]. Die daraus resultierenden Nanodrähte beinhalten ein solches Si/Ge-Schichtsystem. Nanodrähte mit einer eingebauten Si/Ge-Heterostruktur könnten ebenfalls für thermoelektrische Anwendungen interessant sein, da in ihnen die Wärmeleitung zum einen durch die Behinderung des Phononentransportes durch den engen Drahtdurchmesser und zum anderen durch die Streuung an den Schichtgrenzen vermindert ist [127–130].

Die Herstellung der Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähte erfolgte sowohl mit Hilfe der kolloidalen Lithographie als auch mit der Al $_2$ O $_3$ -templatbasierten Lithographie und anschließendem metallinduzierten Ätzen. Die Abbildung 3.19 (a, b) zeigt REM-Aufnahmen hexagonal angeordneter Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähte mit einem Durchmesser von (18 ± 3) nm und einer Länge von ca. 240 nm. Die innere Struktur und die Morphologie der Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähte aus Abbildung 3.19(a) wurde mittels TEM untersucht. Im oberen Bereich des kristallinen Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrahtes ist die Si/Ge-Multischicht zu sehen, siehe Abbildung 3.19(c). Die Si-Schichten erscheinen hierbei heller, die Ge-Schichten sind dunkler. Darüberhinaus wurden mit Hilfe einer HRTEM-Aufnahme die Netzebenen des Si- und des Ge-Kristalls abgebildet, siehe Abbildung 3.19(d). Deutlich ist die ungestörte kristalline Struktur des Ausgangsschichtsystems zu sehen.

³beschreibt lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten eines Mischkristalles bzw. einer Legierung von der Gitterkonstanten der jeweiligen Komponenten

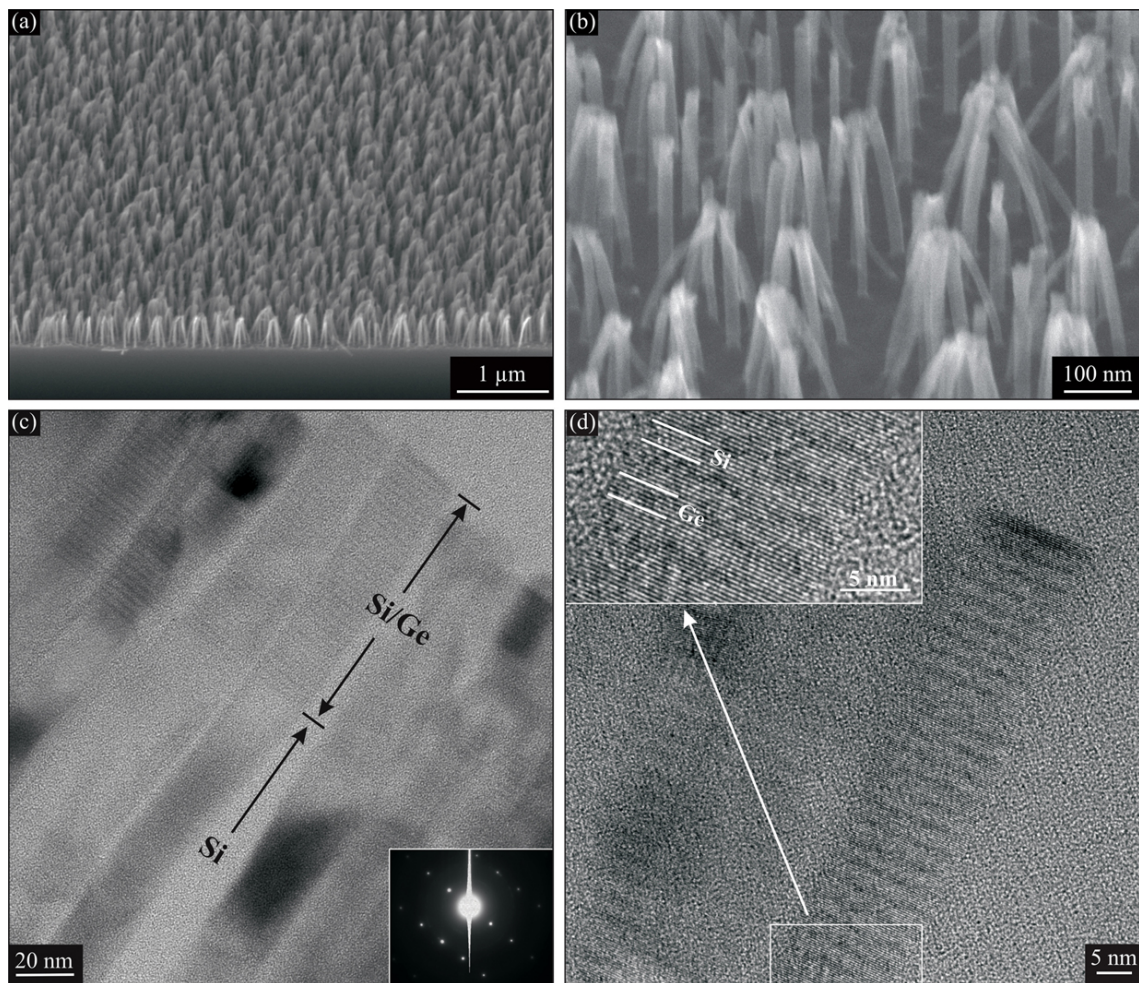


Abbildung 3.19: Si/Ge-Heterostruktur-Nanodrähte mit einem Durchmesser von 18 nm und einer Länge von 240 nm: (a) Übersichts-REM-Aufnahme und (b) detaillierte Ansicht, (c) TEM- und (d) HRTEM-Aufnahme. Die TEM-Aufnahme zeigt deutlich die Si/Ge-Multischicht innerhalb der Nanodrähte, die auch nach dem metallinduzierten Ätzen erhalten bleibt. Das Inset demonstriert die Einkristallinität der Nanodrähte [31].

3.5 Quantitative Analyse des Ordnungsgrades von Nanodrahtarrays

Neben dem Bestreben, immer kleinere Strukturen erzeugen zu können, ist auch die Qualität der Ordnung dieser Strukturen für verschiedene Anwendungen entscheidend. Nachfolgend soll der Ordnungsgrad von Si-Nanodrahtarrays, die im Rahmen dieser Arbeit nach den in Abschnitten 3.2 und 3.3 vorgestellten Verfahren hergestellt wurden, quantitativ beurteilt werden.

Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, wird die Ordnung dieser Nanodrahtarrays durch selbstorganisierte Lithographiemasken bestimmt. Diese Lithographiemasken, bestehend aus PS-Partikeln oder porösen Al_2O_3 -Membranen, weisen typische Domänenstrukturen auf, die sich während des Herstellungsprozesses auf die Nanodrahtarrays übertragen.

Mit Hilfe einer Farbcodierung kann diese Domänenstruktur sichtbar gemacht werden, wobei Bereiche mit gleicher Winkelorientierung die gleiche Farbe erhalten. Das Konzept dieser Farbcodierung geht auf [131] zurück. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Strukturorientierung (von PS-Partikeln oder Poren der Al_2O_3 -Membran) an einer Domänengrenze ändert. Fehlstellen und Domänengrenzen bleiben in der Darstellung weiß. Die Abbildung 3.20 zeigt exemplarisch die Farbcodierung einer PS-Partikelmaske und einer Al_2O_3 -Membran. Während sich die PS-Partikel in großen Bereichen gleichorientiert anordnen und demnach mikrometergroße Domänenbereiche ausbilden, sind die Bereiche gleicher Orientierung im Fall der Al_2O_3 -Membran wesentlich kleiner.

Im Folgenden werden nun die Si-Nanodrahtarrays, die mit Hilfe dieser Lithographiemasken hergestellt wurden, hinsichtlich ihres Ordnungsgrades quantitativ untersucht und charakterisiert.

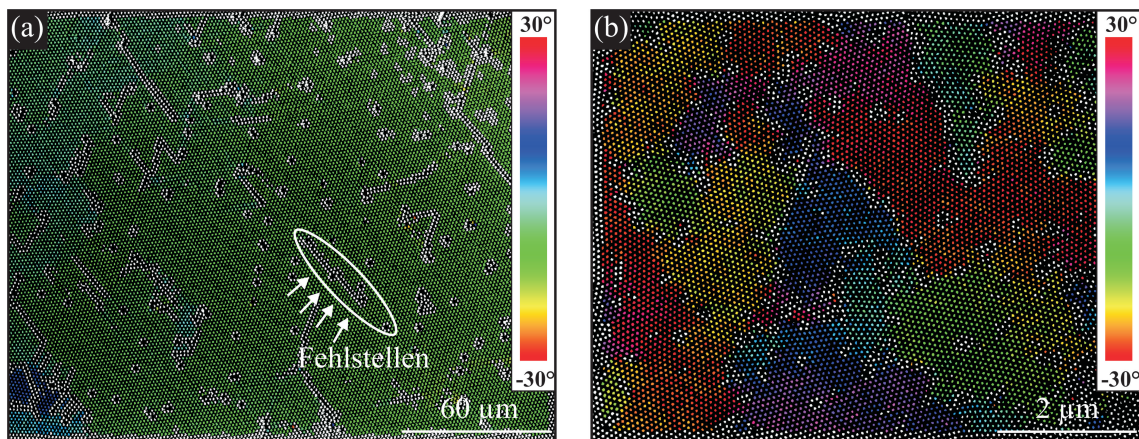


Abbildung 3.20: REM Aufnahme von (a) einer PS-Partikelmaske mit 21720 PS-Partikeln und (b) einer Al_2O_3 -Membran mit 11517 Poren. Die PS-Partikel bzw. die Poren wurden auf der Basis der berechneten Winkel eines Partikels bzw. einer Pore mit seinen sechs Nachbarn farbcodiert. Wenn ein Partikel bzw. eine Pore keine hexagonale Koordination besitzt, wird es weiß dargestellt.

3.5.1 Realraumbasierte Methode zur Analyse des Ordnungsgrades

Um die Anordnung der hergestellten Si-Nanodrähte im Array zu charakterisieren, eignen sich statistisch-morphometrische Auswertungen von REM-Bildern. Häufigkeitsverteilungen wie die *Paarverteilungsfunktion (PDF)* und die *Winkelverteilungsfunktion (ADF)* stellen dazu wichtige Hilfsmittel dar. Für die Berechnung der PDF und ADF wurde am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle eine Realraummethode entwickelt, die nachfolgend angewendet wird [132].

Die PDF trägt Informationen der Häufigkeitsverteilung der Abstände zwischen den Nanodrähten und den Nanodrahtnachbarn höherer Ordnung. Praktisch wird die PDF bestimmt, indem man ein Histogramm der relativen Häufigkeiten von Abstandsbereichen (Klassen) aufstellt. Für eine hohe Anzahl von Messungen und Klassen geht das gemessene Histogramm in die PDF über. Der resultierende Verlauf der PDF charakterisiert den Ordnungsgrad der Nanodrahtarrays. Die Abbildung 3.21(a) zeigt dazu schematisch die Verteilung der Abstände zu den nächsten Nachbarn in einem idealen hexagonalen Gitter.

Die ADF enthält Informationen über die Häufigkeiten der Winkel, die ein Nanodraht mit zwei direkt benachbarten Nanodrähten einschließt. Auch hierfür werden die relativen

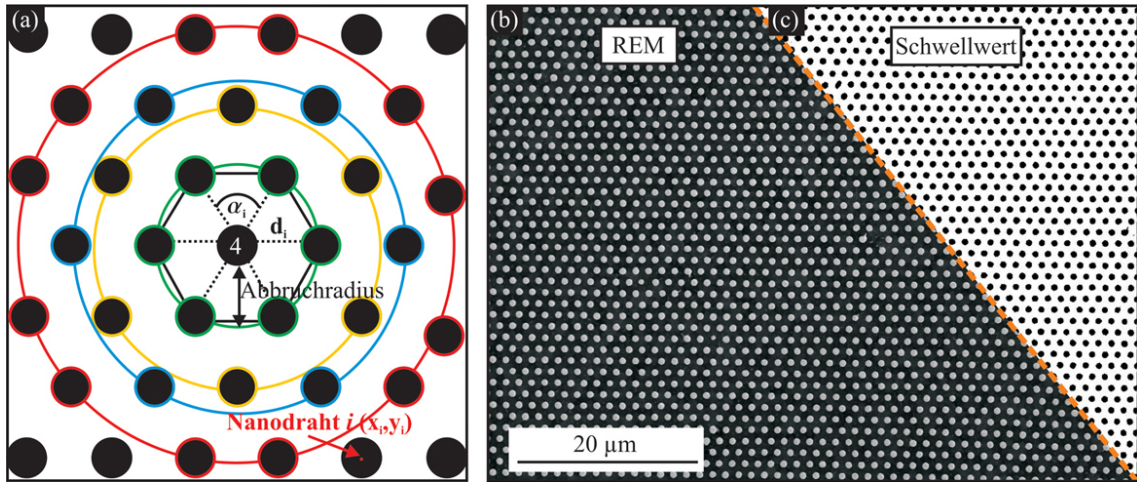


Abbildung 3.21: (a) Schematische Darstellung einer typischen hexagonalen Anordnung der Drähte, (b) REM-Aufnahme eines Nanodrahtarrays zur quantitativen Charakterisierung der hexagonalen Anordnung der Drähte und (c) Schwellwertsetzung an diesem Drahtarray in einem Bildverarbeitungsprogramm. Die daraus bestimmten Koordinaten (x_i, y_i) der einzelnen Drähte werden als Ausgangspunkt für die Bestimmung der PDF und ADF verwendet.

Häufigkeiten der Winkel in Abhängigkeit der Winkel aufgetragen. Anhand des Graphs wird der häufigste Winkel bestimmt, so dass eine Aussage über den Gittertyp getroffen werden kann. Bei einem hexagonalen Gitter beispielsweise beträgt der häufigste Winkel 60° . Für die Berechnung der ADF muss ein Abbruchradius definiert werden, um nur die nächsten Nachbarn des Nanodrahtes mit in die Berechnung einzubeziehen. Der Abbruchradius ergibt sich aus dem Minimum zwischen dem ersten und zweiten Maximum der PDF.

Als Grundlage für die Datenerfassung zur anschließenden Berechnung der PDF und ADF dienen REM-Aufnahmen geätzter Si-Drähte, siehe Abbildung 3.21(b). Bei den REM-Aufnahmen handelt es sich um 8-Bit-Graustufenbilder mit einer Größe von 1280×1000 Pixel. Durch Setzen eines Schwellwertes können Drähte eindeutig vom Hintergrund getrennt werden, siehe Abbildung 3.21(c). Mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogrammes (hier: ImageJ) kann dann eine Erfassung der zentralen Koordinaten der jeweiligen Drähte (dargestellt durch zusammenhängende Pixelbereiche) durchgeführt werden. Auf der Basis dieses Datensatzes erfolgt die anschließende Berechnung der PDF und ADF.

Zusätzlich können unter Betrachtung der Halbwertsbreiten der PDF und ADF Aussagen über die Güte und Qualität der Drahtarrays gewonnen werden. Die relative Halbwertsbreite Q wird hierbei als *Gütefaktor* definiert:

$$Q = \frac{A_H}{A_{\text{Max}}}. \quad (3.3)$$

Hierin sind A_H die Halbwertsbreite des entsprechenden Maximums der PDF oder ADF und A_{Max} der Abstand bzw. Winkel dieses Maximums vom Zentralwert.

3.5.2 Ordnungsgrad von Si-Drahtarrays mittels PS-Partikeln

Die quantitative Bildanalyse eines Si-Drahtarrays, das mit Hilfe einer PS-Partikelmaske strukturiert wurde, ist in Abbildung 3.22(a) gezeigt. Es konnten 2249 Si-Drähte mit einem durchschnittlichen Durchmesser von (780 ± 2) nm identifiziert werden. Die Abstände

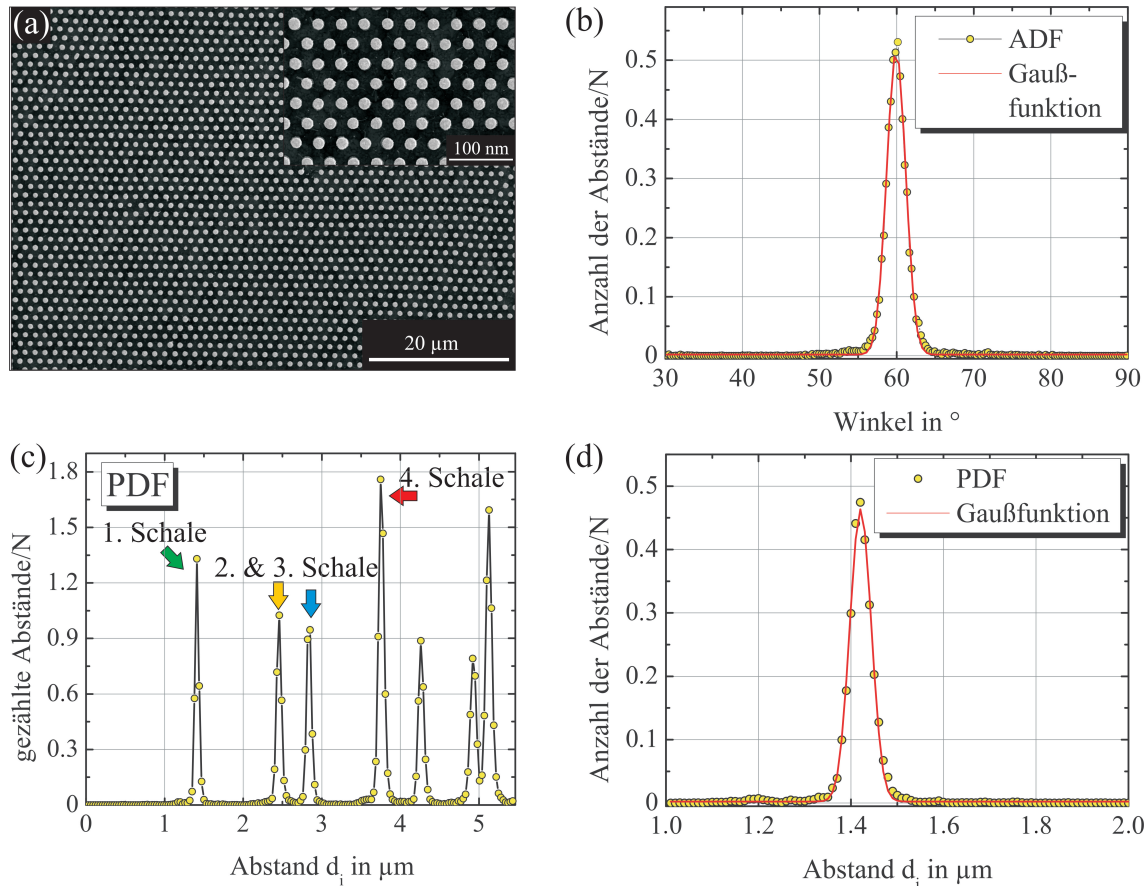


Abbildung 3.22: ADF und PDF von geätzten Si-Drähten unter Verwendung von PS-Partikel-Lithographiemasken: (a) REM-Aufnahme des vermessenen Si-Drähtarrays, (b) ADF, (c) PDF, (d) erstes Maximum der PDF

und Winkel wurden zur Berechnung von PDF und ADF in je 200 Klassen eingeteilt. Gemäß der ADF sind die Drähte in einem nahezu idealen hexagonalen Gitter angeordnet (b). Dies ist an dem sehr hohen Maximum erkennbar. Diese Verteilung kann mit einer Gaußfunktion angenähert und die entsprechende Halbwertsbreite mit 2.88° bestimmt werden. Demnach liegt das Maximum mit einer schmalen Verteilung um den Winkel 59.55° bei einem Gütefaktor von $Q_{ADF} = 4.8\%$. In Abbildung 3.22(c) ist die relative Häufigkeit der Drahtabstände bis zu Drahtabständen von $5.5 \mu\text{m}$ aufgetragen. Anhand der scharfen Verteilung der Abstände der erfassten Drähte ist ein nahezu kristalliner Ordnungsgrad zu erkennen. Die x -Position des ersten Maximums entspricht den Abständen zu den nächsten Nachbarn, also der Gitterkonstanten. Der Fit des ersten Maximums der PDF mit einer Gaußfunktion ergibt eine Gitterkonstante von $1.42 \mu\text{m}$ bei einem Gütefaktor von $Q_{PDF} = 3.8\%$. Die anschließenden Schalen mit Drähten befinden sich dann in Abständen von $2.45 \mu\text{m}$ und $2.84 \mu\text{m}$. Diese beiden Schalen und die entsprechenden Maxima (2 und 3) der PDF liegen sehr dicht beieinander (siehe Abbildung 3.22(c)).

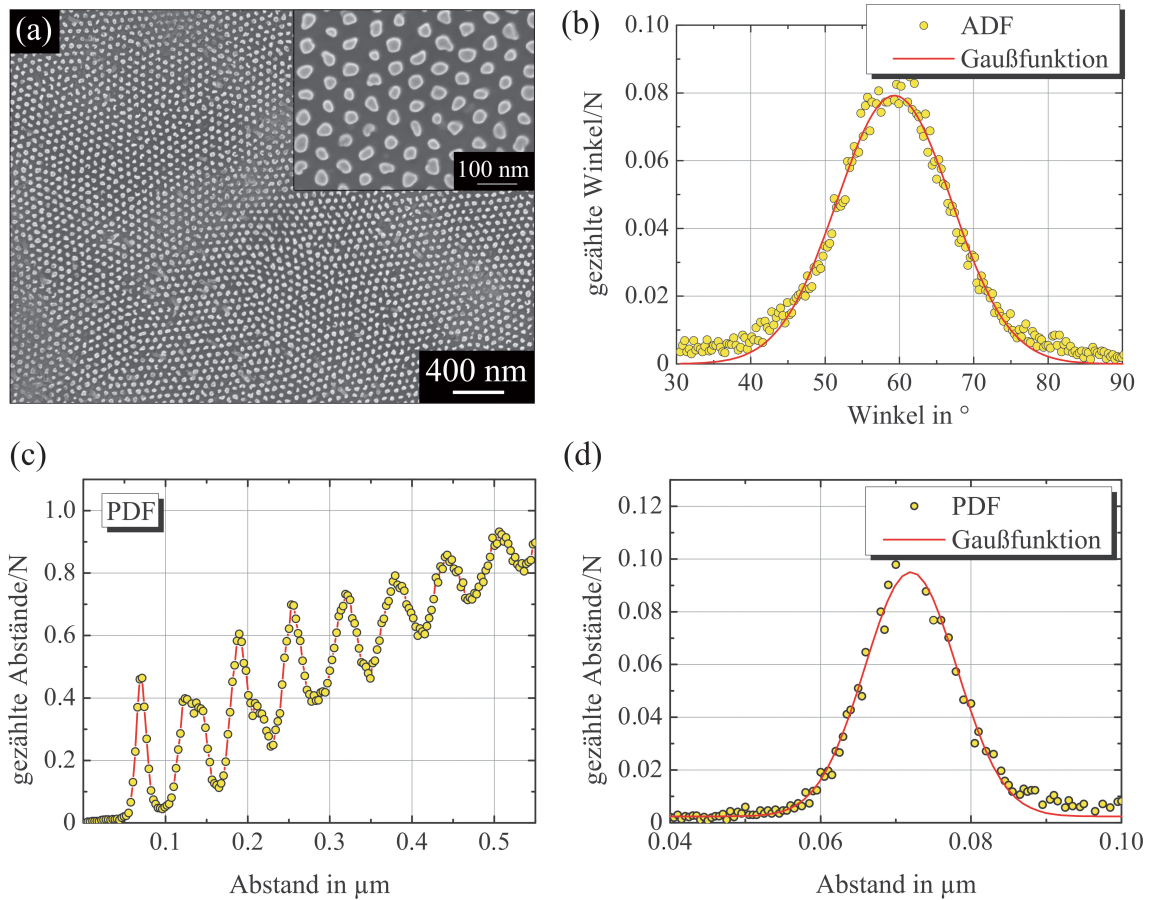


Abbildung 3.23: ADF und PDF von geätzten Si-Nanodrähten auf der Basis von Al_2O_3 -Lithographiemasken: (a) REM-Aufnahme des zur Berechnung verwendeten Si-Nanodrahtarrays, (b) ADF, (c) PDF, (d) erstes Maximum der PDF. Die Maxima der PDF werden mit zunehmendem Abstand unschärfer. Dies weist auf eine Abweichung von der idealen hexagonalen Anordnung hin.

3.5.3 Ordnungsgrad von Si-Nanodrahtarrays mittels Al_2O_3 -Membran

Die Anordnung der Si-Nanodrähte, die mit Hilfe einer Al_2O_3 -Membran strukturiert wurde, unterscheidet sich erheblich von der Ordnung der zuvor gezeigten Si-Nanodrähte.

Als Lithographiemaske diente hier eine Al_2O_3 -Membran mit Porendurchmessern von ca. 45 nm. Die daraus resultierenden Si-Nanodrähte, die einen durchschnittlichen Durchmesser von (51 ± 12) nm besitzen, sind in der REM-Aufnahme der Abbildung 3.23(a) zu sehen. Es wurden 3647 Si-Nanodrähte in dieser REM-Aufnahme erfasst und in die Berechnung einbezogen. Die Abstände und Winkel wurden zur Bestimmung von PDF und ADF in je 200 Klassen eingeteilt. In der Abbildung 3.23(b) ist die ADF dargestellt. Im Vergleich zu den Nanodrahtarrays, die mittels PS-Partikelmasken hergestellt wurden, ist die Winkelverteilung wesentlich breiter. Das Maximum liegt bei 59.31° . Der Gütefaktor beträgt für die Winkelverteilung $Q_{\text{ADF}} = 27.72\%$. Diese Verbreiterung des Maximums deutet darauf hin, dass die Nanodrähte nicht ideal hexagonal angeordnet sind. Dies kann zum einen an der Domänenstruktur der porösen Al_2O_3 -Lithographiemaske und zum anderen an Störstellen liegen. Dennoch ist eine hexagonale Ordnung zu erkennen. Die PDF in Abbildung 3.23(c) verdeutlicht ebenfalls den Einfluss der Domänenstruktur. Während das

erste Maximum der Abstandsverteilung mit einem Gütefaktor von 20.13 % relativ scharf ist, werden nachfolgende Maxima mit zunehmenden Abständen unschärfer. Dies lässt sich mit der Domänenstruktur der verwendeten Al_2O_3 -Membran begründen, die während der Herstellungsprozedur auf die Nanodrahtanordnung übernommen wird. Aufgrunddessen weisen auch die Nanodrahtarrays eine typische Domänenstruktur auf, geprägt durch Defekte an den Domänengrenzen.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Methode der templatbasierten (kolloidale PS-Partikelmaske, Al_2O_3 -Membran) Lithographie in Verbindung mit metallinduziertem Ätzen zur Herstellung von Si-Nanodrähten beschrieben. Diese flexible Methode erlaubt es, hexagonale Si-Nanodrahtarrays einfach und produktiv auf wafergroßen Bereichen nahezu fehlordnungs-frei herzustellen. Durchmesser, Dichte und Länge der Drähte sind dabei in einem weiten Bereich frei wählbar. Es wurden experimentell Dichten bis zu $6 \cdot 10^{10}$ Nanodrähte/ cm^2 und Aspektverhältnisse von über 40 erreicht.

Für Drähte unterhalb von 50 nm Durchmesser, wo Quanteneffekte bedeutsam werden, wurden enge Metall-Lochmasken unter Verwendung von Al_2O_3 -Membranen erzeugt. Durch die unerwartete Eigenschaft der Metallschicht, sich nach dem Auflösen der darunter befindlichen Al_2O_3 -Membran durch HF auf das Si-Substrat abzulegen, ist es sogar möglich, auf den aufwendigen RIE-Schritt zu verzichten. So ist die neu entwickelte Al_2O_3 -Membran-Lithographie in der Anwendung nicht deutlich komplizierter als die kolloidale Lithographie. Auch diese Methode ergibt hexagonal angeordnete Nanodrahtarrays.

Durch eine Erweiterung der PS-Partikel-basierten kolloidalen Lithographie werden Nanodrahtdurchmesser unterhalb von 50 nm möglich. Ein Ansatz besteht darin, eine zusätzliche, durchgehende PS-Schicht zwischen Partikelmaske und Substrat aufzubringen und so die Einschränkung des Lift-off-Prozesses für kleine Partikeldurchmesser zu umgehen. Eine weitere hier vorgestellte Möglichkeit ist es, die Oberfläche der bereits geätzten Drähte zu oxidieren und das Oxid selektiv zu entfernen.

Durch Strukturierung und metallinduziertes Ätzen von epitaktisch gewachsenen eindimensionalen Si/Ge-Schichtsystemen mittels MBE ist es erstmalig gelungen, solche Si/Ge-Nanodrahtarrays herzustellen. Diese Drähte sind zudem ein wichtiges Werkzeug zur Aufklärung des Ätzprozesses, der im nächsten Kapitel beschrieben wird.

Der metallinduzierte Ätzprozess bei Verwendung von Metallfilmen

Bei der Herstellung von Si-Nanodrähten wurden Phänomene beobachtet, die in der Literatur bisher nicht beschrieben sind. Der Grund hierfür ist, dass der Ätzmechanismus selbst noch nicht geklärt ist. Insbesondere ist der Ladungs- und Massentransport während des metallinduzierten Ätzens mit lateral ausgedehnten Metallfilmen als Katalysator noch unverstanden. In diesem Kapitel werden Experimente beschrieben, die das Verständnis des Ätzprozesses voranbringen. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss von Prozessparametern auf die Struktur der Si-Nanodrähte genauer studiert. Letztere Experimente erlauben Rückschlüsse auf den Mechanismus selbst. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist ein neues Modell des Ätzprozesses, das sowohl die Beobachtungen beim metallinduzierten Ätzen als auch bei der Herstellung von Si-Nanodrähten plausibel beschreibt.

4.1 Einführung

Die Herstellung von Si-Nanodrähten basierend auf dem metallinduzierten Ätzen, wie sie im vorhergehenden Kapitel 3 vorgestellt wurde, beruht auf einer lokal begrenzten Oxidation und Auflösung von Si unterhalb eines lateral ausgedehnten, lithographisch strukturierten Metallfilmes (Metall-Lochmaske). Für die Beschreibung des zugrundeliegenden Ätzmechanismus, insbesondere für den Ablauf des Ladungs- und Massentransportes, gibt es in der Literatur bisher kein geeignetes Modell. Die veröffentlichten Untersuchungen beschränken sich hingegen auf das Ätzverhalten isolierter Metallpartikel [33–35, 80–82]. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, führen beispielsweise Chartier et al. [33] das katalytische Ätzen von Metallpartikeln auf zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse zurück: (i) die Bildung von porösem Si und (ii) das Elektropolieren in Abhängigkeit von der lokalen Stromdichte. Im Fall von isolierten Partikeln mit geringer Kontaktfläche zum Si-Substrat ist dieses Modell plausibel. Hier kann der Elektrolyt von allen Seiten unter die Metallpartikel gelangen, wodurch das Si direkt an der Grenzfläche Metall/Si oxidiert und anschließend durch die HF herausgelöst wird.

Diese Modellannahme ist allerdings nicht für Versuche mit strukturierten, geschlossenen Metallschichten mit einer größeren lateralen Abmessung, wie es bei der Herstellung von geordneten Si-Nanodrähten der Fall ist, anwendbar. Hier kann der Elektrolyt nicht unter die Ag-Schicht gelangen, so dass das Modell von Chartier et al. nicht auf das Ätzen von lateral ausgedehnten Metallfilmen übertragen werden kann.

Während der Herstellung von Si-Nanodrähten wurde zudem beobachtet, dass sich stets unterhalb der Metallschicht eine geschlossene poröse Si-Schicht prozessabhängiger Dicke befand. Diese Beobachtung wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben und erklärt.

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 4.1 zeigen beispielhaft einige unterschiedlich ausgeprägte poröse Strukturen, die aus verschiedenen dotierten Si-Substraten geätzt wurden: (a) dessen Querschnitt von einer dünnen porösen Schicht bedeckt ist. In (b) sind Si-Drähte mit einer vollständig porösen Struktur zu sehen. Unterhalb der Si-Drähte und des Metallfilmes befindet sich eine poröse Schicht, die ca. 600 nm dick ist. In Abbildung 4.1(c) ist die poröse Schicht deutlich dicker (Dicke: 4.46 μm , Länge der Drähte: 730 nm) als die Drähte hoch sind. Dass es sich in den drei gezeigten Fällen um eine poröse Schicht handelt, zeigt die TEM-Aufnahme der Abbildung 4.1(d) exemplarisch.

Ein geeignetes Modell des Ätzprozesses muss somit folgende Fragen beantworten:

- Was ist der zugrundeliegende Mechanismus des metallinduzierten Ätzens? Wie verläuft der Massen- und Ladungstransport?
- Welcher Mechanismus erklärt die Bildung der porösen Schicht?
- Welchen Einfluss haben die Prozessparameter auf die Struktur der Si-Nanodrähte und auf die Bildung der porösen Schicht?

Diese Fragestellungen wurden experimentell untersucht. Davon abgeleitet wird am Ende des Kapitels ein neues Modell zur Beschreibung des metallinduzierten Ätzprozesses mit lateral ausgedehnten Metallfilmen vorgeschlagen.

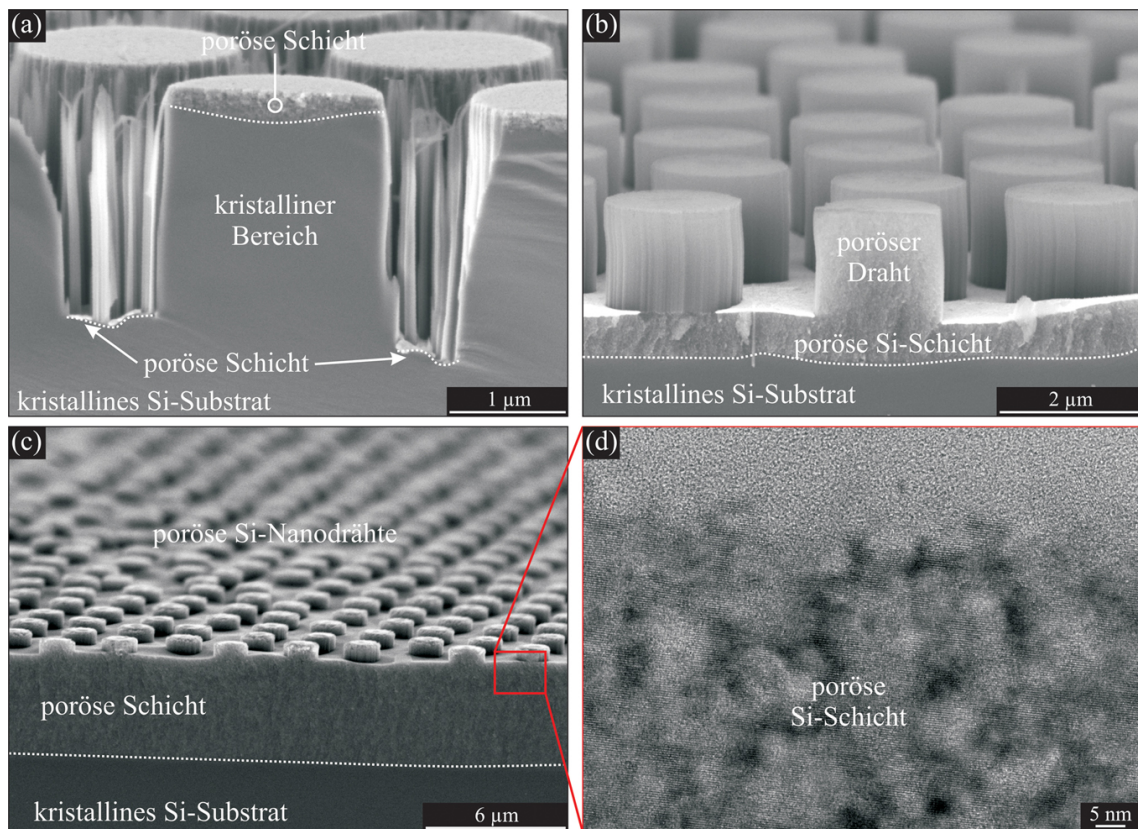


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen von porösen Schichten unterhalb der Metallschicht und porösen Si-Drähten: (a) Nur der obere Bereich des Si-Drahtes zeigt eine poröse Schicht. Der übrige Teil und auch das Si-Substrat sind kristallin. (b) Der komplette Si-Draht und eine dünne Schicht unterhalb des Drahtes sind porös. (c) Die poröse Schicht unterhalb der Si-Drähte ist stark ausgedehnt. Sie ist größer als die eigentliche Länge der Si-Drähte. (d) zeigt eine TEM-Aufnahme der porösen Si-Oberfläche vom markierten Bereich in (c).

4.2 Der Ladungs- und Massentransport beim Ätzprozess

Zunächst werden hier drei Arbeitsmodelle (siehe Abbildung 4.2) vorgeschlagen, die den Ladungs- und Massentransport beim metallinduzierten Ätzen mit lateral ausgedehnten, strukturierten Metallfilmen beschreiben könnten. Zu diesen Modellen werden anschließend experimentelle Untersuchungen durchgeführt und Aussagen zur Plausibilität gemacht.

Modell I:

Der strukturierte Ag-Film ist offenporig. In diesem Fall kann der Elektrolyt an die Ag/Si-Grenzfläche gelangen und dort gemäß der in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Reaktionen zur Auflösung des Si führen. Dieses erste Modell ist in Abbildung 4.2(a) schematisch dargestellt.

Modell II:

Der strukturierte Ag-Film ist geschlossen. Oxydierte und gelöste Si-Atome sowie Reaktionsprodukte diffundieren seitlich durch eine mit Elektrolyt gefüllte poröse Schicht, die sich während des Ätzens an der Ag/Si-Grenzfläche ausbildet.

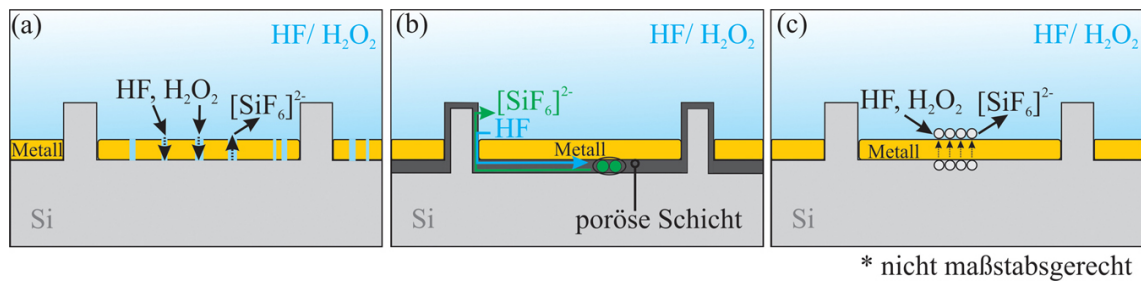


Abbildung 4.2: Schemen möglicher Diffusionsabläufe der Reaktanten und Reaktionsprodukte während des metallinduzierten Ätzens. (a) Modell I: Diffusion der Reaktanten und Reaktionsprodukte durch kleine Poren des Metallfilms, die zusätzlich zu den lithographischen Öffnungen bei Filmdicken im Bereich von 10 bis 15 nm vorkommen. (b) Modell II: Die Oxidation des Si findet an der Grenzfläche zwischen Metall und Si-Substrat unter Ausbildung einer porösen Schicht statt. Durch diese poröse Schicht kann HF an das Si vordringen und dort zur Auflösung des Si beitragen. Die Reaktanten und Nebenprodukte diffundieren durch die poröse Schicht. (c) Modell III: Si-Atome diffundieren durch das Metall und werden erst an der Oberfläche oxidiert. Si geht als $[\text{SiF}_6]^{2-}$ in Lösung.

Modell III:

Der strukturierte Ag-Film ist geschlossen. Oxidierte und gelöste Si-Atome diffundieren durch die Metallschicht selbst. Die Si-Atome, die in direktem Kontakt mit dem Metall sind, werden im Metall gelöst und diffundieren anschließend durch dieses zur Grenzfläche Metall/Lösung, wo sie oxidiert und herausgelöst werden. Dieser Mechanismus ist in Analogie zu dem bekannten Phänomen, dass Si-Substrate, die mit einem Metallfilm oder -partikeln bedeckt sind, auch schon bei Raumtemperatur an Luft katalytisch oxidieren [133–137]. In diesem speziellen Fall werden die gesättigten Bindungen der Si-Atome an der Grenzfläche zwischen Si-Substrat und dem Metall aufgebrochen, so dass die freien Si-Atome in das Metall gelöst werden, durch dieses anschließend diffundieren und an der Oberfläche des Metalles thermisch oxidiert werden.

Derzeit gibt es keine konkreten Hinweise in der Literatur dafür, ob Modell I, Modell II oder Modell III den Ablauf des metallinduzierten Ätzens korrekt beschreibt. Nachfolgend werden verschiedene Experimente erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, um einen Beitrag zur Aufklärung des Ladungs- und Massentransportes zu leisten und schließlich ein plausibles Modell für dessen Beschreibung aufzustellen.

4.2.1 Metallinduziertes Ätzen mit dünnen, offenporigen Metallfilmen

Um die Annahme der Offenporigkeit des Ag-Films (Modell I) zu überprüfen, wurden lithographisch strukturierte Ag-Filme mit unterschiedlicher Dicke auf ein Si-Substrat aufgebracht und geätzt. Dazu wurden Ag-Schichtdicken von 15 nm und 55 nm verwendet. Experimentell führte eine Schichtdicke von 15 nm dazu, dass der Ag-Film neben den lithographischen Öffnungen zusätzlich kleinere Poren aufwies, deren Durchmesser einige Nanometer betragen. Für Schichtdicken von 55 nm ist der Film hingegen geschlossen. Die Abbildung 4.3(a) zeigt eine REM-Aufnahme von Si-Drähten, die mit einem 15 nm dicken Ag-Film geätzt wurden. Neben den geordneten Si-Drähten mit einem Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ sind auch sehr feine Si-Nanodrähte mit Durchmessern von ca. 10 nm in den Zwischenräumen zu sehen. Bei geeigneter Strukturierung des Metallfilmes können die

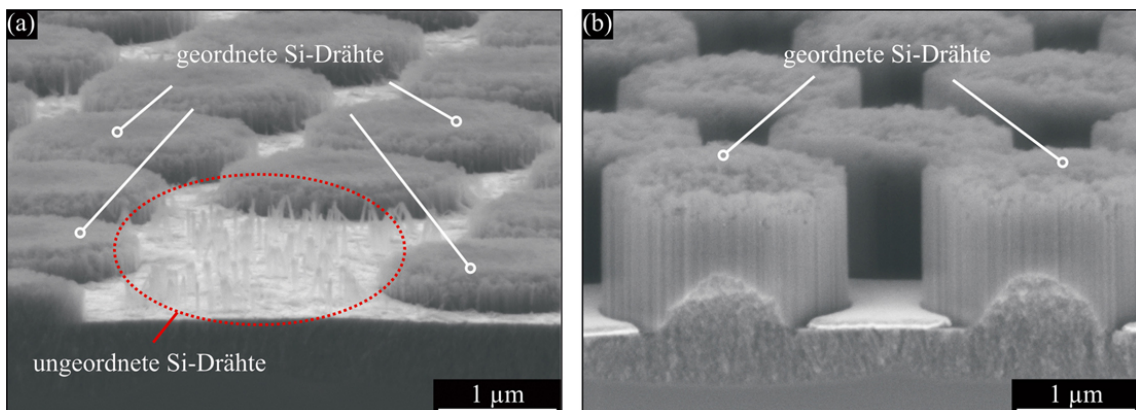


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Si-Drähten geätzt mit einem (a) 15 nm und (b) 55 nm dicken Ag-Film. Das Ätzen mit einem dünnen, offenporigen Film führt zu ungeordneten Si-Nanodrähten (siehe roter Kreis). Durch das Erhöhen der Schichtdicke und damit dem Erzeugen von geschlossenen, dichten Ag-Filmen können geordnete Si-Drähte, ohne das Auftreten von ungeordneten Si-Nanodrähten, erzeugt werden.

Poren für die Herstellung von Nanodrähten mit Durchmessern unter 10 nm genutzt werden. Die geordneten Si-Drähte mit einem Durchmesser von 2 µm konnten auch mit einem geschlossenen Ag-Film mit einer Schichtdicke von 55 nm hergestellt werden (b). Die sehr feinen Nanodrähte mit einem Durchmesser von 10 nm treten in diesem Fall nicht auf. Demnach ist ein offenporiger Ag-Film für die Bildung von Drähten nicht notwendig und Modell I kann verworfen werden. Im Folgenden wird der Fokus deshalb auf die Überprüfung der Modelle II und III gelegt. Die Experimente dazu wurden mit Ag-Schichtdicken > 55 nm (geschlossener Ag-Film) durchgeführt.

4.2.2 Si-Ätzrate unter Metallstreifen verschiedener Breite und Dicke

Mittels Laser-Interferenzlithographie (für Breiten im Bereich von 390 nm bis 710 nm) und Photolithographie (für Breiten im Bereich von 3 µm bis 12 µm) wurden Ag-Streifen mit unterschiedlicher lateraler Ausdehnung (Breite) oder Dicke strukturiert aufgebracht. Die Herstellung der Streifen ist in Anhang A.3 detailliert beschrieben. Diese Streifenstrukturen wurden anschließend mit der Ätzlösung gemäß Abschnitt 3.2.2 metallinduziert geätzt. Ziel war es, über die Si-Ätzrate unter den Ag-Streifen verschiedener Breite und Dicke Aussagen über den Ladungs- und Massentransport während des metallinduzierten Ätzprozesses zu gewinnen.

Wird die Schichtdicke der Ag-Streifen variiert, während die Breite konstant bleibt, so müsste nach Modell II kein Ätzratenunterschied festzustellen sein, da sich der Diffusionsweg hier nicht ändert. Betrachtet man diesen Fall nach Modell III, so wird der Diffusionsweg mit der Schichtdicke verändert. Folglich müsste die Ätzrate von dünneren Streifen größer als die von dickeren Streifen sein. Um dies zu überprüfen, wurden Ag-Streifen mit einer Dicke von (i) 40 nm, (ii) 80 nm und (iii) 120 nm hergestellt und 5 min geätzt. Hierbei konnten keine unterschiedlichen Ätzraten beobachtet werden (hier nicht gezeigt). Für die gewählten Schichtdicken ist die Diffusion durch den Ag-Film für die Ätzrate nicht entscheidend, was ein Indiz für die Richtigkeit von Modell II ist.

Betrachtet man nun die Variation der Breite der Ag-Streifen bei gleichbleibender Schichtdicke, so müsste nach Modell II die Ätzrate mit zunehmender Breite abnehmen. Der

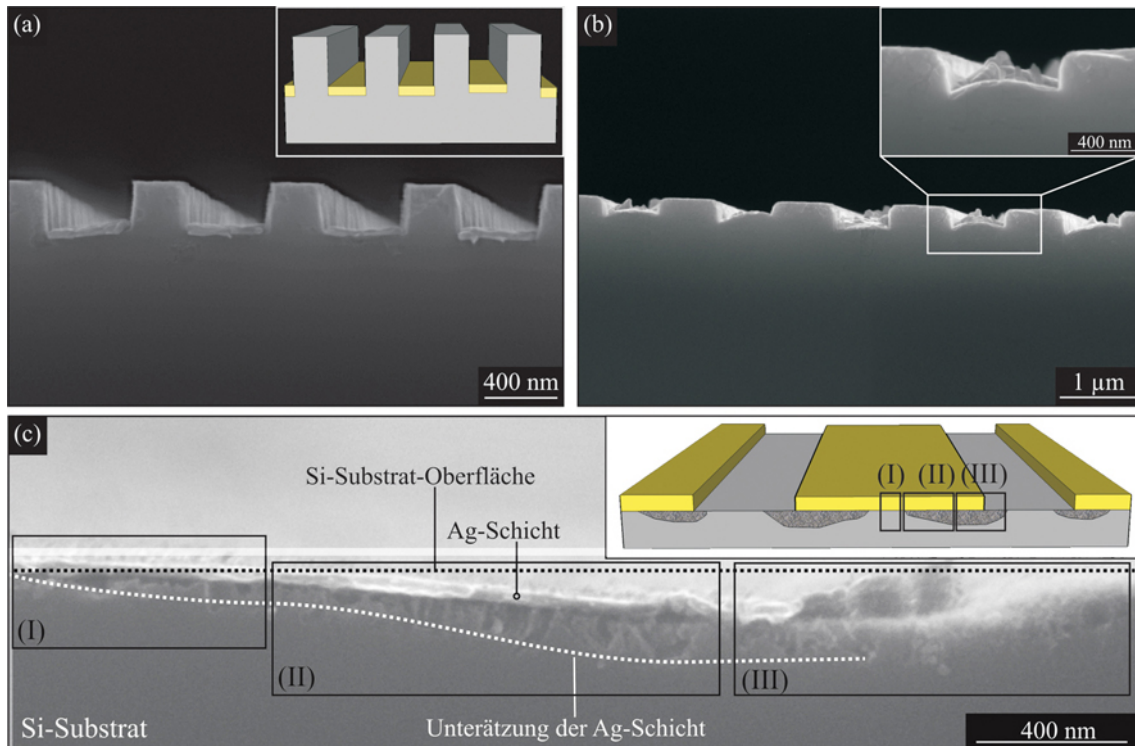


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen von gleich lang geätzten 40 nm dicken Ag-Streifenstrukturen unterschiedlicher Breite: (a) 390 nm und (b) 710 nm. Die Ätzrate im ersten Fall beträgt 34 nm/min. Im zweiten Fall ist die Ätzrate an den Rändern des Streifens größer (hier: 34 nm/min) als in der Streifenmitte (hier: 21 nm/min), so dass sich der Streifen scheinbar wölbt. (c) Ausschnitt vom Randbereich (Position III) bis zur Mitte (Position I) eines insgesamt 8 µm breiten Ag-Streifens: Die Ätzrate nimmt zur Streifenmitte hin ab, da die Unterätzung des Ag-Streifens (weiß markiert und siehe Position II und III) nicht homogen verläuft.

Grund hierfür ist, dass die Reaktanten und Reaktionsprodukte mit zunehmender Breite größere Diffusionslängen zu überwinden haben, die durch die Streifenbreite vorgegeben sind. Die Ag-Streifen müssten demnach bei geringerer lateraler Ausdehnung schneller in das Si-Substrat ätzen als breitere Streifen. Nach Modell III hingegen würden bei einer Variation der Streifenbreite keine Unterschiede in der Ätzrate auftreten, da hier die Diffusionslänge durch die Dicke des Metallstreifens (einige zehn Nanometer) definiert ist. Die Abbildung 4.4 zeigt typische Ag-Streifenstrukturen auf schwachdotierten Si-Substraten (6 – 10 Ωcm) nach dem metallinduzierten Ätzen (Ätzdauer: 8 min) mit einer Schichtdicke von 40 nm und einer Streifenbreite von (a) 390 nm und (b) 710 nm. Die Ätzrate wurde durch die Vermessung der REM-Aufnahmen bestimmt. Für eine Streifenbreite von 390 nm ätzten die Streifen homogen mit einer Ätzrate von ca. 34 nm/min in das Si-Substrat. Demgegenüber steht das Ätzverhalten von Streifen mit der Breite von 710 nm. Hier konnte beobachtet werden, dass das Ätzen an den Rändern mit einer größeren Ätzrate (hier ebenfalls 34 nm/min) als im mittleren Streifenbereich (Ätzrate: 21 nm/min) abläuft, so dass der Streifen nicht mehr homogen in das Si-Substrat hineinätzt (gewölbte Struktur). Die Ätzrate nimmt somit mit zunehmender Streifenbreite ab. Dies ist ein Indiz für die Richtigkeit des Modells II.

Das Ätzen von wesentlich breiteren Streifen (Breiten wurden zwischen 3 µm bis 12 µm variiert) auf hochdotiertem Si-Substraten bestätigt, dass das Ätzen an den Rändern schneller

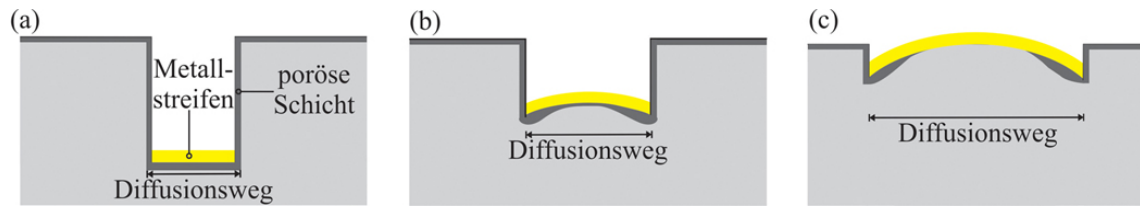


Abbildung 4.5: Unterätzung von Metallstreifen verschiedener Breiten nach Modell II: (a) Bei schmalen Streifen ist der durchschnittliche Diffusionsweg durch die poröse Schicht unter dem Ag-Film kurz gegen die Streifenbreite. Bei zunehmender Streifenbreite verbraucht sich die Ätzlösung schon an den Rändern, so dass der Streifen sich wölbt (b). Für sehr breite Streifen ($> 3 \mu\text{m}$) ist die Lösung unter der Streifenmitte bereits vollständig verbraucht. Die Ätzrate ist dort Null.

verläuft als in der Mitte des Streifens, siehe Abbildung 4.4(c). Des Weiteren ist eine poröse Schicht zu erkennen, die am stärksten am Streifenrand ausgeprägt ist und in Richtung des mittleren Streifenbereiches dünner wird.

Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Modell II. Eine Interpretation der Vorgänge bei der Herausbildung der scheinbar gewölbten Struktur, einhergehend mit der Bildung einer porösen Si-Schicht unterhalb des Ag-Streifens, zeigt Abbildung 4.5. Hier sind schematisch drei Streifenstrukturen gleicher Schichtdicke, aber unterschiedlicher Breiten im Bereich von (a) unter 700 nm , (b) $700 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$ und (c) über $3 \mu\text{m}$ nach dem metallinduzierten Ätzen gezeigt. Die Streifenstrukturen wurden gleich lang geätzt. Während sehr schmale Streifenstrukturen senkrecht nach unten ätzen (a), wölben sich breite Streifen nach oben (b). Der Elektrolyt muss bei großen lateralen Ausdehnungen des Ag-Filmes weite Diffusionswege unter der Ag-Schicht zurücklegen. Wenn die Diffusionswege, wie in (c), zu groß sind, dann verbraucht sich der Elektrolyt schon bevor der gesamte Ag-Film unterätzt ist. Dadurch kommt der Ätzprozess zum Erliegen. Das erklärt die Experimente mit Streifenbreiten $> 3 \mu\text{m}$, bei denen der mittlere Bereich des Streifens nicht bzw. nur geringfügig unterätzt wurde.

Die TEM-Aufnahmen der Abbildung 4.6 zeigen einen Ausschnitt dieser porösen Schicht unterhalb eines $8 \mu\text{m}$ breiten Ag-Streifens. Eine Ausschnittsvergrößerung (b) zeigt, dass noch bestehende Porenwände der porösen Schicht in direktem Kontakt mit Ag-Spitzen sind. Es wurde weiterhin beobachtet, dass sich der ursprünglich homogene Ag-Film während des metallinduzierten Ätzens verändert, indem sich Ag-Partikel ablösen und an anderen Stellen anlagern. Eine ausführliche Untersuchung zu diesem hier erstmals beobachteten Phänomen der Auflösung und Wiederanlagerung von Ag erfolgt im Abschnitt 4.2.3.

Ag-Cr-Doppelschicht als Katalysator

In der Literatur wurde bisher angenommen, dass die Reduktion von H_2O_2 an der Oberseite des Ag-Katalysators stattfindet (siehe Abschnitt 2.5.1) und so elektronische Löcher in das Ag injiziert werden, die dann durch die Grenzfläche Ag/Si in das Si-Substrat gelangen und dort Si-Atome oxidieren. Im Gegensatz zu Modell III wäre es nach Modell II nicht entscheidend, dass die Reduktion des H_2O_2 an der Ag-Oberseite stattfindet, da der Elektrolyt durch die Bildung einer porösen Si-Schicht auch unter das Ag gelangen und dort elektronische Löcher in das Si-Substrat injizieren kann.

Gemäß Abschnitt 2.5 kommen ausschließlich Metallschichten wie Au, Pt oder Ag als Katalysatoren für das metallinduzierte Ätzen infrage. Wie experimentell durch das Ätzen mit strukturierten Cr-Masken überprüft wurde, katalysieren unedle Metalle wie Cr nicht

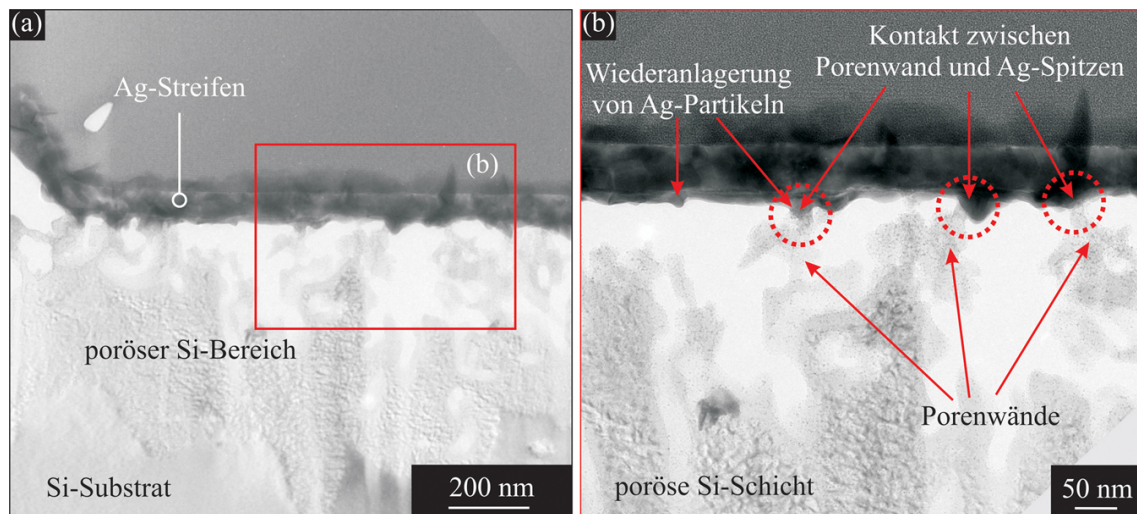


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen von porösen Si-Schichten unterhalb geätzter Ag-Streifen: (a) Übersichtsaufnahme der porösen Schicht unterhalb des Streifenrandes. (b) Ein vergrößerter Ausschnitt der porösen Schicht zeigt, dass noch nicht abgetragene Porenwände im direkten Kontakt mit feinen, von der Porenwand in Richtung Ag-Film gewachsenen Ag-Spitzen verbunden sind. Die Ag-Schicht setzt sich aus der ursprünglichen Ag-Schicht und neu angelagerten Ag-Partikeln zusammen.

die H_2O_2 -Reduktion und führen dadurch nicht zum Ätzen. Durch Aufbringen einer dichten Cr-Schicht sollte damit keine H_2O_2 -Reduktion an der Oberseite stattfinden.

Um die Anwendbarkeit von Modell II bzw. III zu überprüfen, wurde daher eine Cr-Schicht oberhalb der Ag-Schicht aufgebracht. Diese soll nun verhindern, dass das H_2O_2 an der Oberseite des Ag-Filmes reagieren kann.

In einem Bedampfungsschritt wurde dazu eine 30 min plasmageätzte PS-Partikelmaske zuerst mit 40 nm Ag und anschließend mit 20 nm Cr bedampft, siehe Abbildung 4.7(a). Nach dem Lift-off der PS-Partikel wurde die Lochmaske 10 min in der Ätzlösung (siehe Abschnitt 3.2.2) geätzt. Die Abbildung 4.7(b) zeigt die mit einer Ag-Cr-Lochmaske geätzten Strukturen. Obwohl sich auf der Ag-Schicht eine Cr-Schicht befand, konnten Drähte geätzt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass eine Reduktion an der Metalloberseite nicht entscheidend für das metallinduzierte Ätzen und ein direkter Löchertransport von der Ag-Schicht in das Si nicht notwendig ist. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Ätzraten mit einer Ag-Cr-Doppelschicht in der gleichen Größenordnung liegt, wie die mit einer einfachen Ag-Schicht (siehe Abbildungen 4.7(b, c)).

Zusätzlich zu diesem Experiment wurde die Abfolge der Doppelschicht umgekehrt, so dass zuerst eine 20 nm dünne Cr-Schicht und anschließend eine 40 nm dünne Ag-Schicht aufgedampft wurde, siehe Abbildung 4.7(a) unten. Im Vergleich zu einer Ag-Cr-Schicht wurden hier inverse Strukturen in Form von Ätzgruben erzeugt, siehe Abbildung 4.7(d). Das Ätzen erfolgte ausschließlich an den lithographischen Öffnungen, die nicht mit Metall bedeckt sind.

Um den Prozessablauf und die sukzessive Ausbildung der Ätzgruben genau zu studieren, wurde das Si-Substrat mit einer Cr-Ag-Maske unterschiedlich lange geätzt. Die Abbildung 4.8 zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen nach einer Ätzdauer von (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90 s und (d) 120 s. Es ist zu sehen, dass sich bereits nach 30 s die Ag-Schicht oberhalb der Cr-Schicht auflöst und sich einzelne Ag-Partikel in den Öffnungen der Lochmaske abscheiden.

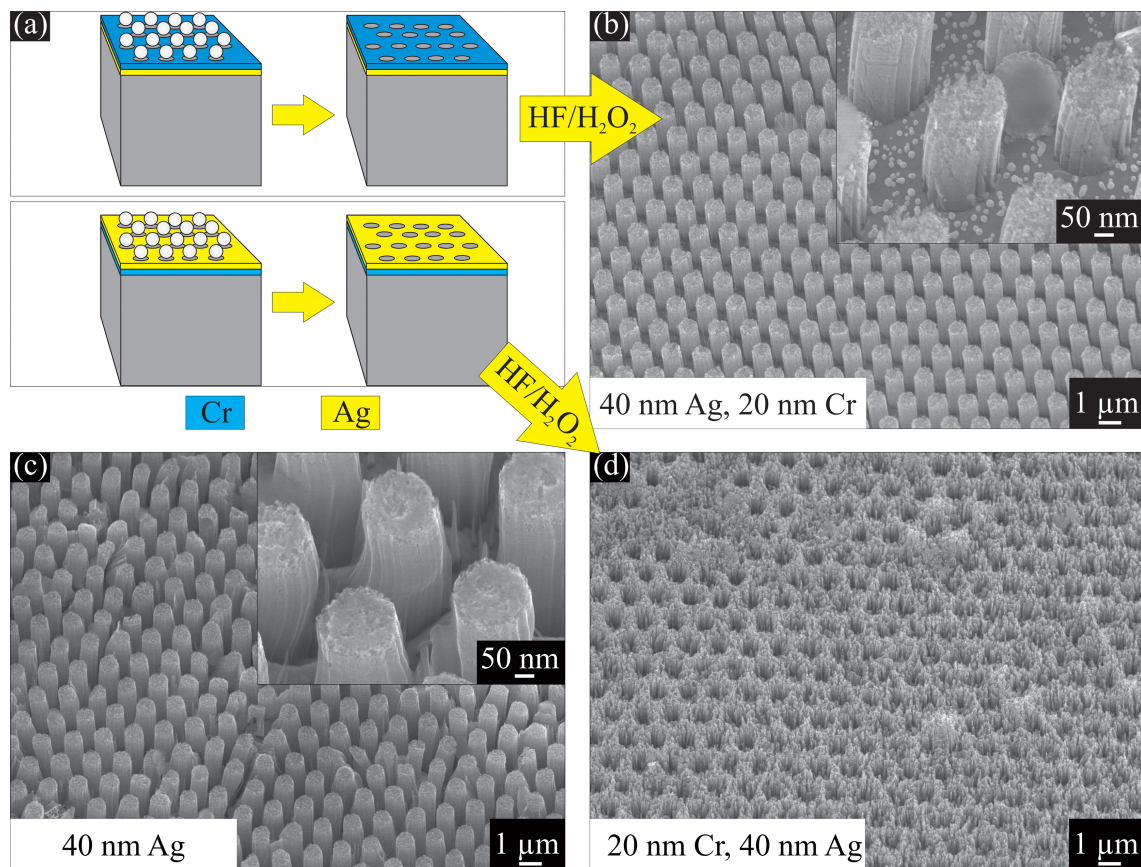


Abbildung 4.7: (a) Schematische Darstellung von Si-Substraten mit unterschiedlichen Katalysator-Schichten. REM-Aufnahmen von Strukturen geätzt mittels (b) einer Ag-Cr-Schicht, (c) einer Ag-Schicht und (d) mit einer Cr-Ag-Schicht

Mit zunehmender Ätzdauer lagern sich immer mehr Ag-Partikel in den Öffnungen ab und bilden bei langen Ätzzeiten Ag-Dendrite aus. Diese abgelagerten Ag-Partikel führen in den Öffnungen zu einer metallinduzierten Ätzung des Si-Substrates an der Kontaktfläche zwischen Ag-Partikel und Si-Substrat.

4.2.3 Die zyklische Auflösung und Abscheidung von Silber

Wie im vorangegangenen Abschnitt über das Ätzen von Ag-Streifenstrukturen gezeigt wurde, bildet sich während des metallinduzierten Ätzens eine poröse Schicht unterhalb des Ag-Filmes aus. Durch diese poröse Schicht kann der Ladungs- und Massentransport gemäß Modell II erfolgen. Nach Lehmann und Gösele [53] jedoch ist ein Ladungsaustausch durch eine poröse Schicht, die den direkten elektrischen Kontakt zwischen der Ag-Schicht und dem Bulk-Si unterbricht, nicht möglich. Der Ladungstransport muss somit über einen anderen Weg erfolgen.

Anhand der Ätzexperimente mit den Ag-Streifenstrukturen und den Cr-Ag-Lochmasken konnte beobachtet werden, dass das Ag während des metallinduzierten Ätzens in Lösung geht und sich an den lithographischen Öffnungen wieder abscheidet. Diese beiden Beobachtungen: (i) die Ausbildung einer porösen Schicht an der Ag/Si-Grenzfläche und (ii) die Auflösung und Wiederanlagerung von Ag an nicht mit Metall bedeckten Si-Bereichen,

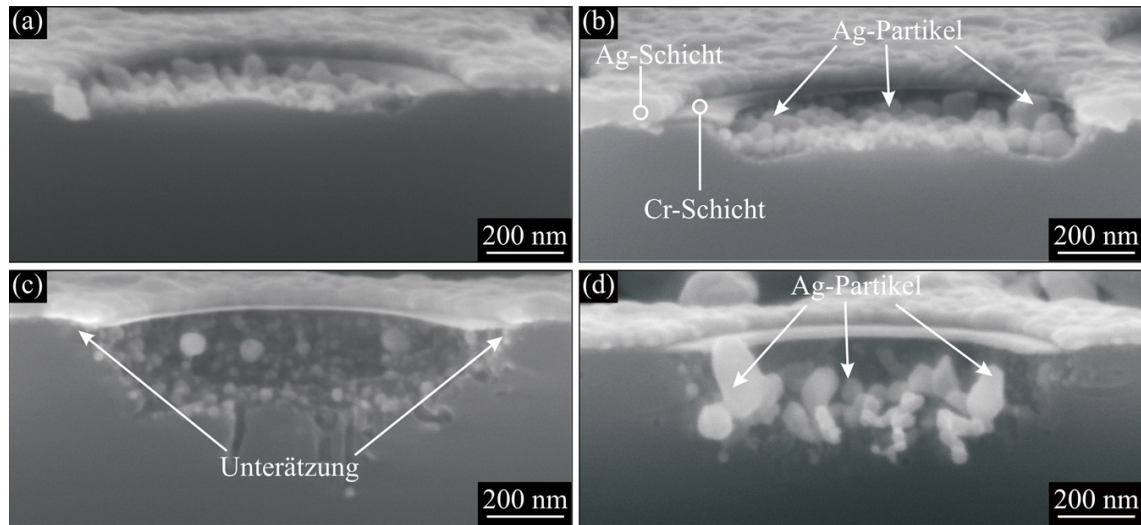


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen einer schrittweise geätzten Cr-Ag-Lochmaske nach (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90 s und (d) 120 s. Ag-Partikel lösen sich von der oberen Ag-Schicht und scheiden sich in den Öffnungen der Lochmaske ab und führen dort zum metallinduzierten Ätzen. Dadurch werden Ätzgruben im Si-Substrat und eine Unterätzung der Cr-Schicht hervorgerufen.

führt zu der Frage, inwieweit ein direkter Kontakt zwischen dem Ag-Film und dem Bulk-Si für das metallinduzierte Ätzen notwendig ist.

Um diese Frage zu klären, wurden mittels Photolithographie HF-resistente Photolackstreifen mit einer Streifenbreite von $30\ \mu\text{m}$ und einer Dicke von $1\ \mu\text{m}$ auf einem schwachdotierten ($\text{Si}(100)$, B-dotiert, $(1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15})\ \text{cm}^{-3}$) und einem hochdotierten Si-Substrat ($\text{Si}(100)$, B-dotiert, $(8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19})\ \text{cm}^{-3}$) aufgebracht. Als Ag-Katalysator wurde ein Ag-Draht mit einem Durchmesser von $0.5\ \text{mm}$ auf dem mit Photolackstreifen strukturierten Si-Substrat fixiert. Ein Schema zu dieser Versuchsanordnung ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Diese Versuchsanordnung wurde anschließend 30 min in die Ätzlösung gemäß Abschnitt 3.2.2 in abgedunkelter Umgebung eingetaucht.

Die Abbildung 4.10 zeigt REM-Aufnahmen des geätzten, schwachdotierten Si-Substrates mit $1\ \mu\text{m}$ dicken Photolackstreifen. Es ist zu erkennen, dass sich während des metallinduzierten Ätzens Ag-Dendrite gebildet haben, die sich bevorzugt in den Zwischenräumen der Photolackstreifen ablagerten, siehe Übersichts-Aufnahme (a), und dort katalytisch ätzten. Eine Detailaufnahme eines solchen mit Ag-Dendriten bedeckten Zwischenraumes ist in (b) zu sehen. Durch die Ag-Ablagerung wurde die freiliegende Si-Oberfläche des Zwi-

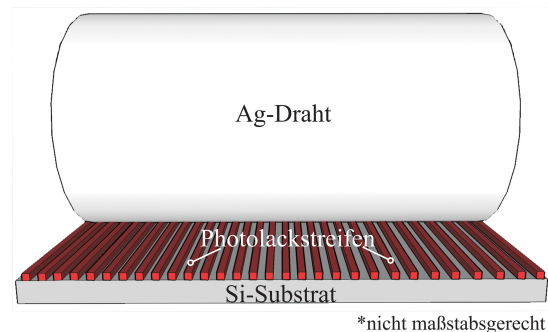


Abbildung 4.9: Versuchsanordnung zur Überprüfung, ob ein direkter Kontakt zwischen dem Bulk-Si und dem Ag-Katalysator notwendig ist, damit das metallinduzierte Ätzen ablaufen kann. Dazu wurde ein Si-Substrat mit regelmäßig angeordneten Photolackstreifen beschichtet. Als Ag-Katalysator wurde ein Ag-Draht auf der Probe fixiert. Die Dicke der Photolackstreifen entspricht dem festen Abstand zwischen Si-Substrat und Ag-Katalysator.

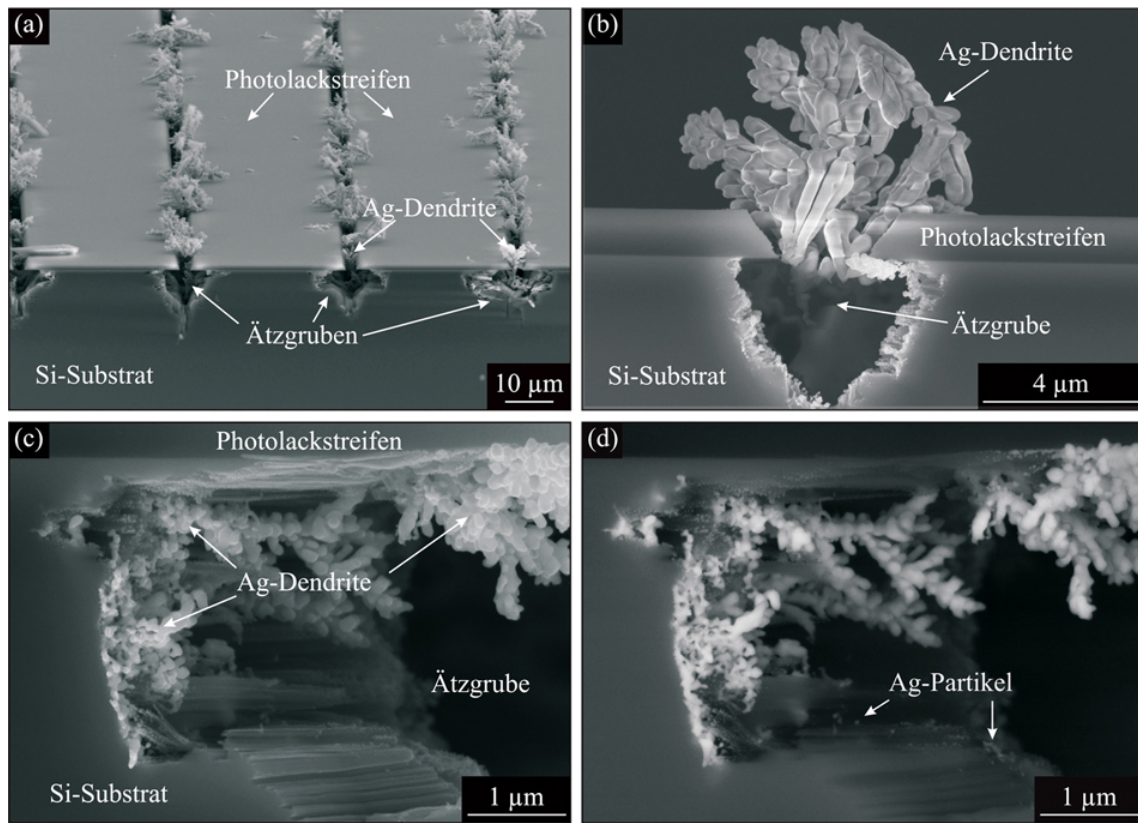


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen zur Überprüfung der Notwendigkeit des direkten Kontaktes zwischen Ag und Si, damit metallinduziertes Ätzen stattfinden kann. Anhand von (a) ist ersichtlich, dass sich das Ag in den Zwischenräumen der Photolackstreifen abgeschieden hat und dort am reinen Si-Substrat katalytisch ätzte (b). (c) Die Ag-Dendrite setzten sich in den gebildeten Ätzgruben weiter ab und trugen zur Unterätzung der Photolackstreifen bei. (d) Zeigt die zu (c) korrespondierende BSE-Aufnahme, welche auch kleine Ag-Partikel sichtbar macht.

schenraumes geätzt. Eine vergrößerte Ansicht der Ätzgrube (c) zeigt weitere Ag-Dendrite, die sich an den Seitenwänden abgelagert haben und dort schließlich zum Unterätzen der Photolackstreifen führten. Unter Verwendung eines BSE-Detektors (Rückstreuielektronen-Detektor, d. h., im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten SE-Detektor erscheint Ag heller) konnten neben den großen Ag-Dendriten weitere kleinere Ag-Partikel beobachtet werden, die ebenfalls zur weiteren Auflösung des Si-Substrates beitrugen (d).

Die Abbildung 4.11 zeigt zwei verschieden weit vom Ag-Draht entfernte Bereiche auf der Si-Substrat-Probe: (a, b) in der Nähe des Ag-Drahtes und (c, d) weit entfernt vom Ag-Draht. Aufgrund der kürzeren Diffusionswege scheiden sich in drahtnahen Bereichen Ag-Dendrite ab, während in entfernten Bereichen nur sehr kleine Ag-Partikel gefunden wurden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass metallisches Ag vom Draht im Elektrolyten partiell in Lösung geht und sich das abgelöste Ag auf freien Si-Oberflächen wieder abscheidet und dort das Si-Material ätzt. Da das Ag^+ ein größeres Redoxpotential als das Si besitzt, kommt es unter Bildung von elementarem Ag zur Reduktion der Ag^+ -Ionen. Das elementare Ag scheidet sich folglich auf dem Si-Substrat ab. Dort erzeugt es die für die Si-Auflösung notwendigen Löcher durch die Reduktion von H_2O_2 . Damit wurde gezeigt, dass ein direkter

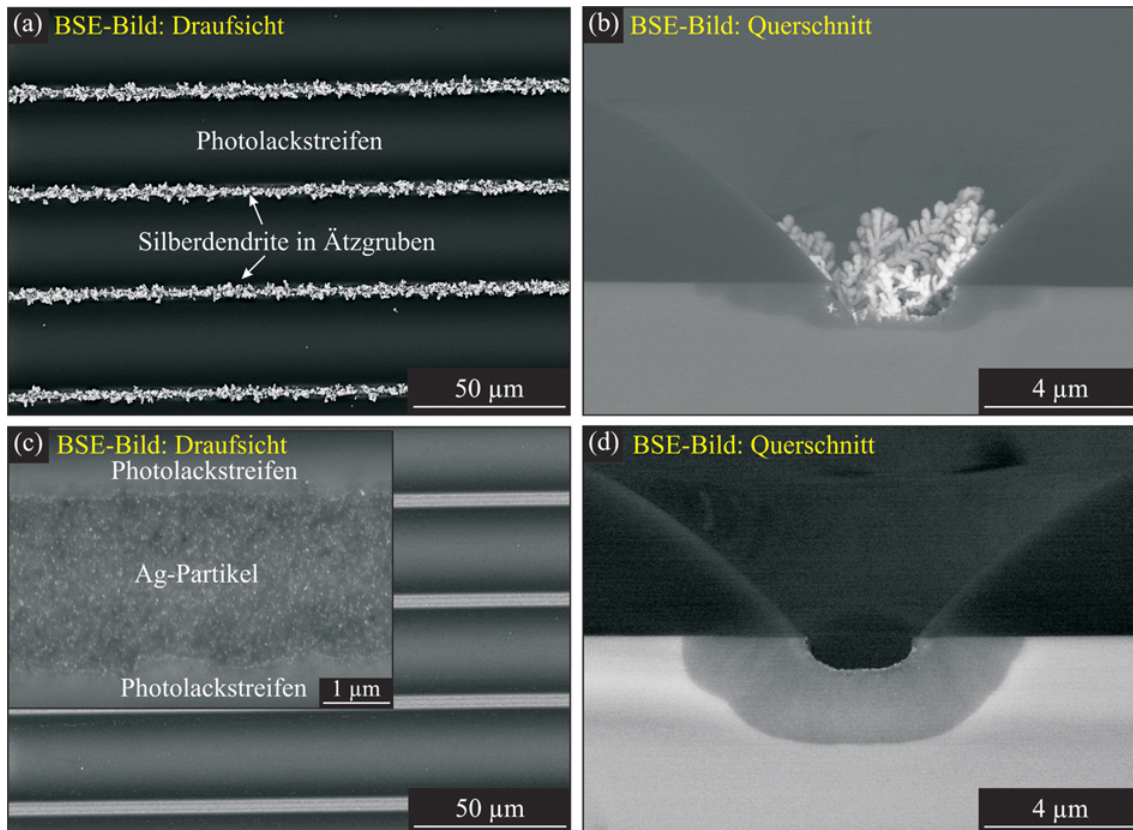


Abbildung 4.11: BSE-Aufnahmen von geätzten Photolackstrukturen in der Nähe des Ag-Drahtes und weit entfernt vom Ag-Draht: (a) Draufsicht und (b) Querschnitt eines Si-Bereiches in der Nähe des Ag-Drahtes. Hier lagerten sich aufgrund der erhöhten Ag^+ -Ionenkonzentration in der Nähe des Ag-Drahtes vermehrt Ag-Dendrite ab, die zu einer Ätzgrube mit einer Tiefe von 800 nm führten. Die Dichte der Ag-Dendrite nimmt mit zunehmender Entfernung vom Ag-Draht ab. Auch eine poröse Schicht mit einer Dicke von 400 nm ist zu sehen. (c) Draufsicht und (d) Querschnitt eines Probenbereiches, der weit entfernt vom Ag-Draht liegt. Hier sind keine Ag-Dendrite, sondern nur noch vereinzelte Ag-Partikel zu finden. Die Tiefe der Ätzgrube beträgt 860 nm und die Dicke der porösen Si-Schicht 1.9 μm .

Kontakt zwischen Si-Substrat und dem ursprünglichen Ag-Material (Draht oder Film) für das Ätzen nicht notwendig ist, sondern das Letztere nur als Quelle dient.

Das Phänomen der Ag-Auflösung und Wiederablagerung kann mit dem Ätzen von Si-Substraten in einer AgNO_3/HF -Lösung verglichen werden [80], das bereits in Abschnitt 2.5.2 eingeführt wurde. In diesem Fall besteht zwischen dem Si-Substrat und dem Katalysator ebenfalls kein direkter Kontakt, da das Ag hier ionisch vorliegt.

Die Abbildung 4.12 (a) zeigt REM-Aufnahmen eines geätzten, hochdotierten Si-Substrates. Analog zu den Ätzversuchen mit dem schwachdotierten Si-Substrat sind auch hier Ag-Partikel in den Zwischenräumen der Photolackstreifen abgelagert und haben dort zur Bildung von Ätzgruben geführt. Im Fall von hochdotierten Si-Substraten bildete sich unterhalb der Ätzgruben eine poröse Schicht aus, siehe Abbildung 4.12(b). Querschnitte der Abbildungen 4.11(a) und (b) von zwei verschiedenen weit vom Ag-Draht entfernten Bereichen, d. h. bei unterschiedlichen Ag^+ -Ionenkonzentrationen im Elektrolyten, zeigen, dass es große Unterschiede in der Dicke der porösen Si-Schicht gibt. In drahtnahen Gebieten (b) beträgt

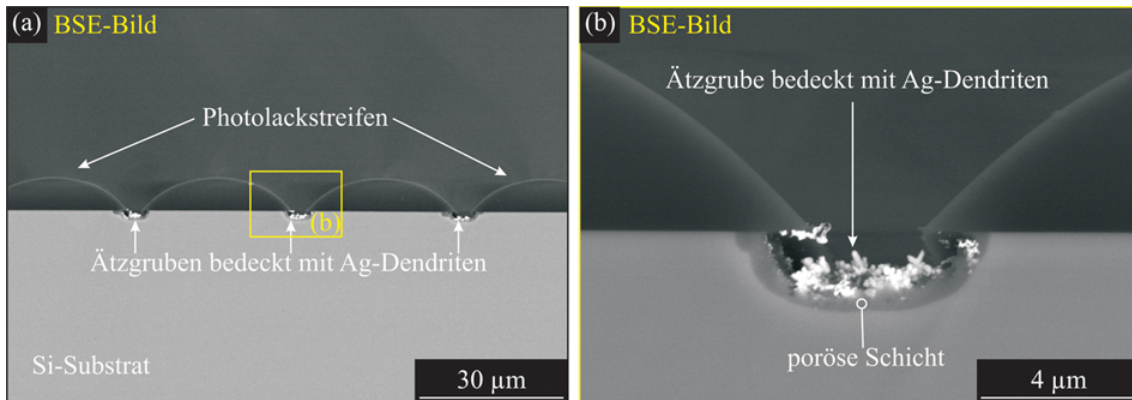


Abbildung 4.12: BSE-Aufnahmen eines geätzten, hochdotierten, mit Photolackstreifen strukturierten Si-Substrates (B-dotiert, $(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$): (a) Übersichtsaufnahme eines vom Draht entfernten Bereiches, (b) Detailaufnahme, die zum einen die Ablagerung von Ag-Dendriten auf den freien Si-Bereichen zwischen den Photolackstreifen und zum anderen die Ausbildung einer porösen Schicht unterhalb der Ätzgruben zeigt.

die Dicke der porösen Si-Schicht ca. 400 nm, während die poröse Schicht in drahtfernen Probenbereichen eine Dicke von 1.9 µm aufweist (d). Diese Beobachtung wird später im Abschnitt 4.4 mit Hilfe des in dieser Arbeit aufgestellten Modells zum Ätzmechanismus erklärt.

Um das Ätzverhalten bei unterschiedlicher Ag^+ -Ionenkonzentration detailliert zu verstehen, wurden unstrukturierte Si-Substrate (B-dotierter Si (100)-Wafer mit $(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ in der Ätzlösung gemäß Abschnitt 3.2.2 geätzt, wobei jeweils 0.18 µM, 1.8 µM und 18 µM in Form einer AgNO_3 -Lösung zugegeben wurden. Die Bildung einer porösen Schicht an der Oberfläche des Si-Substrates infolge des Ätzprozesses ist in Abbildung 4.13 anhand von SE- und entsprechenden BSE-Aufnahmen dargestellt. Im Fall von 0.18 µM ist die poröse Schicht 300 nm dick, für 1.8 µM 700 nm und für 18 µM beträgt die Schichtdicke bereits 3 µm. Bei 18 µM ist in den BSE-Aufnahmen deutlich die Bildung von Ag-Partikeln sichtbar. Gleichzeitig ist eine durch die Partikel katalysierte Porenbildung zu beobachten. Bei niedrigeren Konzentrationen sind diese Ag-Partikel nicht nachweisbar.

Wird anstelle eines hochdotierten Si-Substrates ein schwachdotiertes Si-Substrat (z. B. Si (100)-Wafer mit $(1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$) verwendet, so ist hier ebenfalls eine poröse Si-Schicht erkennbar. Allerdings ist die Dicke dieser porösen Si-Schicht im Vergleich zur porösen Schicht von hochdotierten Si-Substraten wesentlich dünner. Bei 0.18 µM ist hierbei keine poröse Schicht sichtbar, für 1.8 µM und für 18 µM beträgt die Schichtdicke jeweils 100 nm. Auch hier kommt es bei 18 µM zur Bildung von Ag-Partikeln, die zur Porenbildung führen (hier nicht gezeigt). Diese Beobachtungen legen nahe, dass bei geringen Ag^+ -Ionenkonzentrationen poröses Si gebildet wird, während bei höheren Ag^+ -Ionenkonzentrationen eine Clusterbildung stattfindet, die zum Ätzen von Poren in das Si-Substrat führt.

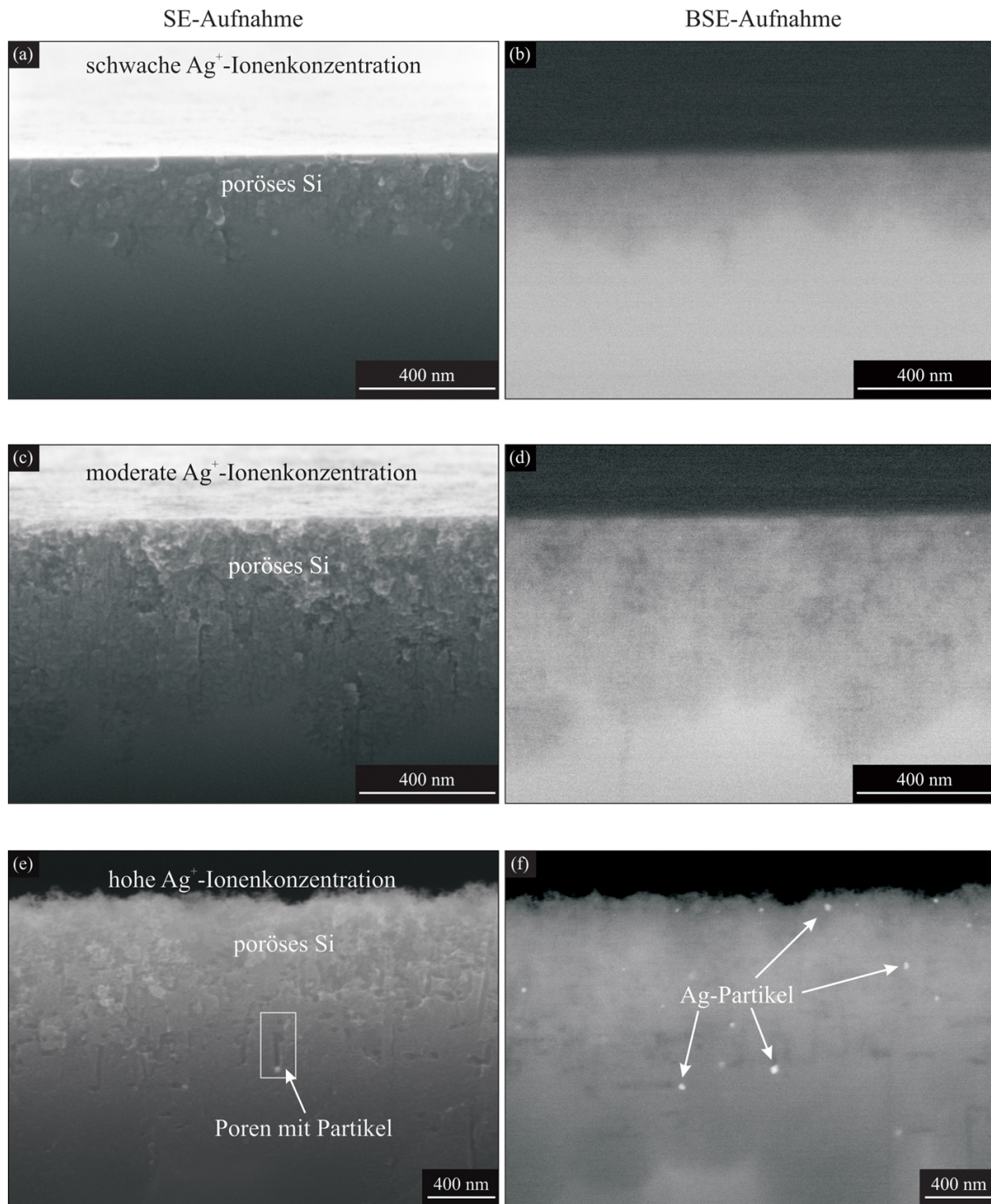


Abbildung 4.13: SE- und dazugehörige BSE-Aufnahmen von unstrukturierten Si-Substraten (B-dotierter Si (100)-Wafer, $1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), die mit der Ätzlösung nach Abschnitt 3.2.2 unter Zugabe geringer Ag^+ -Ionenkonzentrationen: (a, b) 0.18 μM , (c, d) 1.8 μM und (e, f) 18 μM geätzt wurden.

4.3 Entstehung und Eigenschaften von porösem Silizium beim metallinduzierten Ätzen

In den vorhergehenden Experimenten wurden poröse Si-Schichten unterhalb des Ag-Filmes bzw. poröse Si-Drähte beobachtet. In diesem Abschnitt soll diese Porosität in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (H_2O_2 -Konzentration, Temperatur, Zeit und Dotierniveau des Si-Substrates) untersucht werden. Abschließend werden die porösen Si-Drähte hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung analysiert und ihre optischen Eigenschaften charakterisiert.

4.3.1 Einfluss der H_2O_2 -Konzentration

Im Folgenden wird der Einfluss der Konzentration des H_2O_2 auf die Morphologie der Si-Drähte diskutiert. Dazu wurden Si-Drähte aus den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Si-Substraten mit verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen (0.06 M, 0.10 M, 0.14 M, 0.20 M, 0.29 M, 0.39 M, 0.59 M), bei konstant bleibender HF-Konzentration von 5.65 M, jeweils 20 min in abgedunkelter Umgebung geätzt.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Si-Substrate, die für die Untersuchung des Einflusses der H_2O_2 -Konzentration auf die Morphologie der Drähte verwendet wurden.

Orientierung	Dotier- element	spezifischer Widerstand in $\Omega\cdot\text{cm}$	Dotier- konzentration in cm^{-3}
(111)	P (n)	10 – 20	$2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$
(100)	B (p)	6 – 10	$1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}$
(100)	B (p)	0.004 – 0.007	$1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}$
(111)	As (n)	0.005 – 0.007	$8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}$

Die Abbildung 4.14 zeigt typische REM-Aufnahmen geätzter Si-Drähte, die aus einem hochdotierten Si(111) Substrat (As-dotiert, $(8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}) \text{cm}^{-3}$) mit (a) 0.20 M, (b) 0.29 M, (c) 0.39 M und (d) 0.59 M H_2O_2 hergestellt wurden. Man erkennt, dass die Länge der Drähte mit zunehmender H_2O_2 -Konzentration bei gleicher Ätzzeit steigt. TEM-Aufnahmen

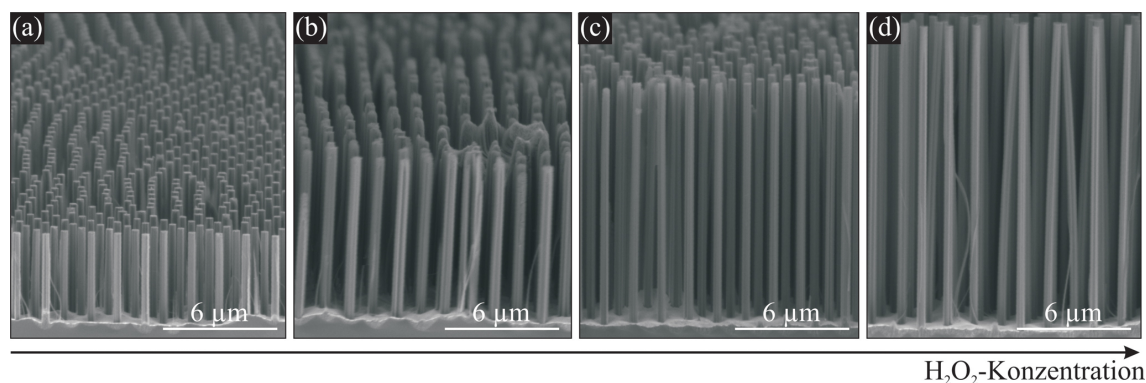


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von Si-Drähten, die aus einem n-Typ-Si(111)-Substrat (As-dotiert, $(8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}) \text{cm}^{-3}$) mit einer Ätzdauer von 20 min bei gleichbleibender HF-Konzentration und variierender H_2O_2 -Konzentration: (a) 0.20 M, (b) 0.29 M, (c) 0.39 M und (d) 0.59 M hergestellt wurden.

(hier nicht dargestellt) belegen, dass neben der Ätzrate auch die Porosität der Si-Drähte mit steigender H_2O_2 -Konzentration, wie bereits in [138] beschrieben, zunimmt.

Die Ätzraten von hochdotierten und schwachdotierten Si-Substraten für die einzelnen H_2O_2 -Konzentrationen im Bereich von 0.06 M bis 0.59 M sind in Abbildung 4.15(a) graphisch dargestellt. Dazu wurde zum einen die Länge der geätzten Drähte (rote Balken) und zum anderen die Dicke der darunter befindlichen porösen Si-Schicht (graue Balken) einzeln vermessen und die jeweiligen Ätzraten separat aufgetragen.

Während die Länge der Drähte zunimmt, bleibt die Dicke der porösen Si-Schicht weitgehend konstant. Im Fall des As-dotierten Si (111)-Substrates mit einem Dotierniveau von $(8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ entstehen erst bei einer H_2O_2 -Konzentration von 0.20 M Si-Drähte. Bei Konzentrationen unterhalb von 0.20 M bildet sich lediglich eine poröse Si-Schicht. Weiterhin ist die Ätzrate nicht nur von der H_2O_2 -Konzentration, sondern auch vom Dotierniveau des verwendeten Si-Substrates abhängig. Die hochdotierten Si-Substrate zeigen eine um den Faktor 3 höhere Ätzrate als die schwachdotierten.

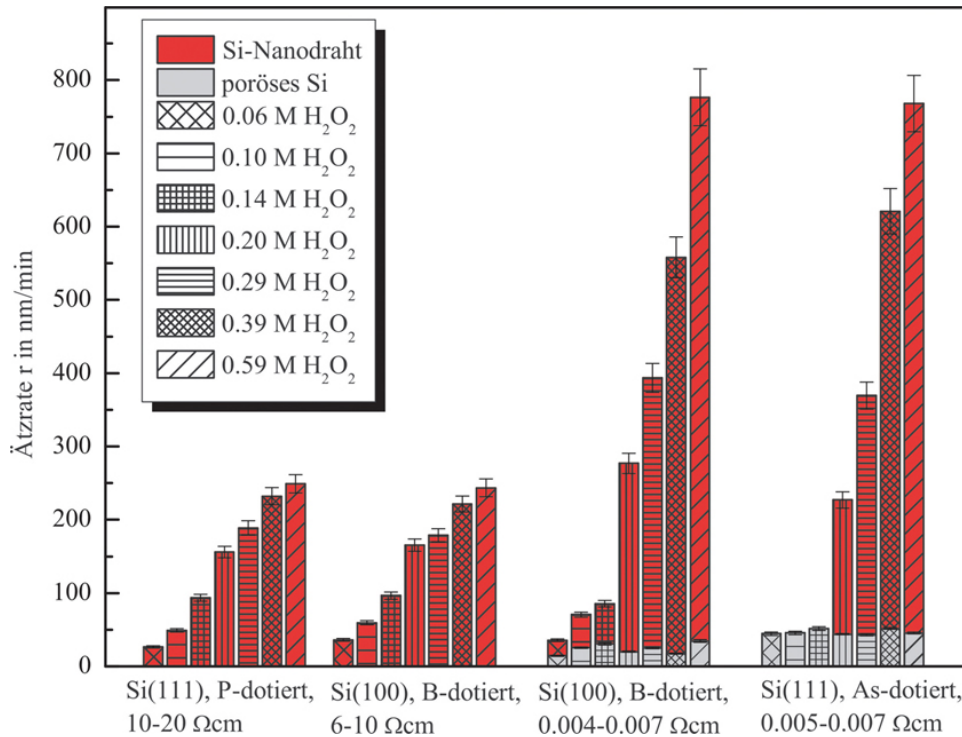
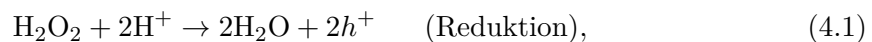


Abbildung 4.15: Veränderung der Ätzrate bei zunehmender H_2O_2 -Konzentration für vier verschieden dotierte Si-Substrate. Die rot hinterlegten Balken zeigen die Ätzrate der Si-Drähte. Die poröse Unterätzung des Drahtarrays wird durch den grauen Balkenanteil wiedergegeben.

Die Bildung von porösem Si im Prozess des metallinduzierten Ätzens erfolgt nach der in Kapitel 2 eingeführten divalenten Reaktionsgleichung (2.7). Das Redoxpotential der Ätzlösung wird durch die Teilreaktionen:



bestimmt und hängt nach der in Abschnitt 2.3 eingeführten Nernst-Gleichung (2.5) von der H_2O_2 -Konzentration ab. Für die hier vorliegende Redoxreaktion müssen zunächst die Nernst-

Gleichungen für jede Teilreaktion (Oxidation bzw. Reduktion) aufgestellt werden. Das Gesamtreduxpotential ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Nernst-Gleichungen:

$$E = (E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}}) - \frac{k_{\text{B}}T}{z} \ln \left(\frac{[\text{SiF}_6]^{2-} [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Si}][\text{H}_2\text{O}_2]} \right). \quad (4.3)$$

Wie aus Gleichung (4.3) ersichtlich, steigt das Redoxpotential der Lösung und damit die Ätzrate mit zunehmender H_2O_2 -Konzentration an. Allerdings limitiert bei hohen Potentialen der Massentransport bzw. die Verfügbarkeit von Ladungsträgern [53] die Auflösungreaktion und damit die Ätzrate.

4.3.2 Einfluss der Ätztemperatur

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Ätzprozesses auf die Morphologie geätzter Strukturen wurden Si-Drähte wie eingangs beschrieben hergestellt. Die Ätzexperimente wurden in einem Temperaturbereich von 0°C bis 50°C durchgeführt.

In der Abbildung 4.16 ist die Ätzrate von aus unterschiedlichen Si-Substraten geätzten Si-Drähten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt die Ätzrate mit zunehmender Temperatur exponentiell an. Auch hier weisen die hochdotierten Materialien eine wesentlich größere Ätzrate als die schwachdotierten auf.

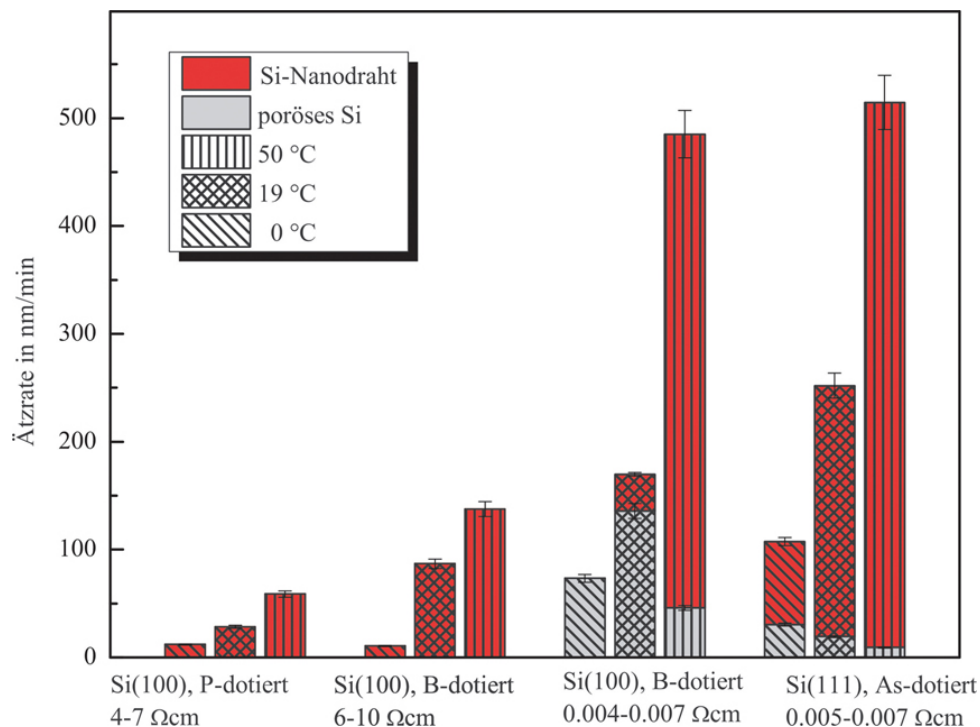


Abbildung 4.16: Ätzrate in Abhängigkeit von der Ätztemperatur bei gleichbleibender Ätzzeit von 20 min für verschieden hoch dotierte Si-Substrate

Die Abbildung 4.17 zeigt REM- und TEM-Aufnahmen geätzter Si-Drähte, die bei 0°C (a, b), 19°C (c, d) und bei 50°C (e, f) geätzt wurden. Mit zunehmender Temperatur steigt die Ätzrate, die Porengröße nimmt zu und die Oberflächenrauigkeit der Drähte erhöht

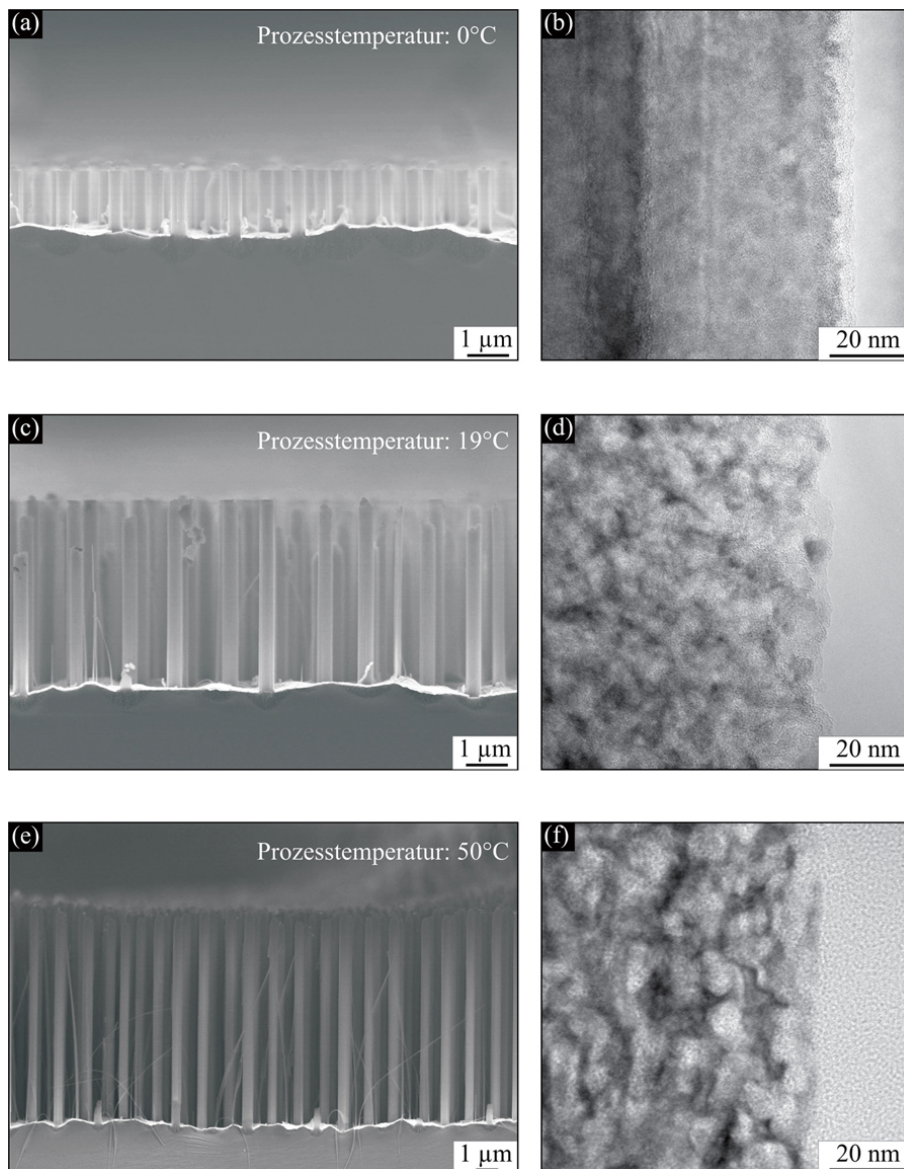


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Si-Drahtarrays und korrespondierende HRTEM-Aufnahmen von Si-Drahtoberflächen, die mit einer Ätzdauer von 20 min bei Temperaturen von (a, b) 0°C, (c, d) 19°C und (e, f) 50°C geätzt wurden.

sich. Analog zur Erhöhung des H_2O_2 -Gehaltes nimmt auch die Porosität mit steigender Temperatur zu.

4.3.3 Einfluss des Dotierniveaus des Si-Substrates

Um den Einfluss der Substrateigenschaften wie Orientierung, Dotierelement und Dotierniveau auf den Ätzprozess zu untersuchen, wurden Si-Drähte aus 11 Si-Substraten mit unterschiedlichen Eigenschaften (siehe Tabelle 4.2) unter gleichen Ätzbedingungen hergestellt. Die darin angegebenen Widerstandswerte der Si-Substrate wurden durch eine Vier-Punkt-Messung ermittelt und stimmen sehr gut mit den vom Hersteller angegebenen Werten überein.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der Si-Substrate, die für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Morphologie der Drähte verwendet wurden.

	Dotier- element	spezifischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$	Dotier- konzentration in cm^{-3}
Substrat I (111)	P (n)	1000 – 4000	$3 \cdot 10^{12} - 4 \cdot 10^{12}$
Substrat II (100)	P (n)	59.5 – 80.5	$5 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{14}$
Substrat III (111)	P (n)	10 – 20	$2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$
Substrat IV (100)	P (n)	4 – 7	$6 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15}$
Substrat V (100)	B (p)	5 – 10	$1 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{15}$
Substrat VI (100)	B (p)	6 – 10	$1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}$
Substrat VII (111)	P (n)	10 – 20	$2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$
Substrat VIII (111)	B(p)	0.012 – 0.016	$4 \cdot 10^{18} - 6 \cdot 10^{18}$
Substrat IX (100)	B (p)	0.01 – 0.05	$8 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19}$
Substrat X (100)	B (p)	0.004 – 0.007	$1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}$
Substrat XI (111)	As (n)	0.005 – 0.007	$8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}$

Der Vergleich der aus Substrat X und XI geätzten porösen Si-Drähte, die nahezu identisch sind, legt die Vermutung nahe, dass das Dotierelement (und damit p- oder n-Typ) und die Orientierung keinen Einfluss auf die Morphologie der Drähte und der porösen Schicht haben und die Ausbildung der Porosität durch das Dotierniveau des verwendeten Si-Substrates bestimmt ist. Eine systematische Untersuchung von Typ, Orientierung und Dotierelement konnte aufgrund von mangelnder Verfügbarkeit geeigneter Substrate jedoch nicht durchgeführt werden.

Die Abbildung 4.18 zeigt zwei typische Si-Draht-Proben, die (a) aus einem schwachdotierten Si-Substrat (Substrat VI) und (b) aus einem hochdotierten Si-Substrat (Substrat X) geätzt wurden. Während die Si-Drähte, die aus einem schwachdotiertem Si-Substrat geätzt wurden eine kristalline Struktur aufweisen (c), zeigen die Si-Drähte, geätzt aus einem hochdotiertem Si-Substrat, eine poröse Struktur (d). Im letzteren Fall sind sowohl die Si-Drähte als auch der Bereich unterhalb der Drähte und der Ag-Schicht porös.

Bestimmung der Ätzraten von poröser Schicht und Nanodrähten

Zur Bestimmung der Ätzraten in Abhängigkeit vom Dotierniveau wurden aus einer Auswahl der in Tabelle 4.2 angegebenen Substrate (verschiedene Hersteller: SiMat, SiCO, Poliertech, Cemat) jeweils Drahtarrays mit Durchmessern von ca. 280 nm vermessen. In allen Fällen wurde die in Abschnitt 3.2.2 angegebene Ätzlösung verwendet. Die Ätzzeit betrug jeweils 5 min.

Bei den beiden am höchsten dotierten Proben (Substrat X und XI) wurde beobachtet, dass die Drähte vollständig porös geätzt wurden und sich eine poröse Schicht unterhalb der Drähte ausgebildet hat. Da die Drahtspitzen der ursprünglichen Oberfläche des geätzten Substrates entsprechen, muss eine poröse Ätzung von der Substratoberfläche bis zur Unterseite der porösen Schicht (Grenzfläche poröse Schicht/Bulk-Si) stattgefunden haben. Es ist davon auszugehen, dass die Zwischenräume der Drähte zunächst porös angeätzt und erst danach, katalysiert durch den Metallfilm, abgetragen wurden. Für die beiden hochdotierten Proben war die Ätzrate der porösen Schicht größer als die Rate der durch den Metallfilm katalysierten Abtragsreaktion. Für alle anderen Proben wurde keine

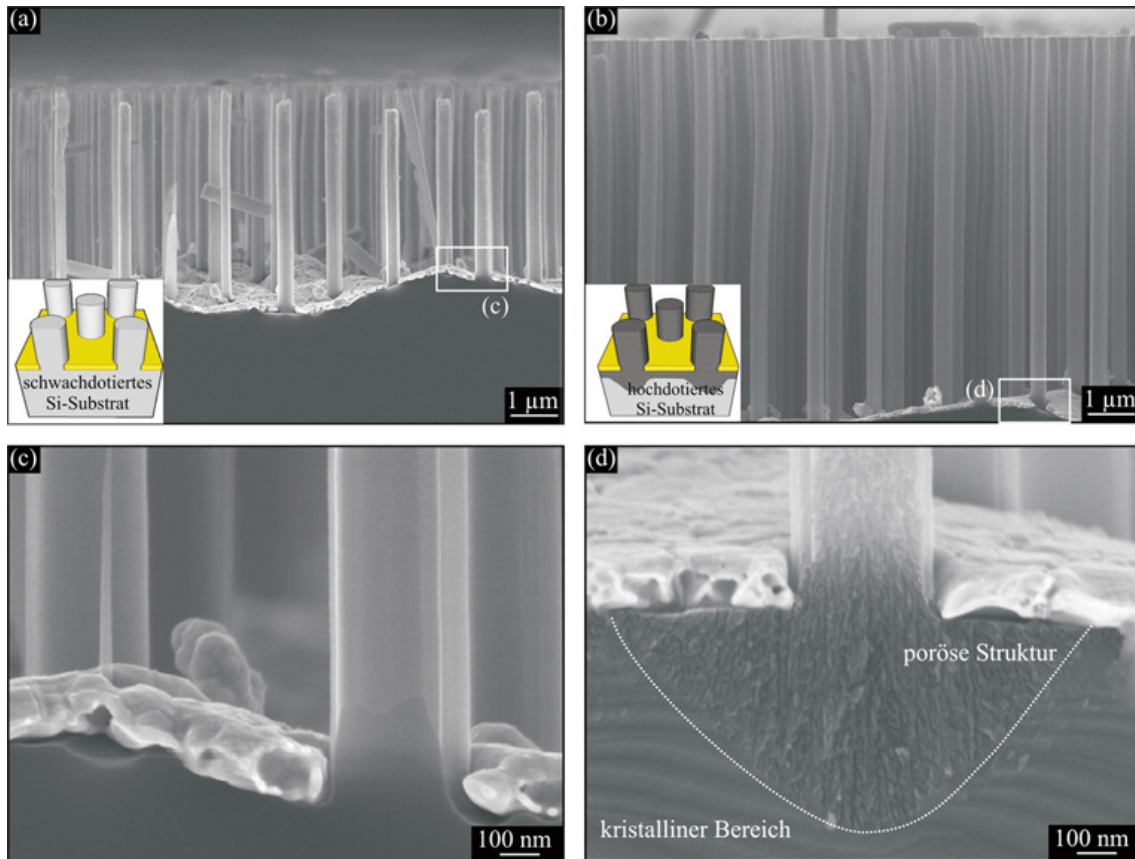


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von geätzten Drähten aus (a) schwachdotierten (Substrat VI: $(1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$) und (b) hochdotierten (Substrat X: $(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$) Si-Substraten. (c) und (d) zeigen Ausschnitte des jeweiligen unteren Drahtbereiches. Im Fall des hochdotierten Drahtes hat sich eine poröse Struktur unterhalb des Drahtes ausgebildet.

poröse Schicht unterhalb der Drähte beobachtet.

Die aus diesen Experimenten bestimmten Raten sind in Abbildung 4.19 graphisch aufgetragen. Die Ätzrate der Drähte entspricht dabei der Ätztiefe pro Ätzzeit ($r_{\text{ND}} = d_{\text{ND}}/t$). Die Ätzrate der porösen Schichten bei den beiden hochdotierten Proben entspricht der Summe aus Nanodrahtlänge (Ätztiefe) und Dicke der porösen Schicht unterhalb der Drähte ($r_{\text{p}} = (d_{\text{ND}} + d_{\text{p}})/t$). Im Gegensatz zu den Abbildungen 4.15 und 4.16 ist hier die Rate des porösen Ätzens ausgehend von der Substratoberfläche gemeint und nicht die Wachstumsrate der porösen Schicht unter den Drähten ($r'_{\text{p}} = d_{\text{p}}/t$). Eine deutliche Abhängigkeit vom Dotierelement ist nicht zu beobachten. Nur die Dotierkonzentration bestimmt die Ätzrate und das Auftreten einer porösen Schicht. Bei hochdotierten Proben werden wesentlich höhere Ätzraten beobachtet als bei schwachdotierten Proben.

Bei Bildung von porösem Si kommt es zu einer Oxidationsreaktion des Si. Unter der Annahme, dass diese wie beim anodischen Ätzen divalent verläuft, fließt demnach ein Löcherstrom mit zwei Ladungen pro aufgelöstem Si-Atom an die Ätzfront.

Aus der Ätzrate und der Porosität der entstehenden Schicht kann man mit Hilfe von Gleichung (2.15) unter Beachtung der hier auftretenden Porosität p die Stromdichte dieses

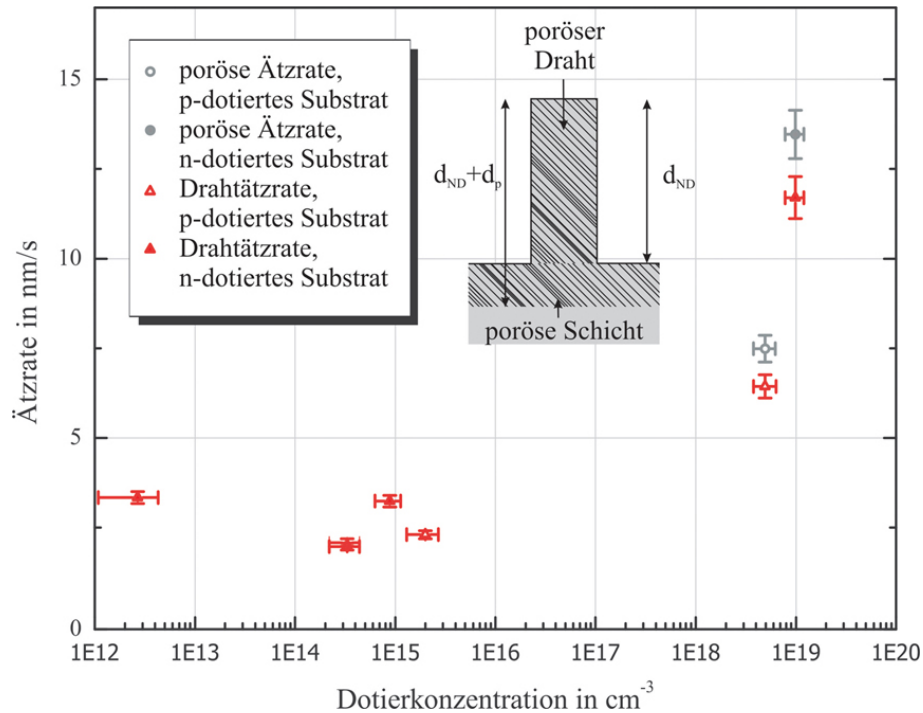


Abbildung 4.19: Ätzraten beim metallinduzierten Ätzen von unterschiedlich hoch dotierten Si-Substraten. Die Ätzrate steigt steil mit der Dotierkonzentration an. Bei sehr hohen Dotierkonzentrationen werden zudem poröse Schichten unterhalb der Drähte beobachtet.

Löcherstromes abschätzen:

$$J = \frac{Fz\varrho rp}{M}. \quad (4.4)$$

Für Si gilt $\varrho = 2.330 \text{ g/cm}^3$ und $M = 28.1 \text{ g/mol}$. Die größte Unsicherheit bei dieser Abschätzung ist die Porosität p .

Nach dem Modell von Chartier et al. (siehe Kapitel 2) muss die Ätzreaktion divalent verlaufen, falls diese Stromdichte kleiner als eine kritische Stromdichte J_{PS} ist. Diese wurde von Smith und Collins für den Fall des anodischen Ätzens in Abhängigkeit der HF-Konzentration bestimmt [60]. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ätzlösung mit einer HF-Konzentration von 10 % liegt nach Smith und Collins der Übergangsbereich von divalenter zu tetravalenter Reaktion zwischen $J_{PS,\min} = 25 \text{ mA/cm}^2$ und $J_{PS,\max} = 160 \text{ mA/cm}^2$. Unter Annahme einer Porosität von $p = 0.5$ entspricht der Beginn des Übergangsbereiches einer kritischen Ätzrate von $r_{PS} = 31 \text{ nm/s}$. Damit liegt diese deutlich höher als die für die beiden hochdotierten Proben beobachtete Ätzrate, so dass alle beobachteten Ätzraten von divalenten Reaktionen bestimmt sind.

Das Auftreten einer porösen Schicht bei hohen Ätzraten kann mit Hilfe der hier verwendeten Proben nicht weiter untersucht werden, da Substrate in eng gestufter Dotierung kommerziell nicht verfügbar waren.

Bestimmung des kritischen Dotierniveaus

Die Experimente mit verschiedenen dotierten Proben deuten darauf hin, dass die Dotierkonzentration die Porosität hervorruft. Daher ist es sinnvoll, Experimente mit eng gestufter Dotierkonzentration durchzuführen. Zur Charakterisierung des Einflusses des Dotierniveaus

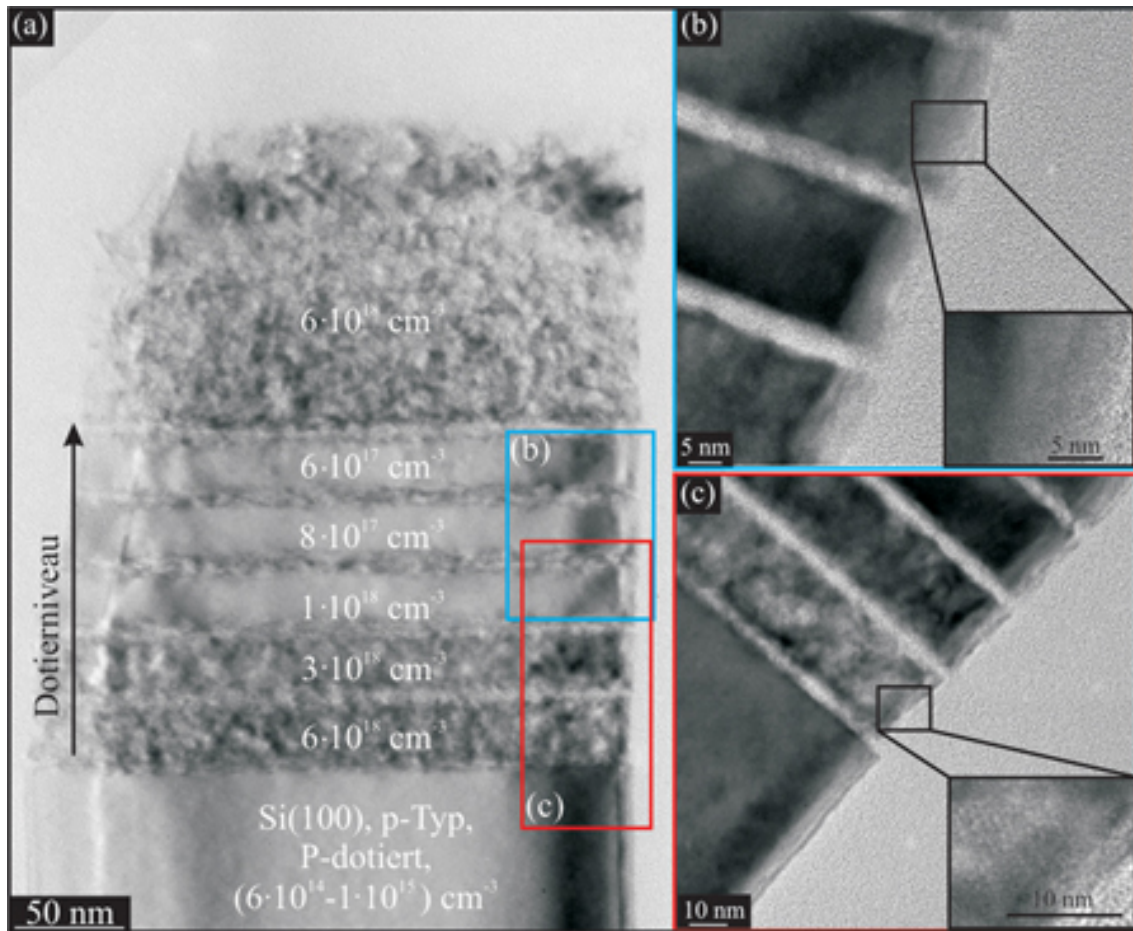


Abbildung 4.20: TEM-Aufnahme eines geätzten Si-Drahtes mit unterschiedlich dotierten Si-Schichten im Bereich von $(6 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$. (b) Schwachdotierte Si-Schichten bleiben kristallin und (c) hochdotierte Schichten werden porös. Der Übergang zwischen beiden Morphologien findet bei einem Dotierniveau zwischen $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ statt.

auf die Morphologie der Si-Drähte wird unter definierten Standardbedingungen (siehe unten) ein kritisches Dotierniveau eingeführt, bei dem der Übergang von kristallin zu porös erfolgt. Um bei der Bestimmung den Einfluss von Temperatur, Zeit, Zusammensetzung der Lösung, Orientierung und Dotierelement des Si-Substrates auszuschließen, wurden Ätzversuche an einem Si-Substrat mit unterschiedlich dotierten Si-Schichten durchgeführt. Dazu wurden auf einem Si-Substrat zusätzliche Si-Schichten mit variierendem Dotierniveau mittels MBE epitaktisch aufgewachsen. Als Ausgangsmaterial diente ein Si(100)-Substrat mit einem Dotierniveau von $(1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$, das im Vorfeld mit einer RCA-I-Reinigung gesäubert und anschließend in der MBE-Anlage (Riber SIVA 45) mit fünf verschiedenen Si-Schichten (Wachstumstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Wachstumsrate 0.5 \AA/s) unterschiedlich hoher Bor-Dotierung (bestimmt mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen (SIMS)) mit einer Schichtdicke von jeweils 30 nm und einer zusätzlichen Deckschicht von 140 nm beschichtet wurde. Die Bor-Dotierung lag im Bereich von $(6 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$, siehe Abbildung 4.20(a). Für eine bessere Zuordnung der einzelnen Si-Schichten bei einer anschließenden TEM-Untersuchung wurden 0.4 nm dicke Ge-Schichten mit einer Wachstumsrate von 0.2 \AA/s zwischen den einzelnen B-dotierten Si-Schichten eingebaut.

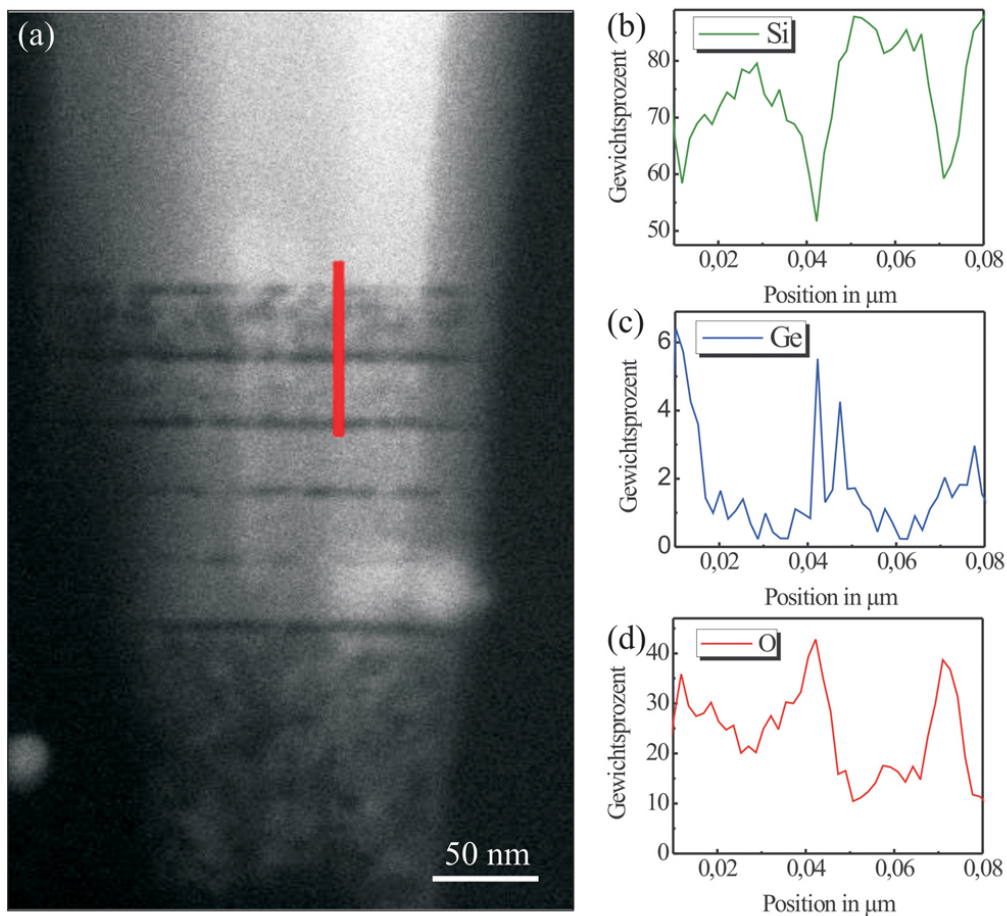


Abbildung 4.21: EDX-Spektren, aufgenommen entlang der im STEM-Bild (a) rot markierten Linie: Konzentrationsangaben für Si (b) Ge (c) und O (d)

Dieses speziell hergestellte Si-Substrat diente als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Si-Drähten nach Abschnitt 3.2. Dazu wurde dieses Si-Substrat mit PS-Partikeln mit einem Ausgangsdurchmesser von 780 nm beschichtet und im Sauerstoffplasma geätzt. Nach dem Aufdampfen von 50 nm Ag wurden die PS-Partikel entfernt und das Si-Substrat 5 min in der Ätzlösung gemäß Abschnitt 3.2.2 in abgedunkelter Umgebung geätzt (Standardbedingungen). Gemäß den vorherigen Ergebnissen sollte ein Wechsel in der Morphologie von kristallin zu porös stattfinden.

Eine typische TEM-Aufnahme eines Si-Drahtes mit unterschiedlich B-dotierten Si-Schichten nach dem Ätzen, zeigt die Abbildung 4.20(a). Die schwachdotierten Si-Schichten weisen eine kristalline Struktur (b) und die hochdotierten Si-Schichten eine poröse Struktur auf (c). Das kritische Dotierniveau liegt zwischen $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Oberhalb dieses kritischen Bereiches sind die Si-Drähte porös.

In der Abbildung 4.20 ist die Ge-Zwischenschicht zwischen den verschiedenen hoch dotierten Si-Schichten deutlich zu erkennen. Diese Zwischenschicht ist jedoch deutlich dicker als die ursprünglich mittels MBE eingebaute Ge-Schicht (0.4 nm). Daher wurde vermutet, dass die Schicht während des Ätzens verändert wurde. Um dies zu überprüfen, wurde

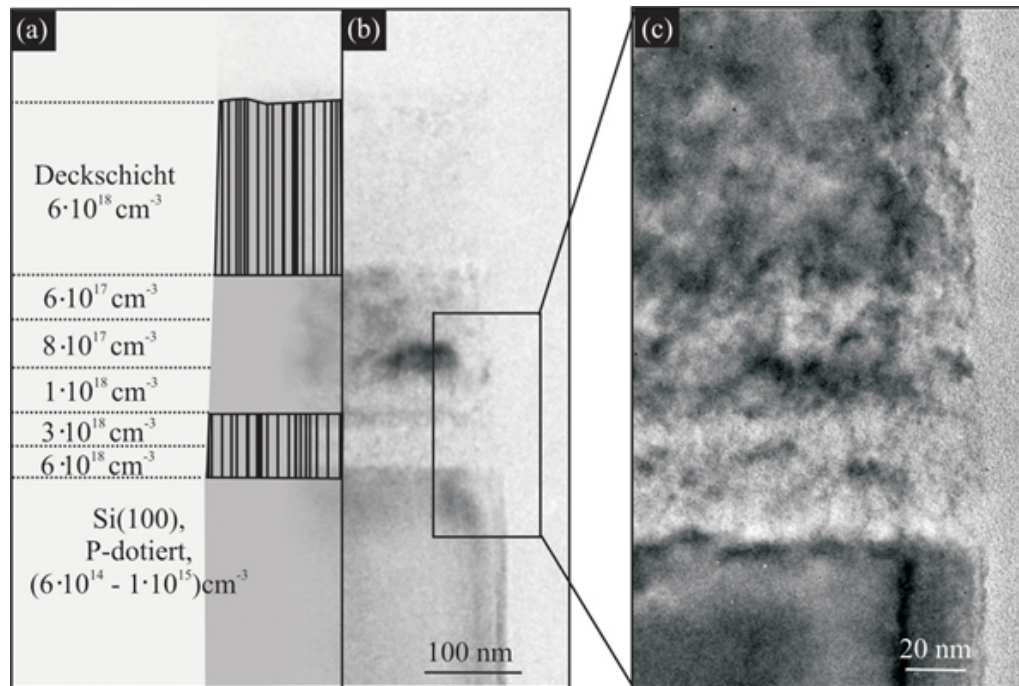


Abbildung 4.22: (a) Schema eines Si-Drahtes mit unterschiedlich hoch B-dotierten Si-Schichten (Dicke ca. 30 nm) unter Verzicht auf Ge und die entsprechende TEM-Aufnahme (b, c)

diese Schicht mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an einem Titan 80-300 Transmissionselektronenmikroskop (TEM/STEM, Sondendurchmesser: 0.15 nm, Beschleunigungsspannung: 300 kV) analysiert. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Querschnittsproben mittels fokussierter Ionenstrahlolithographie (FIB) hergestellt.

Abbildung 4.21(a) zeigt eine HAADF¹-STEM-Abbildung des bereits in Abbildung 4.20(a) dargestellten, geätzten Si-Drahtes. Entlang der in Abbildung 4.21(a) markierten Linie wurden EDX-Spektren aufgenommen. Die durch Quantifizierung dieser Spektren gewonnenen Konzentrationsangaben für Si, Ge, O sind in Abbildung 4.21(b–d) dargestellt. Sie zeigen, dass zum einen in den Si-haltigen Bereichen nach dem Ätzen O vorhanden ist und zum anderen, dass es eine Zwischenschicht mit Ge und O gibt, wobei diese Schicht ca. 8 nm dick ist, also deutlich breiter als die mittels MBE eingebaute Schicht.

Diese EDX-Untersuchung kann wie folgt interpretiert werden: Die ursprünglich bei der Herstellung eingebauten Ge-Schichten werden im Elektrolyten zunächst oxidiert. Das entstehende, wasserlösliche GeO₂ wird teilweise ausgeschwemmt [139]. Der Elektrolyt kann in die so entstehenden Zwischenräume eindringen und dort das Si oxidieren und anschließend auflösen. Dieser unerwünschte Effekt könnte die Bestimmung des kritischen Dotierniveaus negativ beeinflussen.

Um den Einfluss der Ge-Zwischenschicht auf die dargestellten Ergebnisse auszuschließen, wurde das vorhergehende Experiment zur Charakterisierung des kritischen Dotierniveaus unter Verzicht auf die Ge-Schichten wiederholt. Die genaue Abfolge der einzelnen Schichten und ihrer jeweiligen Dotierkonzentration ist in Abbildung 4.22(a) schematisch dargestellt. Das Dotierniveau lag hierbei im Bereich von $(6 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$. In der TEM-Aufnahme 4.22(b) ist ein daraus geätzter Si-Draht dargestellt. Darin können folgende unterschiedliche

¹high angle annular dark field

Bereiche (gezählt vom Si-Substrat) beobachtet werden: (i) das kristalline Si-Substrat unterhalb der aufgewachsenen B-dotierten Si-Schichten, (ii) die poröse Si-Schicht, die zu einer 30 nm dicken Si-Schicht mit einer Dotierkonzentration von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gehört, (iii) eine kristalline Schicht, die den vier B-dotierten Si-Schichten mit einem Dotierniveau im Bereich von $(6 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ zugeordnet werden kann und (iv) die poröse Si-Deckschicht mit einer Dotierkonzentration von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Damit wird bestätigt, dass das kritische Dotierniveau zwischen $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt.

4.3.4 Strukturelle Charakterisierung poröser Si-Nanodrähte

Mikrostrukturelle und nanochemische Informationen über die innere Struktur der porösen Si-Nanodrähte und -Schichten wurden mittels HRTEM, EDX und Energieverlustspektroskopie (EELS) gewonnen.

Die Untersuchungen wurden an einem Philips CM 20 FEG Transmissionselektronenmikroskop (TEM/STEM, Sondendurchmesser: 2 nm, Beschleunigungsspannung: 200 kV) durchgeführt. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Querschnittsproben mittels FIB hergestellt. Die Größe der Poren im porösen Material wurde mittels Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) bestimmt.

Die Proben für die strukturelle und chemische Charakterisierung sind typische poröse Si-Drähte mit einem Durchmesser von 400 nm und einer Länge von 1.2 μm , siehe Querschnitts-TEM-Aufnahme der Abbildung 4.23(a). Sie wurden aus einem hochdotierten Si-Substrat (As-dotiert, $(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$) geätzt. Um den Einfluss der Porosität auf die kristalline Qualität der Si-Drähte zu untersuchen, wurden zunächst Beugungsbilder vom Si-Bulk-Material, von der porösen Schicht und vom porösen Si-Draht aufgenommen, siehe (a). Diese Beugungsbilder zeigen, dass die kristalline Ordnung des Si durch die Ausbildung einer porösen Struktur wie beim anodisch geätzten Si nicht zerstört wird, siehe Insets (1), (2), (3) der Abbildung (a). Die HRTEM-Aufnahme (b) zeigt deutlich die Netzebenen des kristallinen Si. Weiterhin sind Bereiche unterschiedlichen Kontrastes (5 – 10 nm) zu sehen, die als Porenstrukturen interpretiert werden können.

EDX-Messungen

Die Verteilung der Elemente Si, O, und Ag im Si-Draht und der porösen Schicht wurde mit EDX untersucht. Dazu wurde ein EDX-Mapping über die gleiche Stelle der Probe wie in Abbildung 4.23(a) durchgeführt. Die Abbildungen 4.23(c)–(f) zeigen in Falschfarbdarstellungen die Intensitäten der Ag- L_{α} , Si- K_{α} bzw. der O- K_{α} -Linie. Im Bereich des porösen Si-Drahtes und unterhalb der Ag-Schicht (d) wird Si (e) und O (f) nachgewiesen.

Zur quantitativen Analyse der Konzentration der einzelnen Elemente wurde ein EDX-Linescan (blaue Linie in Abbildung 4.24) über die vier charakteristischen Bereiche aufgenommen:

- kristallines Si-Substrat
- poröse Si-Schicht unterhalb der Ag-Schicht
- Ag-Schicht
- poröser Si-Draht

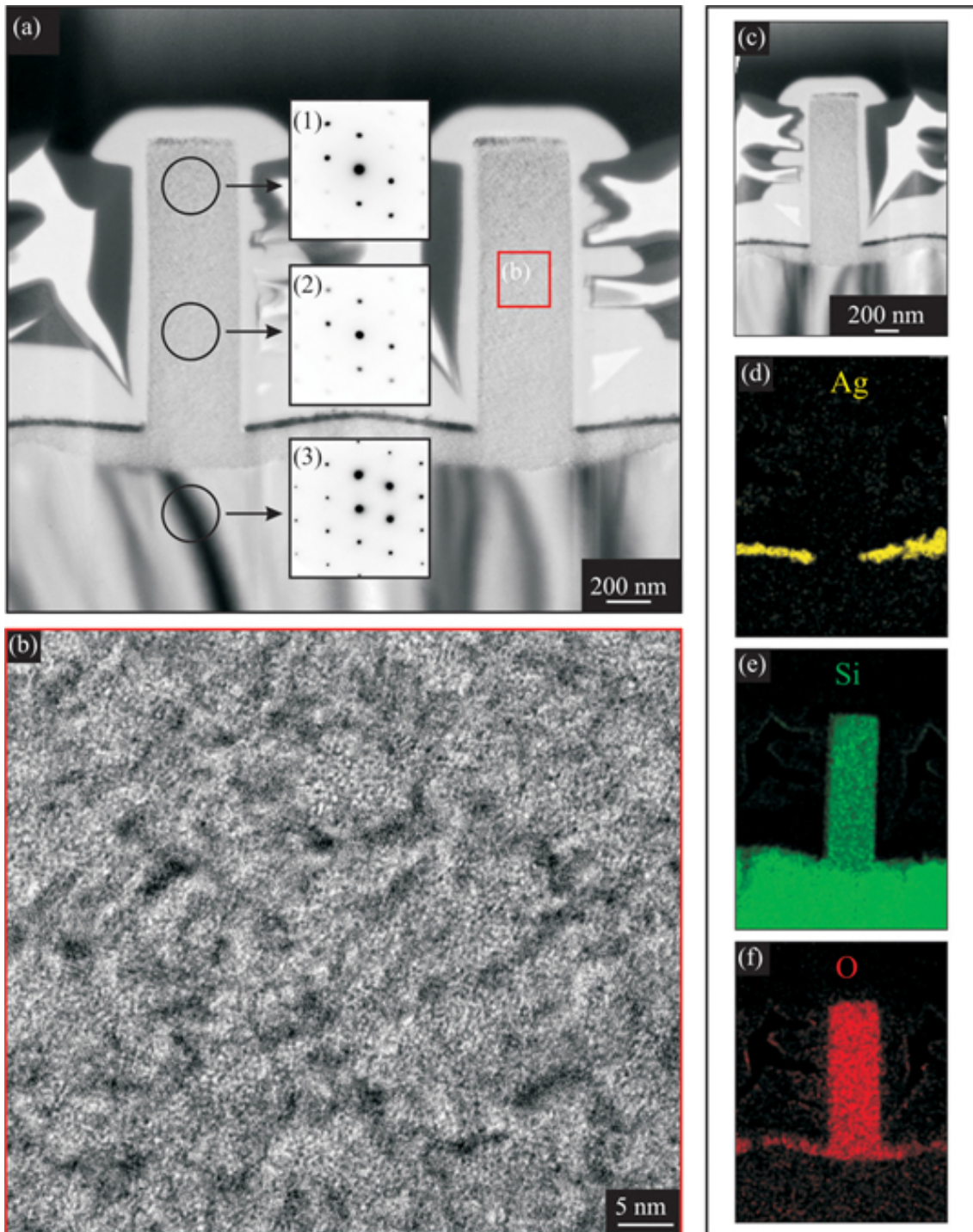


Abbildung 4.23: (a) TEM-Aufnahmen von Si-Drähten, die aus einem hochdotierten Si-Substrat (As -dotiert, $(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$) geätzt wurden. Der Vergleich der Beugungsbilder vom Si-Substrat und von zwei Stellen des porösen Drahtes zeigt, dass die Kristallinität trotz der Bildung von porösem Si erhalten bleibt. Die Porengröße kann anhand der HRTEM-Aufnahme vom mittleren Drahtbereich von 5 nm bis 10 nm abgeschätzt werden (b). Die Lokalisation einzelner Elemente erfolgte mittels EDX-Mapping: (c) zeigt ein TEM-Bild des vermessenen Probenbereiches und die Intensitätsverteilung der Ag-L_{α} (d), Si-K_{α} (e) bzw. der O-K_{α} -Linie (f).

Die gemessenen EDX-Intensitäten der Si- K_{α} , O- K_{α} und Ag- L_{α} -Linien sind in Abbildung 4.24(b) dargestellt. Zur Quantifizierung wurde das Konzentrationsverhältnis von Si zu O bestimmt. Diese Messungen zeigen, dass sich die poröse Struktur aus einem Gemisch aus Si und O zusammensetzt. Im Bereich der porösen Si-Schicht unterhalb der Ag-Schicht wurde ein Si/O-Verhältnis von 1:1 und im Bereich des porösen Si-Drahtes von 1:1.4 bestimmt.

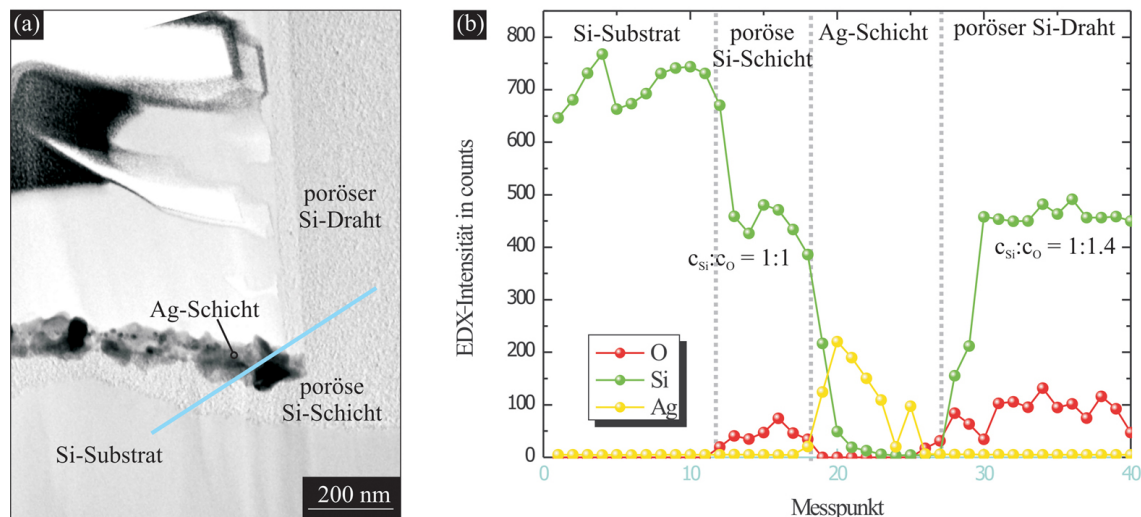


Abbildung 4.24: (a) TEM-Aufnahme, entlang der blau markierten Linie erfolgt die Aufnahme von 40 EDX-Spektren in 10 nm Schritten und (b) EDX-Intensität der Si- K_{α} , O- K_{α} bzw. Ag- L_{α} -Linie

EELS-Messungen

Zusätzlich zu den EDX-Messungen wurden EELS-Untersuchungen durchgeführt. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Charakterisierung der Feinstruktur des Si-Energieverlustspektrums (*electron energy loss near fine edge structure* (ELNES)) gelegt, da damit Aussagen über den Bindungszustand des Si gemacht werden können. Aus der charakteristischen Feinstruktur der Si- $L_{2,3}$ -Kante kann der Bindungszustand eines Si-Atoms mit seiner näheren Umgebung analysiert werden. Insbesondere kann zwischen Si-Si- und Si-O-Bindungszuständen unterschieden werden.

Die Messung der Spektren erfolgte entlang der in Abbildung 4.25(a) rot-grün markierten Linie. Der rote Teil der Linie umfasst dabei alle Messungen innerhalb des porösen Si-Drahtes, während der grüne Teil innerhalb des Si-Substrates liegt. Die Abbildung 4.25(b) zeigt die resultierenden EELS-Spektren nach einem Untergrundabzug. In diesen Spektren ist die Si-Kante, die Kohlenstoffkante (verursacht durch das Einbettungsmaterial des untersuchten FIB-Querschnittes) und die O-Kante zu sehen. Beim Übergang vom kristallinen Bereich zum Bereich des porösen Si nimmt die Intensität des Si- $L_{2,3}$ -Signals, bedingt durch den Übergang vom Si zu SiO_2 bzw. die Abnahme des durchstrahlten Volumens infolge der Porosität, ab. Der Übergangsbereich ist sehr schmal und wird bei einer Schrittweite zwischen den EELS-Spektren von etwa 30 nm nicht aufgelöst.

In Abbildung (c) und (d) ist die charakteristische Feinstruktur der Si- $L_{2,3}$ -Kante von zwei Spektren in der Nähe des Überganges von Si-Substrat und Si-Draht dargestellt. Das grüne Spektrum, welches aus den EELS-Spektren des Si-Substrates ausgewählt wurde, zeigt eindeutig die Feinstruktur des Si bei einer Peakenergie von 100.5 eV (vgl. [140]).

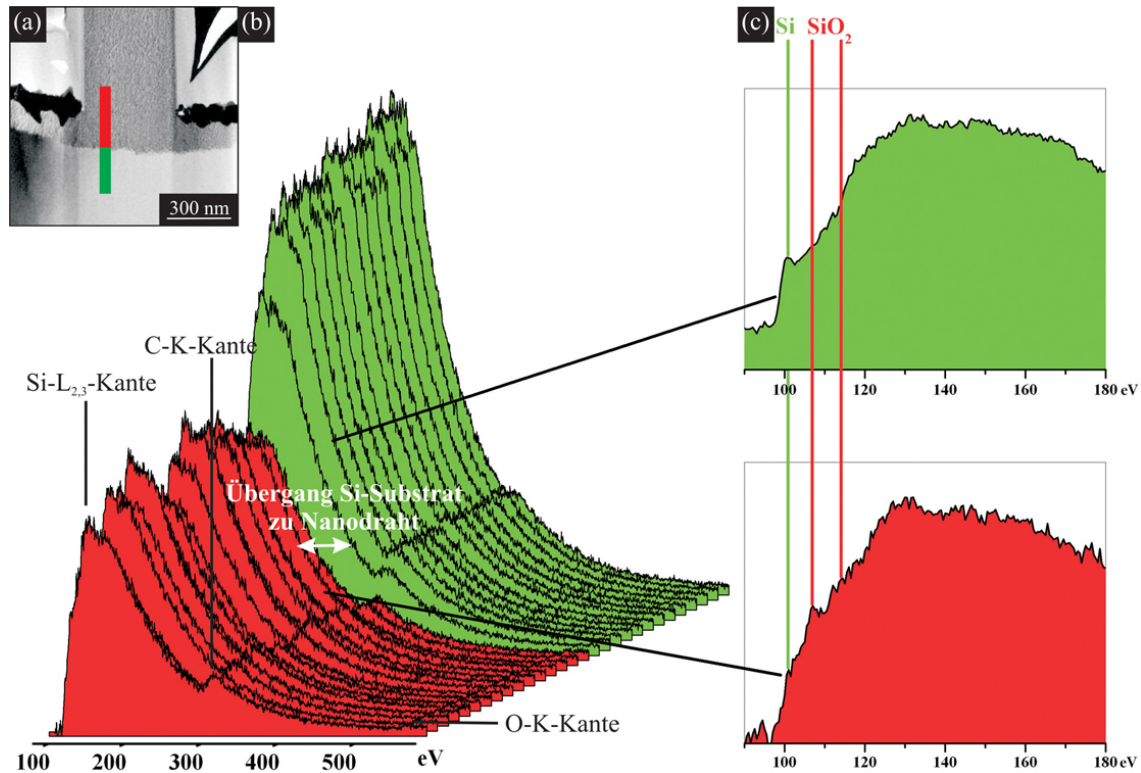


Abbildung 4.25: EELS-Messungen: (a) STEM-Bild des vermessenen Probenquerschnitts. Die Spektren wurden entlang der rot-grün markierten Linie aufgenommen. (b) EELS-Spektren nach Untergrundabzug, (c) Feinstruktur der Si-L_{2,3}-Kante von den markierten Spektren

Unmittelbar nach dem Übergang vom Si-Substrat zum Draht weicht die Feinstruktur deutlich ab. Hier ist nur noch eine schwache Schulter bei 100,5 eV zu sehen. Zusätzlich tritt aber ein Doppelpic bei den Peakenergien 108 und 114,5 eV (vgl. [140]) auf, der für die oxidgebundene Feinstruktur typisch ist. Diese Feinstruktur der Si-L_{2,3}-Kante zeigt eine Überlagerung der Spektren von Si-Si- und Si-O-Bindungen.

Bestimmung der Porengröße poröser Si-Schichten mit PALS

Zur Bestimmung der Porengröße der porösen Schichten oder der geätzten porösen Si-Drähte wurde neben TEM-Untersuchungen auch PALS durchgeführt. Diese Messmethode ist im Größenbereich von Einzelleerstellen über Leerstellencluster bis hin zu Mesoporen von 20 nm Durchmesser besonders empfindlich und deshalb für die Bestimmung der Porengrößen von Si-Drähten, die nach dem TEM-Bild der Abbildung 4.23 in diesem Größenbereich vermutet werden, sehr gut geeignet.

Die PALS-Messungen an den in Abbildung 4.23(a) gezeigten Strukturen wurden am EPOS-System (ELBE Positronen Quelle) am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe „Positronenannihilation“ (Prof. Krause-Rehberg) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt [141].

Zur Positronenstrahlerzeugung wurde, anstelle einer konventionellen ²²Na-Quelle, ein gepulster Elektronenstrahl ELBE (*Electron Linac with high Brilliance and low Emittance*) [142] verwendet. Der Elektronenstrahl wird auf ein Wolframtarget gelenkt und erzeugt

dort hochenergetische Röntgenbremsstrahlung, aus denen spontan Elektronen-Positronen-Paare entstehen. Auf die Probe gelangen mit einer Wiederholrate von $1/(616 \text{ ns})$ auf 2 keV (ohne Ruheenergie) beschleunigte Positronenpakete mit einer zeitlichen Breite von 0.7 ns . Die Zeitpunkte der Entstehung der Positronenpakete sind dabei bekannt und dienen als Zeitnullpunkt für die PALS-Lebensdauermessungen.

Im Festkörper werden die Positronen in ca. 3 ps thermalisiert. Nach dieser Thermalisation diffundieren die Positronen durch den Festkörper und je nach Material und Defektdichte sind Diffusionsweglängen über 100 nm möglich [143]. Während der Bewegung durch den Festkörper annihilieren die Positronen nach einer mittleren Lebensdauer τ von 100 bis 500 ps unter Emission zweier kollinearere γ -Quanten, die eine Energie von 511 keV besitzen. Der Zeitpunkt ihrer Detektion stellt das Stopp-Signal der Lebensdauermessung dar. Im Fall eines ungestörten Si-Kristalles beträgt die mittlere Lebensdauer der Positronen 217 ps [144].

Liegt eine poröse Struktur vor, ist der Festkörper in seiner Kristallstruktur gestört. Diese Hohlräume stellen anziehende Potentiale für das Positron dar. Sobald ein Positron in ein solches Potential gelangt, verbleibt es dort bis zu seiner Annihilation. Dieser Prozess wird auch als *trapping* bzw. als Positroneneinfang bezeichnet. Je größer die Elektronendichte in der Umgebung eines Positrons ist, desto kürzer ist seine Lebensdauer. In einem Hohlraum ist die Elektronendichte gering, so dass die Positronen höhere Lebensdauern als im ungestörten Material erreichen. Wenn die Hohlräume größer werden, erhöht sich die Lebensdauer der Positronen bis zu einem Wert von etwa 500 ps [145].

Durch die Wechselwirkung eines Positrons mit einem Elektron können diese in zwei γ -Quanten zerstrahlen. Weiterhin besteht aber auch die Möglichkeit, dass sich ein Elektron-Positron-Paar (Positronium) bildet. Dieses Positronium kann in zwei verschiedenen Grundzuständen auftreten: (i) im Singulett-Zustand oder (ii) im Triplett-Zustand. Der Singulett-Zustand wird auch als *para*-Positronium bezeichnet, bei dem die Spins von Positron und Elektron antiparallel zueinander stehen. Bei dem Triplett-Zustand oder *ortho*-Positronium sind die Spins von Elektron und Positron parallel zueinander ausgerichtet. Die statistische Häufigkeit des Triplett-Zustandes ist dreimal so hoch wie die des Singulett-Zustandes.

Das *para*-Positronium zerfällt bereits nach 0.124 ns [146], und ist daher ungeeignet für die Bestimmung der Porengröße von porösen Si-Drähten. Die Lebensdauer des *ortho*-Positroniums hingegen beträgt im Vakuum 142 ns [147]. Diese Lebensdauer kann sich durch sogenannte *pick-off*-Annihilationen in Hohlräumen stark verkürzen. Bei dieser Art von Zerfall gibt das Positronium, nach einer Kollision mit einem Elektron aus der Umgebung, ein Elektron ab und nimmt gleichzeitig ein Elektron mit entgegengesetztem Spin auf. Je kleiner nun der Hohlraum ist, desto größer ist die Elektronendichte und damit die Wahrscheinlichkeit einer solchen *pick-off*-Annihilation. Somit ist die Lebensdauer eines *ortho*-Positroniums ein Maß für die Größe der Pore. Aus der gemessenen Lebensdauer der *ortho*-Positroniums-Komponente kann die mittlere Porengröße bestimmt werden [148, 149].

Es wurden folgende Lebensdauern (unter Verwendung von Referenzspektren [150]) bestimmt:

- $\tau_1 = (0.44 \pm 0.001) \text{ ns}$ (Intensität: 94.81%), dieser Wert entspricht der Positronenlebensdauer in den Poren, wenn kein Positronium gebildet wird.
- $\tau_2 = (3.96 \pm 0.16) \text{ ns}$ (Intensität: 3.73%), dieser Wert könnte durch die Oberfläche erzeugt worden sein. Bisher ist das Auftreten dieser Lebensdauer ungeklärt.
- $\tau_3 = (80.8 \pm 19.5) \text{ ns}$ (Intensität: 1.66%), *pick-off*-Zerfall von *ortho*-Positronium in nanometergroßen Hohlräumen

Mit den hier gemessenen Positronenlebensdauern konnte damit eine Porengröße von (6.9 ± 2.8) nm bestimmt werden. Laut der Klassifizierung der Morphologie einer porösen Struktur (siehe Abschnitt 2.4.1) handelt es sich bei den hier vermessenen Poren der Si-Drähte demnach um Mesoporen.

Fazit zur strukturellen Charakterisierung

HRTEM-Aufnahmen und Beugungsbilder zeigen, dass im porösen Si kristallines Si vorhanden ist. Die aus den TEM-Aufnahmen abgeschätzte Porengröße im Bereich von 5 – 10 nm ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den PALS-Messungen bestimmten Wert von ca. 7 nm. Aus den EDX-Messungen ergibt sich, dass im porösen Bereich ein hoher Anteil an O vorhanden ist, wobei das Si:O Verhältnis von 1:1.4 deutlich unter dem von SiO₂ (1:2) liegt. Dies kann durch das Vorhandensein von kristallinem Si und SiO₂ erklärt werden, was im Einklang mit den EELS-Messungen steht.

Die porösen Si-Drähte bestehen aus der verbliebenen kristallinen Si-Struktur, die wiederum in eine SiO₂-Matrix mit Poren von 7 nm Durchmesser eingebettet ist.

4.3.5 Photolumineszenzuntersuchungen an porösen Si-Drähten

Die vorhergehende Analyse der strukturellen und chemischen Zusammensetzung legen die Vermutung nahe, dass es sich beim metallinduziert geätztem porösen Si um das gleiche Material handelt, wie es beim anodischen Ätzen nach Abschnitt 2.4 entsteht. Diese Vermutung wird auch durch Photolumineszenz-Untersuchungen bestätigt, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden sollen.

Die Photolumineszenzspektroskopie (PLS) ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von porösem Si. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit einem Laser mit geeigneter Wellenlänge optisch angeregt und die spektralen Intensitäten der Lumineszenzstrahlung gemessen.

Bei der Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt. Die Energie des Elektronen-Loch-Paares setzt sich aus der Energie der Bandlücke, E_g , der Energie des Elektrons im Leitungsband und der Energie des Lochs im Valenzband zusammen. Kurz nach der Erzeugung ist die Energie des Elektron-Loch-Paares gleich der Energie des anregenden Photons. Die erzeugten Elektronen-Loch-Paare relaxieren nachfolgend in die energetisch tiefsten erreichbaren Energieniveaus. Diese über die Gleichgewichtskonzentration hinaus angeregten Ladungsträger rekombinieren unter Emission eines Photons oder nichtstrahlend an Defektstellen bzw. aufgrund des Auger-Effekts. Nur der strahlende Anteil des Rekombinationsprozesses, d. h. die Photolumineszenzstrahlung, kann durch PLS detektiert werden.

Photolumineszenzeigenschaften von anodisch geätztem porösen Si

Während Si-Volumenmaterial aufgrund der indirekten Bandlücke bei 1.12 eV bei Raumtemperatur ein sehr ineffizientes Lumineszenzverhalten im infraroten Spektralband zeigt (Quanteneffizienz von etwa 10^{-4} % [151]), besitzt anodisch geätztes poröses Si hingegen die Eigenschaft, schon bei Raumtemperatur eine Photolumineszenz mit vergleichsweise hoher Quanteneffizienz im sichtbaren Wellenlängenbereich zu erzeugen (1 – 5 %, Position des Lumineszenzmaximums abhängig von den experimentellen Bedingungen). Dieses Phänomen wurde erstmalig durch Canham [65] im Jahr 1990 entdeckt. Damit legte er den Grundstein

für eine Vielzahl weiterführender Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften und der Lumineszenz von porösem Si [54].

An anodisch geätztem porösen Si wurden im Wesentlichen zwei bei Raumtemperatur im sichtbaren Bereich deutlich unterschiedene Banden beobachtet [54, 151]. Die sogenannte S-Band-Lumineszenz bei etwa 400 – 800 nm hat in anodisch geätztem Si Lebensdauern im Mikrosekundenbereich, daher die Bezeichnung langsame Bande (*slow band*) und die relativ hohe Quanteneffizienz. Die Position des Maximums dieser Bande zeigt einen Trend zu niedrigeren Wellenlängen mit zunehmender Porosität. Das genaue Spektrum ist jedoch nur schwer reproduzierbar und ist zudem bei Lagerung an Luft nicht stabil. Das F-Band (schnelle Bande, *fast band*) bei ≈ 470 nm hat wesentlich niedrigere Lebensdauern (≈ 1 ns), die durch nichtstrahlende Rekombination bestimmt sind. Daher ist die Quanteneffizienz geringer als bei der S-Band-Lumineszenz. Die F-Band-Lumineszenz tritt an frisch geätzten Proben noch nicht auf, sondern entwickelt sich erst durch Lagerung an Luft.

Die physikalischen Ursachen sowohl von der F- als auch von der S-Band-Lumineszenz wird kontrovers diskutiert, eine Übersicht über die Vielzahl vorgeschlagener Mechanismen findet man in [151]. Modelle, die auf dem Quantum-Confinement basieren, gelten als wahrscheinlichste Erklärung der S-Band-Lumineszenz [54]. Bei der F-Band-Lumineszenz wurde eine deutliche Abhängigkeit von Umgebungseinflüssen festgestellt, so dass hier Kontaminationen und Defekt-/Oberflächenzustände bestimmend sind.

Photolumineszenzeigenschaften von metallinduziert geätzten Drahtstrukturen

Stellvertretend für eine Reihe von PLS-Experimenten an metallinduziert geätzten porösen Si-Drähten (siehe Abschnitt 4.3.3) werden im Folgenden PLS-Untersuchungen an Si-Drähten mit einem Durchmesser von 170 nm und einer Länge von 1.35 μm gezeigt. Für die Lumineszenzeigenschaften des porösen Si mit typischen Strukturgrößen im Nanometerbereich (Porengröße 7 nm, siehe Abschnitt 4.3.4) ist der Durchmesser und die Länge der Drähte jedoch unerheblich. In der verwendeten Probe sind nicht nur die Drähte vollständig porös, sondern auch eine Schicht von einigen 100 nm unterhalb der Drähte.

Die hier zu untersuchende Probe wurde mit der UV-Linie eines He-Cd-Lasers mit einer Wellenlänge $\lambda_{\text{He-Cd}}$ von 325 nm angeregt. Bei dieser Wellenlänge hat der Laser eine typische Eindringtiefe von 10 nm und regt daher ausschließlich poröses Material an. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur im Spektralbereich von 400 nm bis 1000 nm aufgenommen.

Die Abbildung 4.26 zeigt ein typisches Photolumineszenz-Spektrum, das bei einer Leistungsdichte des Lasers von 1 W/cm² aufgenommen wurde. Das Lumineszenzspektrum zeigt eine kontinuierliche Wellenlängenverteilung von 450 nm bis 900 nm mit einem Emissionsmaximum bei 524 nm und einem zweiten Emissionsmaximum bei 680 nm. Dieses Ergebnis ist einem Spektrum sehr ähnlich, das kürzlich von Hochbaum et al. [152] und Chen et al. [153] (allerdings ohne den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Peak bei kürzerer Wellenlänge) an ebenfalls metallinduziert geätzten Drahtstrukturen gemessen wurde. Der Ursprung dieser Emissionen wird von Hochbaum und Chen nicht diskutiert. Aufgrund der Ähnlichkeit von anodisch und metallinduziert geätzten porösem Si-Material liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Emissionsmaximum bei 524 nm um die F-Bande, sowie bei dem bei 680 nm um die S-Bande handelt. Die PLS-Messungen an den in dieser Arbeit erzeugten porösen Si-Strukturen bestätigt die Annahme, dass beim metallinduzierten Ätzen von Nanostrukturen das gleiche poröse Material wie beim anodischen Ätzen entsteht.

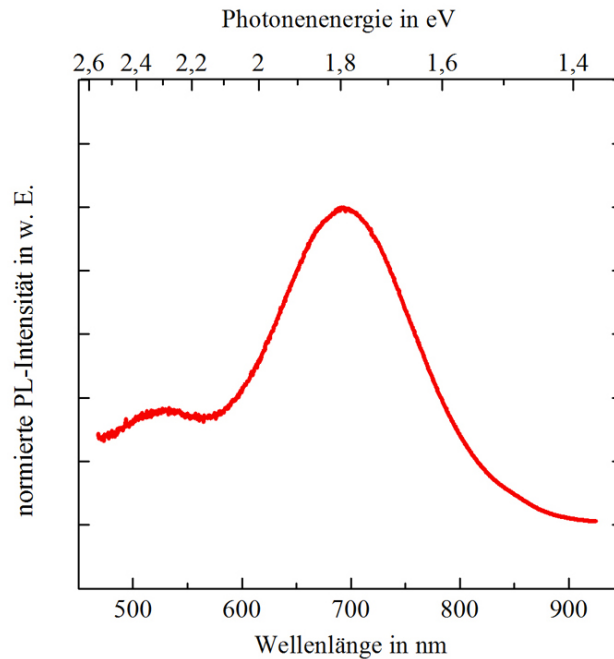


Abbildung 4.26: Photolumineszenz-Spektrum bei Raumtemperatur für eine Leistungsdichte von 1 W/cm^2 und eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 325 \text{ nm}$ für metallinduziert geätzte poröse Si-Drähte

4.4 Zusammenfassendes Modell zum Ätzmechanismus

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der oben dargestellten Experimente zu einem Modell der beim metallinduzierten Ätzen zur Herstellung von Si-Nanodrähten ablaufenden Prozesse des Ladungs- und Massentransportes sowie der ablaufenden chemischen Reaktionen zusammengefasst.

Zur Übersicht ist der Ablauf der Bildung von Si-Drähten in Abbildung 4.27(a) schematisch und anhand entsprechender REM- und TEM-Aufnahmen in (b–d) gezeigt. Es wurde beobachtet, dass sich zunächst ausgehend von den lithographischen Öffnungen eine poröse Si-Schicht unter dem gesamten Ag-Film ausbildet. Dass es sich hierbei tatsächlich um poröses Si mit Porengrößen von ca. 7 nm handelt, bestätigten sowohl die elektronenmikroskopischen Analysen als auch die vorgestellten PLS-Messungen. Die REM-Aufnahmen (b, c) zeigen den unteren Bereich eines Si-Drahtes, der gemäß Abschnitt 3.2.2 aus einem hochdotierten Si-Material geätzt wurde. Auch unterhalb der Si-Drähte hat sich eine poröse Si-Schicht ausgebildet. Die poröse Si-Schicht wächst von den lithographischen Öffnungen aus isotrop unter die Ag-Schicht (d). Durch die Poren des porösen Si kann der Elektrolyt zur Si/Ag-Grenzfläche diffundieren und dort die oxidierten Si-Atome der Si-Substratoberfläche auflösen. Die Bildung und Auflösung des porösen Si laufen dabei parallel ab. Die Auflösungsreaktion findet nur im Kontakt mit dem Ag-Film statt und führt schließlich dazu, dass Si-Drähte entstehen.

Wichtige Schlussfolgerungen aus den in diesem Kapitel vorgestellten Ätzexperimenten mit unterschiedlich lateral ausgedehnten Ag-Filmen, Ag-Cr-Doppelschichten, Photolackstreifen als festem Abstand zwischen dem Si-Substrat und dem Katalysator sowie aus den Untersuchungen zum Einfluss von Prozessparametern (Zusammensetzung der Ätzlösung,

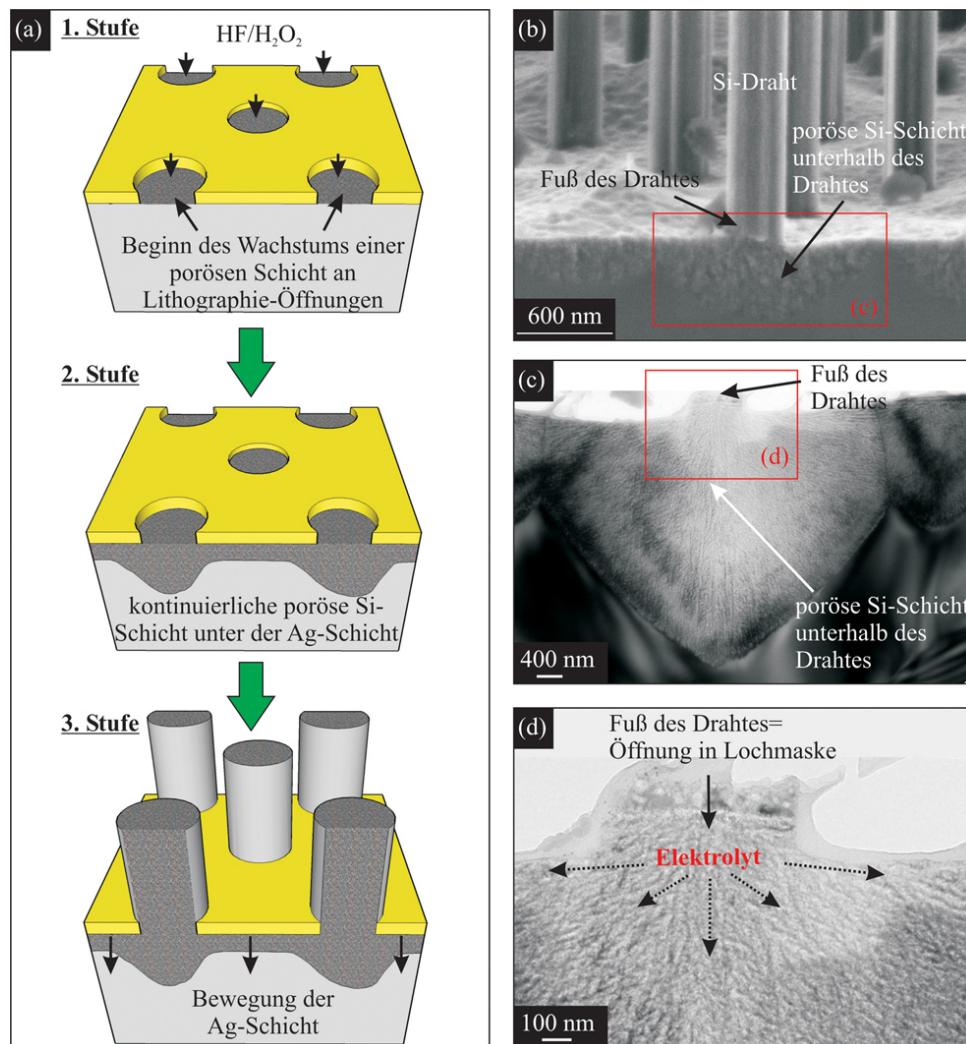


Abbildung 4.27: (a) Schematische Darstellung des Ablaufs der Bildung von Si-Drähten durch metallinduziertes Ätzen. Zuerst bildet sich an den lithographischen Öffnungen eine poröse Si-Schicht aus, die mit zunehmender Ätzzeit den kompletten Ag-Film unterätzt. Der Ag-Film ätzt in das Si-Substrat hinein und Si-Drähte bleiben stehen. (b) REM-Aufnahme eines porösen Si-Drahtes (geätzt aus einem As-dotierten Si(111)-Substrat, $(8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$) nach Entfernung der Ag-Schicht. Der Draht und der Bereich unterhalb des Drahtes sind porös. (c) Querschnitts-TEM-Aufnahme des unteren Teils des Si-Drahtes und (d) detaillierte Querschnitts-TEM-Aufnahme des Drahtfußes. Beide TEM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass das Wachstum der porösen Si-Schicht zuerst an den lithographischen Löchern der Ag-Lochmaske beginnt.

Temperatur, Dotierkonzentration) sind:

1. Beim katalytischen Ätzprozess ist immer eine poröse Schicht unter der Ag-Schicht beobachtet worden, deren Dicke mit dem Dotierniveau zunimmt. Diese Schicht ist auch bei schwachdotierten Si-Substraten vorhanden. Dort ist diese jedoch nur wenige Nanometer dick. Diese Schicht ermöglicht den Massentransport entsprechend Modell II (siehe Abschnitt 4.2).
2. Die poröse Si-Schicht wird nur in direktem Kontakt mit dem Metallkatalysator geätzt.

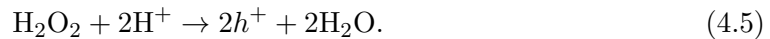
3. Wenn Ag nur ionisch in der Lösung vorliegt, dann findet reines Wachstum von porösem Si.

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Modell soll diese Vorgänge nun mikroskopisch erklären. Die für das metallinduzierte Ätzen notwendigen getrennten Prozesse: (i) die Bildung von porösem Si und (ii) das Abtragen des porösen Si unterhalb der Ag-Schicht werden im Folgenden behandelt.

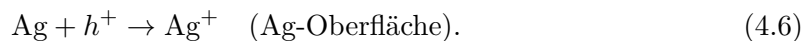
Modellvorstellung zur Entstehung der porösen Si-Schicht

Für die Ätzreaktion zur Bildung von porösem Si (divalente Auflösung von Si) sind elektronische Löcher notwendig. Aufgrund der Entstehung einer RLZ ist ein elektronischer Ladungstransport durch die dünnen Porenwände des porösen Si nicht möglich [53]. Der Elektrolyt hingegen ist ein leitfähiges Medium, der durch die bereits geätzten Poren direkt zur Ätzfront gelangen kann. Der Weg, wie die elektronischen Löcher an die Grenzfläche zwischen Bulk-Si und poröses Si gelangen, ist der entscheidende Unterschied zwischen metallinduziertem und anodischem Ätzen. Im letzteren Fall führt eine angelegte Spannung zur Löcherdiffusion durch das Si-Substrat an diese Grenzfläche und in Abhängigkeit von der Stromdichte zur Bildung von porösem Si oder zum Elektropolieren [60].

Da ein elektronischer Ladungstransport im Fall des metallinduzierten Ätzens ausgeschlossen ist, soll ein chemischer Ladungstransportmechanismus (Generierung von elektronischen Löchern durch eine chemische Umsetzung) vorgeschlagen werden. In der verwendeten Ätzlösung steht für diese Funktion nur das Redoxpaar Ag/Ag⁺ zur Verfügung. Durch die Reduktion von H₂O₂ an der Oberfläche des Katalysatorfilmes werden Löcher erzeugt, die sich zunächst im Metall befinden:



Diese Löcher werden für die Oxidation des festen Metalls zu mobilen Ag⁺-Ionen verwendet:

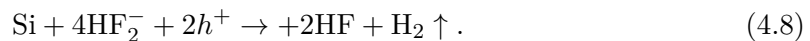


In der flüssigen Phase können so die Ladungen in Form der Ag⁺-Ionen frei diffundieren. Insbesondere können sie durch die Poren in bereits gebildetem porösen Si zum noch kristallinen Si diffundieren. An der Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche findet die Rückreaktion statt und der Ladungstransport von der Reduktionsreaktion zum Halbleiter ist damit vollständig:



Eine Bildung von größeren Metallclustern findet jedoch nicht statt, da aufgrund der hohen H₂O₂-Konzentration das Ag an der Si-Oberfläche sofort wieder oxidiert wird.

Durch den Ladungstransport mit Hilfe des Ag/Ag⁺-Redoxpaares stehen Löcher für die Oxidation des Si an der Si-Oberfläche zur Verfügung. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des hier entstehenden porösen Si zum anodisch geätzten Si wird im vorgestellten Modell angenommen, dass die Auflösung des Si an der Grenzfläche durch eine divalente Reaktion erfolgt:



Dabei wird Si unter Bildung von [SiF₆]²⁻-Komplexen von HF aus dem Si-Kristall herausgelöst.

Beim vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus bleibt die Konzentration der Ag^+ -Ionen konstant. Ihre zyklische Oxidation und Reduktion nach Gleichung (4.6) und (4.7) ist der Mechanismus des Ladungstransfers für die Bildung von porösem Si beim metallinduzierten Ätzen. Der Ladungstransfer durch mobile Ionen erlaubt eine räumliche Trennung der Reduktion von H_2O_2 und der Auflösung des Si. Damit ist die Bildung von porösem Si nicht an einen direkten Kontakt mit der metallischen Ag-Schicht gebunden. Die Rolle des Ag/Ag^+ -Redoxpaares als Redoxmediator ist in Abbildung 4.28 verdeutlicht. Experimente mit variierender AgNO_3 -Konzentration belegen, dass selbst geringe Ag^+ -Ionenkonzentrationen im ppb-Bereich für den Ladungstransport bei der Bildung von porösem Si ausreichen.

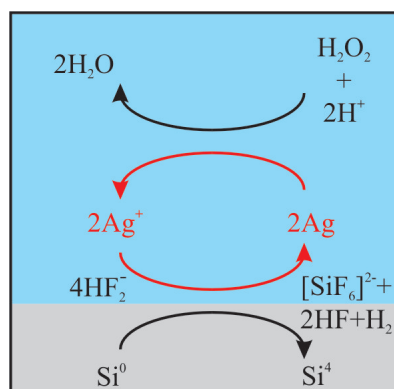


Abbildung 4.28: Die Rolle des Ag als Redoxmediator: Die zyklische Oxidation des Ag durch H_2O_2 und Reduktion zu Ag stellt die für die Si-Auflösung notwendigen Löcher bereit.

Die Ätzrate der Bildung des porösen Si liegt zwischen 3 und 13 nm/s. Dieser Ätzrate kann eine Rate des Ladungstransports, also eine lokale Stromdichte zugeordnet werden. Nach dem Modell von Chartier et al. sollte diese Stromdichte für die Bildung von porösem Si unterhalb der für anodisches Ätzen bestimmten kritischen Stromdichte J_{PS} bzw. einer kritischen Ätzrate r_{PS} liegen. Für die verwendete Ätzlösung gilt $r_{\text{PS}} \approx 31$ nm/s, d. h. die experimentell beobachteten Ätzraten des porösen Si bestätigen die Vorhersage von Chartier et al.

Experimentell wurde beobachtet, dass bei hohen Dotierkonzentrationen die Bildung von porösen Si-Drähten auf porös angeätzten Si-Substraten bevorzugt ist. Die Ursache dafür kann aus den Experimenten nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden. Als Ausblick und Grundlage für weitergehende Untersuchungen soll auf einen wesentlichen Unterschied beim Ätzen von hoch- und schwachdotierten Substraten hingewiesen werden: Die RLZ zwischen dem Elektrolyten in den Poren und dem noch kristallinen Substratmaterial wird bei sehr hochdotiertem Si schmal. Damit wird dieser Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt für die von den Ag^+ -Ionen transportierten elektronischen Löcher in beide Richtungen durchlässig, da diese durch die Barriere tunneln können. Damit muss der Ladungstransport von der Metallfilmoberfläche bis zum Ort, an dem die poröse Ätzung abläuft, nicht vollständig durch die Diffusion der Ag^+ -Ionen erfolgen, sondern kann teilweise durch das niederohmige, noch kristalline Substratmaterial stattfinden. Dieser zusätzliche Mechanismus könnte die divalente Reaktion, die zur Bildung von porösem Si führt, wesentlich beschleunigen.

Modellvorstellung zum Abtragen der verbliebenen Porenwände

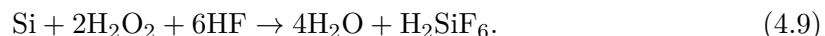
Durch die Bildung der porösen Si-Schicht können Reaktanten und Reaktionsprodukte frei unter der Ag-Schicht diffundieren. Damit wird der im Folgenden erläuterte Prozess der Porenwandauflösung und damit die Übertragung der Struktur der Lithographiemaske in das Si-Substrat für ein kontrolliertes Ätzen von Nanodrähten möglich.

Experimentell wurde beobachtet, dass die Porenwände nur in unmittelbarer Nähe zum metallischen Ag aufgelöst werden können. Allein das Vorhandensein von Ag^+ -Ionen ist für die Auflösungsreaktion nicht ausreichend. Der Kontakt der porösen Si-Schicht mit dem Metall ist mikroskopisch ein Kontakt von schmalen Porenwänden mit dem Ag-Film (siehe Abbildung 4.29(a)). Diese Kontaktpunkte sind durch den Elektrolyten umspült, wodurch ein Stofftransport möglich ist.

Im Gegensatz zum Rest des schlecht leitfähigen porösen Materials besteht an den Porenwandspitzen ein direkter elektrischer Kontakt zum Ag-Film. Die bei der Reduktion des H_2O_2 nach Gleichung (4.5) entstehenden Löcher können somit direkt durch das Metall² zum Si-Material an der Porenwandspitze gelangen. Ein Transport durch die Porenwände hindurch in das Volumen des Halbleiters ist jedoch ausgeschlossen, da die Porenwände in der gesamten porösen Si-Schicht durch den Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt vollständig an freien Ladungsträgern verarmt und somit Teil der RLZ sind. Der Mechanismus, durch den die Löcher aus den Ag-Spitzen dem Auflösungsprozess der Porenwände bereitgestellt werden, kann aus den Experimenten nicht direkt entnommen werden. An der Kontaktfläche von Ag und Si sind jedoch für die Reaktion ausreichend Löcher vorhanden. Wichtig ist, dass diese Löcher die RLZ nicht überwinden können. Die Reaktion kann daher nur an den Porenwandspitzen stattfinden. Der ebenfalls notwendige Elektrolytkontakt ist jedoch nur an den Außenwänden gegeben. Die Porenwandauflösung kann demnach nur am äußeren Ring der Kontaktfläche zwischen Ag und Si stattfinden (Position (i) in Abbildung 4.29). Diese qualitative Vorstellung ist in Abbildung 4.29(b) gezeigt.

An der Porenwandspitze ist aufgrund der Nähe der am Ag-Film katalysierten Reduktionsreaktion des H_2O_2 ein Überschuss von Ag^+ -Ionen vorhanden. Daher scheiden sich Ag^+ -Ionen bevorzugt auf den Porenwandspitzen ab, so dass sich dort metallische Ag-Partikel bilden. Dies führt zum Zusammenwachsen von Ag-Film und der mit Ag bedeckten Porenwandspitze und zum Start der Abtragung der Porenwand. Es wird vermutet, dass dieser Vorgang so lange abläuft, bis aufgrund des größer werdenden Abstandes der Si-Porenwand zum Ag-Film nicht mehr genügend Ag^+ -Ionen zur Verfügung stehen. Gleichzeitig werden andere Porenwände geätzt, so dass sich der gesamte Film in das Si-Substrat hineinätzt. Dieses Modell erklärt die Beobachtung, dass poröses Si nur in direktem Kontakt mit metallischem Ag abgetragen wird sowie die experimentelle Beobachtung von Ag-Spitzen zwischen Ag-Film und porösem Si.

Der Ladungstransportmechanismus durch den Metallfilm zu den Porenwandspitzen ist effektiver als der oben beschriebene Transport durch den Ag/ Ag^+ -Redoxmediator, wodurch an den Porenwandspitzen hohe lokale Stromdichten erreicht werden. Es wird vermutet, dass diese hohen lokalen Stromdichten in Analogie zum Modell nach Chartier et al. über der kritischen Stromdichte J_{PS} im Elektropoliturbereich liegen, d. h., dass eine tetravalente Reaktion vorliegt:



²Ob die Leitung im Metallkatalysator durch Elektronen (wie in Ag) oder Löcher (wie in Al) stattfindet, ist dabei nicht entscheidend.

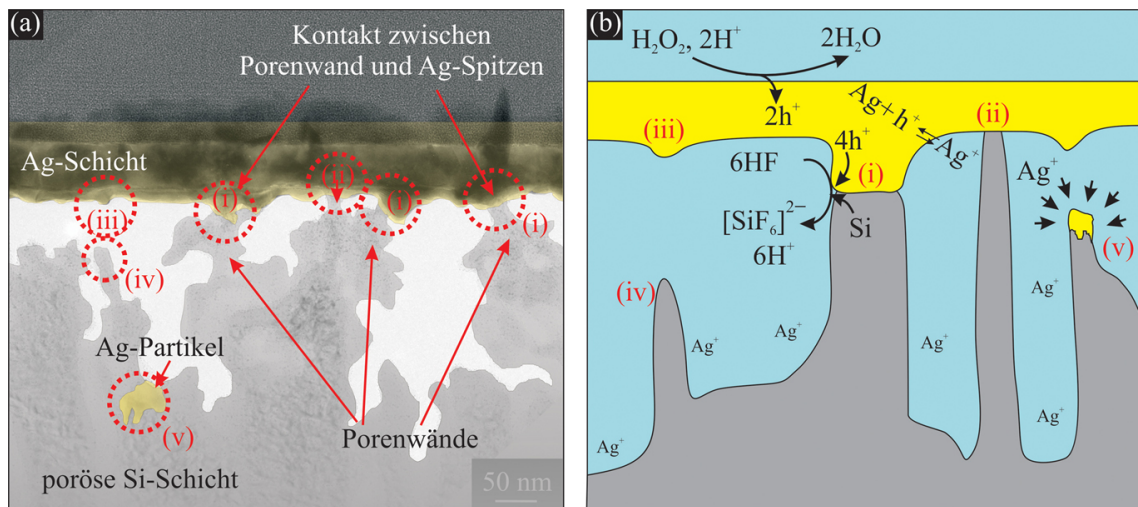


Abbildung 4.29: (a) TEM-Aufnahme der porösen Schicht in der Nähe des Ag-Films (zur Verdeutlichung eingefärbt nach Abbildung 4.6). Das Ag unterhalb der Schicht bildet Kontakte zu den Porenwänden aus (i, ii), es treten jedoch auch isolierte Ag-Spitzen (iii) und Porenwände ohne Kontakt zum Ag (iv) auf. Ag^+ -Ionen in der Lösung können sich auf isolierten Porenwandspitzen abscheiden (v). (b) Am Kontaktpunkt zwischen Porenwand und Ag-Spitze (umspült mit Elektrolyt) stehen ausreichend Löcher für den tetravalenten Ätzprozess (Elektropolitur) zur Verfügung. Sekundäre Ag-Partikel können in unmittelbarer Nähe zum Ag-Film bestehen, Cluster bilden und dort zusätzlich zu einem Abtrag des porösen Si führen.

Die Ätzreaktion nach Gleichung (4.9) kommt zum Erliegen, wenn durch den Ätzprozess selbst der direkte Kontakt zwischen Porenwandspitze und Ag-Film abreißt.

Eine vollständige metallinduzierte Ätzung von Si kann nur durch das Zusammenspiel von divalenter Reaktion (Bildung von porösem Si) und tetravalenter Reaktion (Auflösung der Porenwände) stattfinden. Die Strukturierung wird möglich, weil die Auflösung des porösen Si nur in direktem Kontakt mit dem Metall erfolgt. Die Strukturierung der metallischen Lochmaske überträgt sich somit auf das Substrat.

4.5 Exkurs: Elektrische Charakterisierung am Einzeldraht

Für thermoelektrische Anwendungen von kristallinen Si-Nanodrähten ist eine hohe Dotierung der Nanodrähte erforderlich. In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, dass aus hochdotierten Substraten (über 10^{18} cm^{-3}) geätzte Nanodrähte vollständig porös sind. Will man hochdotierte, kristalline Nanodrahtarrays mittels metallinduzierten Ätzens herstellen, kann dies nur dadurch erfolgen, dass zunächst Nanodrähte aus schwachdotierten Si-Substraten geätzt und anschließend nachdotiert werden. In diesem Abschnitt werden entsprechende Versuche beschrieben.

Als *ex situ* Dotierverfahren wurden: (i) Ionenimplantation und (ii) Eindiffusion der Dotieratome aus einer Lösung (*spin-on dopant*, SOD) verwendet. An den nachdotierten Drähten wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Dies erfolgte mit Hilfe der *scanning spreading resistance microscopy* (SSRM) bzw. mittels einer Elektronenstrahlolithographie aufgebracht Vier-Punkt-Messstruktur.

Si-Nanostrukturen können aufgrund verschiedener Effekte [18] bei gleicher atomarer Dotierung eine im Vergleich zu Bulk-Si verringerte aktive Dotierung und Ladungsträgermobilität

aufweisen. Will man die mittels SSRM oder Vier-Punkt-Kontaktierung bestimmten Widerstandswerte mit denen von gleichwertig dotierten Bulk-Si vergleichen, ist somit die Kenntnis der Dotierkonzentration der Nanodrähte erforderlich. Dazu wurde die Dotierkonzentration mittels SIMS und zusätzlich mit Hilfe des Fano-Effektes [154] der Raman-Spektroskopie ermittelt.

Die Ionenimplantation ist ein sehr zuverlässiges Verfahren zur *ex situ* Dotierung von Nanodrähten. Allerdings steht dieses Verfahren nur an Großgeräten zur Verfügung und ist sehr teuer. Die alternative Methode, das SOD-Verfahren, ist mit einem Oxidationsschritt verbunden, wobei die Si-Nanodrähte oberflächlich oxidiert werden. Dies führt dazu, dass bei Nanodrähten mit Durchmessern < 50 nm kein kristalliner Kern erhalten bleibt, d. h., diese Methode ist für die dünnen Drähte nicht anwendbar. Deshalb wurden Nanodrähte mit Durchmessern < 50 nm mittels Ionenimplantation nachdotiert. Für Drähte mit Durchmessern über 50 nm wurde das SOD-Verfahren zur Nachdotierung angewandt.

Die Widerstandsmessung mit Vier-Punkt-Messstrukturen setzt eine Mindestdrahtlänge von etwa 800 nm voraus, da der Einfluss der Kontaktwiderstände bei zu geringen Kontaktflächen schwer zu korrigieren und die Justierung der Elektronenoptik auf die Nanodrähte mit so geringen Längen schwer umzusetzen ist.

Im Fall von Nanodrähten mit Durchmessern < 50 nm konnten derartige Längen nicht realisiert werden, so dass für diese die SSRM-Methode, die ohne eine zusätzliche Kontaktierung der Nanodrähte auskommt, zur elektrischen Vermessung angewendet wurde.

4.5.1 Nanodrähte unter 50 nm: Nachdotieren mittels Ionenimplantation

Die Dotierung mittels Ionenimplantation und die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Einzeldrähten durch SSRM wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung am Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt. Die Ergebnisse sind bereits in [155] veröffentlicht und sollen hier nur kurz dargestellt werden.

Bei der Untersuchung von offenporigen Metallfilmen, siehe Abschnitt 4.2.1, wurde beobachtet, dass es zur Ausbildung von Nanodrähten mit Durchmessern < 50 nm kommt. Diese besonders dünnen Nanodrähte, die Spitzendurchmesser teilweise unter 10 nm haben, wurden für die folgenden Untersuchungen verwendet.

Um eine effektive Deponierung der Ionen in dünnen Nanodrähten zu erreichen, wurden die Proben vor der Dotierung mit einer SiO_2 -Schicht bedeckt. Für die Homogenität der Dotierkonzentration (in einer bestimmten Tiefe) wurde eine Mehrfachimplantation (B-Implantation in vier Schritten mit sinkender Ionenenergie) durchgeführt. Die Zieldotierung betrug dabei 10^{18} cm^{-3} . In einem Hochtemperaturschritt (1000°C , 30 s, an Luft) wurden die implantierten Bor-Atome elektrisch aktiviert.

Mittels SSRM ist es möglich, den lokalen spezifischen Probenwiderstand ρ an der Oberfläche mit Nanometerauflösung zweidimensional auf der Probe zu vermessen (für experimentelle Details und die notwendige Kalibrierprozedur siehe [156]). Im implantierten Bereich außerhalb der dünnen Nanodrähte kann aus dem spezifischen Widerstand direkt auf die erreichte Dotierung geschlossen werden. Sie entspricht über weite Bereiche sehr gut der Zieldotierung von 10^{18} cm^{-3} . Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Ionenimplantation auch im Bereich der Drähte selbst gleich hohe Werte (atomarer) Dotierung erreicht.

Die in den Nanodrähten gemessenen Werte des spezifischen Widerstandes sind für Drähte mit Durchmessern unterhalb von 50 nm deutlich erhöht, obwohl dort die gleiche

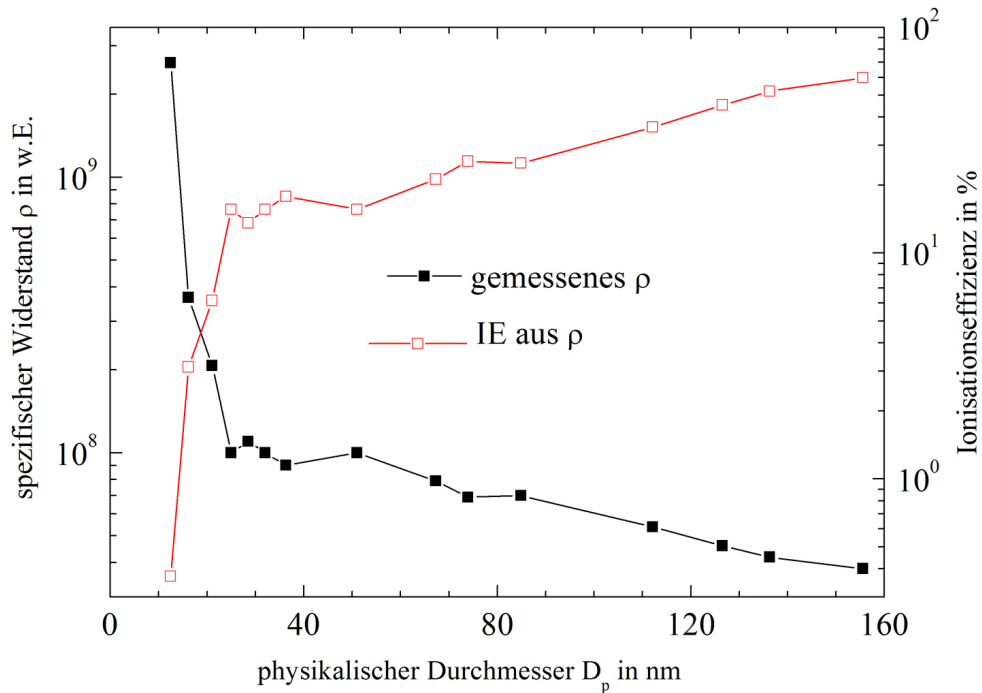


Abbildung 4.30: Spezifischer Widerstand eines konisch zulaufenden Nanodrahtes (oben 10 nm dick, unten 160 nm) in Abhängigkeit vom lokalen Durchmesser. Dieser Wert lässt sich mit Hilfe des Zusammenhangs von Dotierung und spezifischen Widerstandes von Bulk-Si in die Ionisierungseffizienz der B-Dotieratome umrechnen.

Implantationsdosis verwendet wurde. Die Ursachen für diesen erhöhten Widerstand sind: (i) Eine vergrößerte Oberfläche führt zur Ladungsträgerstreuung an der Nanodrahtoberfläche. (ii) Weiterhin erhöht sich der Einfluss von Oberflächenzuständen (*traps*), die von den Dotieratomen freigesetzte Ladungsträger binden. (iii) Bei gegenüber dem Si verringerter Permittivität des umgebenden Materials erhöhen sich die Ionisierungsenergien der Dotieratome im Si [157] (*dielectric mismatch*). Auch dieser Oberflächeneffekt verringert die Anzahl der thermisch aktivierten Dotieratome, d. h., die Ionisierungseffizienz sinkt.

Die hier verwendeten Nanodrähte nach Abschnitt 4.2.1 sind für eine Messung der Ionisierungseffizienz in Abhängigkeit des Durchmessers aufgrund ihrer konischen Form, d. h. variierenden Durchmessers entlang eines Drahtes, besonders geeignet. Für diese Messung wurde eine Querschnittsprobe entlang der Nanodrahtachse hergestellt, deren radiale Widerstandsprofile bei verschiedenen Durchmessern mittels SSRM aufgenommen wurden. Das Ergebnis ist die Abhängigkeit der Ionisierungseffizienz vom Nanodrahtdurchmesser und ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

Die Leitfähigkeit sinkt signifikant ab Drahtdurchmessern unter 150 nm. Der Effekt wird unter 50 nm besonders stark. Für Nanodrähte unter 15 nm Durchmesser ist eine hohe Leitfähigkeit nur noch sehr schwer zu erreichen, da die Ionisierungseffizienz unter 1 % sinkt.

4.5.2 Nanodrähte über 50 nm: Nachdotieren mittels der *spin-on-dopant*-Methode

Wie bereits oben erwähnt, wurden Nanodrähte mit Durchmessern > 50 nm mittels SOD nachdotiert. Zur elektrischen Charakterisierung wurden einzelne Drähte abgelöst und in einer Vier-Kontakt-Struktur elektrisch vermessen.

Die verwendeten Drähte (Durchmesser (220 ± 10) nm) wurden nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren der Substratstrukturierung mittels kolloidaler Lithographie und anschließendem metallinduzierten Ätzens hergestellt. Die Dotierung des Ausgangssubstrates betrug $(1.3 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$ und lag damit unter dem kritischen Dotierniveau, d. h., es entstanden vollständig kristalline Drähte. Das Substrat mit den herausgeätzten Drähten wurde anschließend in zwei gleichwertige Proben geteilt, die dann unterschiedlich nachdotiert wurden.

Die *spin-on-dopant*-Methode

Die *spin-on-dopant*-Methode nach Ingole et al. [158] basiert auf thermischer Diffusion von Dotieratomen (hier: Bor) in das Halbleitermaterial (hier: Si-Kristall). Dies erfolgt in drei Stufen: (i) Erzeugung einer Bor-Quelle, (ii) Dotier-Vorablagerung und Eindiffusion sowie (iii) Homogenisierung der Dotierstoffkonzentration (*dopant drive in*).

Im ersten Schritt wird eine Bor-Quelle hergestellt. Dazu wird eine Bor-Lösung (der *spin-on dopant*; „Borofilm 100“ von Emulsitone Co., Bor-Konzentration $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) auf ein separates Substrat mittels *spin coating* 30 s bei 3000 rpm aufgebracht. Die Dicke des dabei entstehenden SOD-Films liegt in diesen Experimenten bei ca. 200 nm. Nach dem Aufschleudern wird das SOD-Substrat 15 min bei 200°C auf einer Heizplatte erhitzt, um überschüssige Lösungsmittel zu entfernen. Der Dotierprozess, d. h. Dotier-Vorablagerung und Eindiffusion sowie Homogenisierung, erfolgt in einem konventionellen Quarzrohrföfen in einer Ar-Atmosphäre (Durchflussrate: 100 sccm).

Während der ersten Stufe wird das Bor der Quelle in Form von B_2O_3 verdampft und via Gasphasentransport zu dem Si-Nanodraht-Substrat transportiert. Hier reagiert B_2O_3 entsprechend der Gleichung (4.10) an den Oberflächen der Nanodrähte und lässt borreiches SiO_2 zurück.



Das Bor der SiO_2 -Schicht diffundiert in die Oberflächenregion der Nanodrähte. Die Bor-Menge, die in die Nanodrähte eingebaut werden soll, kann über die Temperatur sowie die Zeit der Vorablagerung und Eindiffusion kontrolliert werden. Um sowohl eine moderat als auch eine stark nachdotierte Probe zu erhalten, wurde bei einer Prozessdauer von 40 min eine Eindiffusionstemperatur von 750°C bzw. eine wesentlich höhere von 950°C gewählt.

Anschließend wird die SOD-Bor-Quelle aus dem Ofen genommen und die Probe gereinigt, um die entstandene borreiche SiO_2 -Schicht an der Oberfläche des Kristalls zu entfernen. Dazu wird die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre bei 750°C oxidiert und die borreiche SiO_2 -Schicht in 2%iger HF entfernt (3 min). Die Si-Nanodrähte weisen dann eine borreiche oberflächennahe Schicht auf. Bei einem Hochtemperaturschritt (975°C , 10 min, in Ar-Atmosphäre) werden die Bor-Atome im gesamten Nanodraht durch Diffusion homogenisiert.

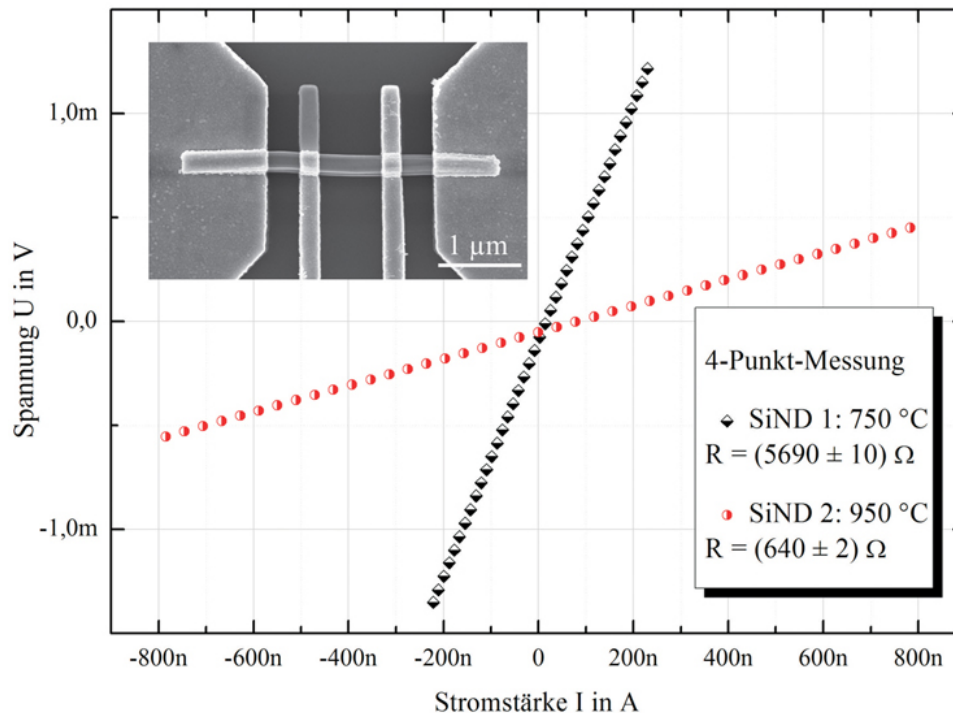


Abbildung 4.31: Strom-Spannungs-Kennlinien der zwei durch SOD nachdotierten Drahtproben (SiND 1: 750 °C, SiND 2: 950 °C). Beide Proben zeigen ein Ohm'sches Verhalten, die bestimmten Widerstände korrelieren mit der verwendeten Eindiffusionstemperatur.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Nach der *ex situ* Dotierung wurden die Drähte vom Substrat mittels Ultraschall in Ethanol abgelöst. Die abgelösten Drähte mit einer Länge von etwa 3,5 µm wurden anschließend auf ein neues Si-Substrat mit einer 200 nm dicken SiO₂-Isolierschicht aufpipettiert. Die Kontaktierung und Vermessung der Drähte erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe „Nanostrukturierte Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Für die Kontaktierung der statistisch auf dem Substrat verteilten Drähte wurden in der Elektronenstrahlithographie-Anlage (Pioneer, Firma: Raith GmbH) zunächst Marken für eine sichere Positionierung erzeugt und im REM geeignete Drähte ausgewählt. Mit den Positionierdaten konnte dann die in Abbildung 4.31 (oben links) gezeigte Vier-Punkt-Messstruktur aufgebracht werden (zunächst 10 nm Pt, dann 100 nm Au).

Bei der Vier-Punkt-Messung wird eine Spannung an die äußeren Kontakte angelegt, so dass der fließende Strom einen Spannungsabfall an den äußeren Kontaktwiderständen zum Nanodraht und über die Länge des Drahtes verursacht. Dieser Spannungsabfall kann an den beiden inneren Kontakten stromlos abgegriffen werden, d. h., die inneren Kontaktwiderstände gehen nicht in das Messergebnis ein. Der Quotient aus Spannungsabfall zwischen den inneren Kontakten und Stromfluss durch die gesamte Struktur ergibt den Widerstand R des Drahtbereiches zwischen den beiden inneren Kontakten. Für die Spannungsmessung wurde ein Nanovolt-/Mikro-Ohm-Meter Agilent 34420A verwendet. Ein Instrumentenverstärker erhöht den Eingangswiderstand des Messgerätes.

Die Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinien-Messungen sind in Abbildung 4.31 gezeigt und ergeben Widerstände R von $(5690 \pm 10) \Omega$ bzw. $(640 \pm 2) \Omega$ für die beiden ver-

wendeten Proben (750 °C bzw. 950 °C Eindiffusionstemperatur). Der spezifische Widerstand ρ ergibt sich aus dem gemessenen Widerstand:

$$R = \rho \frac{l}{\frac{1}{4}\pi D_{\text{ND}}^2} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{R\pi D_{\text{ND}}^2}{4l}. \quad (4.11)$$

Bei einem Drahtdurchmesser von $D_{\text{ND}} = (220 \pm 10)$ nm und einer Messstreckenlänge von $l = (750 \pm 10)$ nm erhält man dann den spezifischen Widerstand ρ für die zwei Proben (750 °C bzw. 950 °C Eindiffusionstemperatur) zu $(0.029 \pm 0.002) \Omega\text{cm}$ bzw. $(0.0032 \pm 0.0002) \Omega\text{cm}$. Diese spezifischen Widerstände entsprechen formal Bulk-Si Dotierungen von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [159]. Aus diesen Werten kann jedoch nicht direkt auf die Ladungsträgerkonzentration in Drähten geschlossen werden, da die Anzahl der freien Ladungsträger aufgrund von Oberflächenzuständen (*traps*) und dielektrischer Fehlanpassung sowie die Mobilität aufgrund von inelastischer Streuung an den Drahtwänden im Vergleich zu Bulk-Si herabgesetzt sein können [157, 160].

Um eine Aussage über die tatsächlich eingebrachte Dotierkonzentration machen zu können, wurden deshalb Raman-spektroskopische und SIMS-Messungen durchgeführt.

Die Wechselwirkung von elektronischen Kontinuumszuständen mit diskreten Phononenzuständen (Fano-Resonanzen) führt im Fall von hochdotierten Si-Proben zu einer Asymmetrie der Raman-Bande bei 520 cm^{-1} [161]. Mit Hilfe von Bulk-Si-Kalibriermessungen [162] kann der Asymmetrieparameter q in die Konzentration der freien Ladungsträger umgerechnet werden. Für die Raman-spektroskopische Untersuchung wurden einzelne Si-Drähte auf ein goldbeschichtetes Substrat aufgebracht, um den Einfluss des Si-Substrates auszuschließen. Für die zwei hier untersuchten Proben wurden mit dieser Methode folgende Werte für die aktive Dotierung bestimmt: ca. $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und ca. $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die entsprechenden Raman-Spektren sind in Abbildung 4.32 gezeigt.

Zur Bestätigung der Raman-Ergebnisse wurde die Dotierkonzentration dieser Proben zusätzlich mit der etablierten SIMS-Technik charakterisiert. Bei SIMS wird die Dotierelementkonzentration durch Ionenbeschuss der Probe und massenspektroskopische Registrierung der herausgeschlagenen Teilchen bestimmt. Am Fraunhofer IWMH durchgeführte SIMS-Messungen an diesen Proben ergaben Werte der gleichen Größenordnung wie die aus den Raman-Daten gewonnenen Konzentrationen.

Zur Überprüfung und zum Vergleich mit den nachdotierten, kristallinen Drähten wurden abschließend hochdotierte Drähte mit vergleichbaren Abmessungen aus einem B-dotierten Substrat ($(1 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$) hergestellt und elektrisch vermessen. Wie zu erwarten, waren diese Drähte porös. An diesen Drähten konnte jedoch kein spezifischer Widerstand bestimmt werden, da die fließenden Ströme zu klein waren ($< 5 \text{ pA}$) und höhere Spannungen nicht ohne thermische Zerstörung der Probe angelegt werden konnten. Als untere Grenze des spezifischen Widerstandes lässt sich ein Wert von $5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ angeben. Damit bestätigt sich die eingangs erwähnte Annahme, dass hochdotierte, leitfähige Nanodrähte mittels metallinduzierten Ätzens nur erzeugt werden können, indem schwachdotierte ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) Drähte geätzt und anschließend nachdotiert werden.

Damit ist gezeigt, dass durch die SOD-Methode kristalline, hochdotierte Drähte erzeugt werden können. Bei Temperaturen von 750 °C bis 950 °C sind Dotierkonzentrationen im Bereich von 10^{18} cm^{-3} bis über 10^{19} cm^{-3} möglich, d. h. genau in dem Bereich, der durch metallinduziertes Ätzen von hochdotierten Substraten aufgrund der Bildung von porösem Si direkt nicht zugänglich ist.

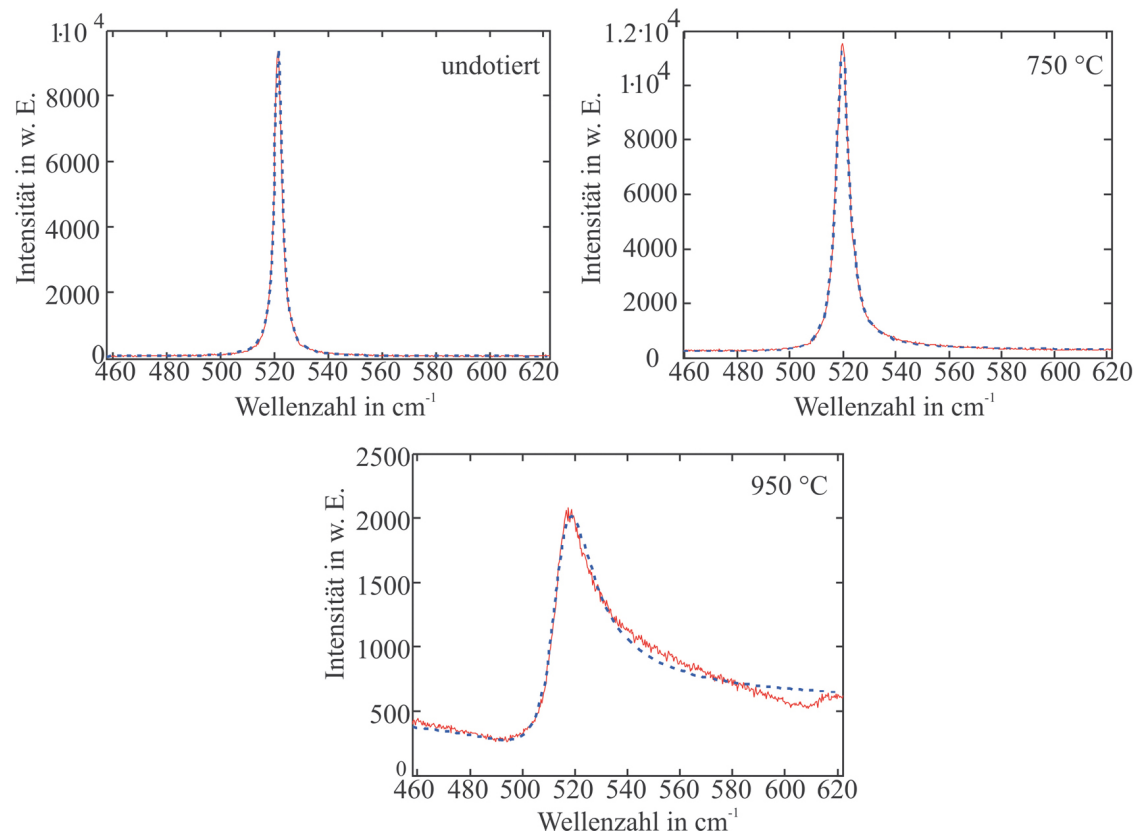


Abbildung 4.32: Raman-Spektren der zwei durch SOD nachdotierten Drahtproben (SiND 1: 750 °C, SiND 2: 950 °C) sowie einer undotierten Bulk-Si-Referenzprobe. Die Asymmetrie der Raman-Bande aufgrund von Fano-Resonanzen ist ein Maß für die Dotierkonzentration der Probe.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation behandelt das metallinduzierte Nassätzen in Verbindung mit alternativen Lithographieverfahren zur kontrollierten Herstellung von Si-Nanodrähten. Dabei bedingten sich die Aufklärung des zugrundeliegenden Ätzmechanismus und die technologische Weiterentwicklung dieses *top-down*-Verfahrens gegenseitig. Beim metallinduzierten Ätzen wird das Substratmaterial im ersten Schritt mit einer lithographisch vorstrukturierten Metall-Lochmaske bedampft und im zweiten Schritt in einer fluoridhaltigen Lösung mit einem Oxidationsmittel nasschemisch geätzt. Dieser Ätzprozess läuft bevorzugt unter dem katalytisch wirkenden Metallfilm ab. Das Ergebnis dieses gut kontrollierbaren Prozesses ist eine großflächige Anordnung von Nanodrähten, die für verschiedene Anwendungen z. B. in der Nanoelektronik und Thermoelektrik aufgrund der großflächigen Homogenität gut geeignet ist.

Die methodische Weiterentwicklung hatte vor allem das Ziel, möglichst kleine Drahtdurchmesser (unter 50 nm) zu erzeugen, wie sie zur Untersuchung der für Nanodrähte erwarteten neuartigen optischen, elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften notwendig sind. Dies bildete den ersten Schwerpunkt dieser Arbeit. Bei bestimmten Geometrien und Ätzregimen wurden interessante Phänomene beobachtet, die sich nicht mit der noch unvollständigen theoretischen Kenntnis über den Ätzprozess erklären lassen. Ein solches Verständnis ist jedoch für die gewünschte hohe Kontrollierbarkeit notwendig. Daher wurden im zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit Experimente zur Klärung des Ätzmechanismus präsentiert, die zu einem Modell des metallinduzierten Ätzens mit geschlossenen Katalysatorfilmen führen.

Methodenentwicklung Die kleinste herstellbare Strukturgröße beim metallinduzierten Ätzen ist beim aktuellen Stand der Technik nicht durch den Ätzprozess, sondern durch den Lithographieprozess gegeben. Das vorrangige Ziel bestand darin, den Lithographieschritt so zu optimieren, dass er auch für möglichst dünne Drähte zuverlässig und reproduzierbar funktioniert.

Die Überlegungen und Experimente dieser Arbeit beruhen auf früheren eigenen Arbeiten zur kolloidalen Lithographie. Die vier wesentlichen Schritte dieser Methode sind: (i) Eine hexagonal dicht gepackte Monolage aus Polystyrol-Kugeln wird auf das Zielsubstrat aufgebracht. (ii) Die Kugeln werden mittels Plasmaätzens verkleinert. (iii) Die entstehende Struktur wird mit dem Metallfilm bedampft und (iv) die Kugeln vom Substrat entfernt (Lift-off). Damit entsteht eine Lochmaske mit Öffnungen, die durch die Größe der verkleinerten Polystyrol-Kugeln bestimmt ist. Die Vorteile dieser Lithographiemethoden liegen darin, dass Substrate schnell, einfach und großflächig vorstrukturiert werden können. Statistische Untersuchungen zeigten, dass innerhalb großer Domänen die Anordnung nahezu fehlerfrei ist. Die kolloidale Lithographie versagt jedoch bei Kugeldurchmessern, die kleiner als die Dicke des notwendigen Katalysatorfilmes sind. Damit ist die kolloidale Lithographie in dieser Form auf Strukturgrößen > 50 nm beschränkt.

In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze beschrieben, um diese Einschränkung der kolloidalen Lithographie zu überwinden. Es wurde gezeigt, dass durch einen zusätzlich aufgetragenen Polystyrol-Film zwischen Partikeln und Substrat der Lift-off auch für Partikel mit Durchmessern unterhalb der minimalen Metallfilmdicke durchgeführt werden kann. Zum anderen konnten dünne Drähte hergestellt werden, indem die Oberfläche dicker Drähte thermisch oxidiert und anschließend das Oxid entfernt wurde. Durch diesen zusätzlichen Schritt konnten Si-Drähte mit einem ursprünglichen Durchmesser von 180 nm bis auf 30 nm abgedünnt werden. Die hohe Ordnung, Uniformität und Kristallinität der Nanodrähte blieb dabei erhalten.

Neben der kolloidalen Lithographie wurde in dieser Arbeit eine neue Lithographietechnik entwickelt, die ebenfalls zur Herstellung von Nanodrähten mit Durchmessern unterhalb von 50 nm geeignet ist. Diese besteht darin, ein Aluminiumoxidtemplat mit durchgängigen, isolierten Poren als Maske zu verwenden. Ein kritischer Maskentransferprozess ist bei dem hier entwickelten Verfahren nicht notwendig, da die Ätzmaske direkt auf dem Substrat hergestellt werden konnte. Die lithographischen Öffnungen und die entsprechenden Nanodrahtdurchmesser lagen im Bereich von 20 bis 50 nm.

Die entwickelten Lithographiemethoden sind unabhängig vom verwendeten Substratmaterial und der Ätzlösung. Insbesondere können daher, im Gegensatz zu durch *bottom-up*-Ansätzen gewachsenen Nanodrähte, ausgehend von einem einfach herzustellenden Schichtsystem, sehr definiert geschichtete Nanodrähte hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist dies erstmals für Si-Si/Ge-geschichtete Drähte mit einem Durchmesser von nur 18 nm gelungen.

Modellbildung Die Theorie des metallinduzierten Ätzprozesses ist bisher nur auf Basis von Ätzexperimenten mit isolierten Metallpartikeln als Katalysator entwickelt worden. In dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen zur Ätzrichtung dieser Partikel in das Substrat hinein dargestellt, die zeigen, dass die Partikel bei geringer Oxidationsmittelkonzentration Poren in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und bei hoher Konzentration senkrecht zur Substratoberfläche ätzen. Die Experimente zeigten zudem einen weiteren, überraschenden Befund: Unabhängig von der Ätzlösung verläuft das Ätzen mit kontinuierlichen Metallfilmen, wie sie für das Ätzen von Nanodrahtstrukturen notwendig sind, stets senkrecht zur Substratoberfläche. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Ätzmechanismus bei Metallfilmen anders als bei isolierten Metallpartikeln abläuft.

Durch eine Vielzahl von Experimenten mit unterschiedlichen Strukturen und Schichtsystemen, Katalysatorgeometrien und Ätzlösungen konnte ein Modell der Vorgänge beim Ätzen mit Metallfilmen aufgestellt werden. Die entscheidende Frage war dabei die, wie die für die Oxidationsreaktion des Si notwendigen elektrischen Ladungen und wie die an der Reaktion beteiligten Stoffe an den Ort der Ätzreaktion gelangen können. Wesentliche Aussagen des gewonnenen Modells sind:

- Ausgehend von den lithographischen Öffnungen im Metallfilm bildet sich stets eine Schicht aus porösem Si, die sich im Verlauf des Prozesses unter dem gesamten Metallfilm ausbreitet. Erst durch diese poröse Schicht kann die Ätzlösung die Ätzfront erreichen.
- Eine eingehende Untersuchung der porösen Schicht zeigt, dass diese im Wesentlichen die gleiche chemische Zusammensetzung und Struktur sowie die gleichen Lumineszenzeigenschaften wie anodisch geätztes, mesoporöses Si hat.
- Die für die Ätzung des porösen Si notwendigen Ladungen entstehen durch die katalytische Reaktion eines Oxidationsmittels an der Metalloberfläche. Sie stehen dem Prozess der Bildung der porösen Schicht jedoch nicht durch elektrische Leitung durch den Metallkatalysatorfilm und durch die Porenwände zur Verfügung, da die Porenwände einen nahezu idealen Nichtleiter darstellen. Stattdessen erfolgt der Ladungstransport elektrochemisch durch das Redoxmediatorsystem Ag/Ag^+ .
- Nur am direkten Übergang Porenwand/Metall ist zusätzlich ein elektrischer Ladungstransport ohne Redoxmediator möglich. Dies führt zu einer Elektropoliturreaktion

des porösen Si und schließlich zum Hineinätzen des Metallfilmes in das Substrat.

- Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Bildung des porösen Si und der Elektropoliturreaktion an den Porenwänden bestimmt die Dicke der porösen Schicht für eine konkrete Ätzzeit. Mit steigender Dotierkonzentration nimmt die Dicke der entstehenden porösen Schicht zu. Bei niedrigen Dotierungen hingegen ist die poröse Schicht nur wenige Nanometer dick.

Falls die Entstehung der porösen Schicht schneller als die Elektropoliturreaktion ist (bei Substraten mit Dotierungen über 10^{18} cm^{-3}), können nur noch Drähte aus porösem Si erzeugt werden. Um dennoch hochdotierte, kristalline Drähte mit dem oben dargestellten Verfahren herstellen zu können, ist daher eine andere Herangehensweise erforderlich. Dazu wurden Drähte aus schwachdotierten Substraten geätzt und durch Ionenimplantation oder über thermische Eindiffusion erfolgreich nachdotiert. Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten und Dotierkonzentrationen von Einzeldrähten sind konsistent mit Literaturergebnissen an vergleichbaren Strukturen.

Mit Hilfe der weiterentwickelten Lithographiemethoden und des vertieften Verständnisses des Ätzprozesses wurden damit in dieser Arbeit die Grundlagen gelegt, metallinduziert geätzte Nanodrahtstrukturen mit der Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit (Länge, Durchmesser, Drahtdichte, Morphologie, Dotierung) bereitzustellen, die für weitergehende Untersuchungen bis hin zur Anwendung der Quanteneffekte in niederdimensionalen Strukturen notwendig sind.

Ausblick Aufbauend auf den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Experimenten, könnten sich zur Verfeinerung des Ätzmodells zukünftige Projekte damit befassen, die Rolle des Redoxmediators direkt nachzuweisen. Ein mögliches Experiment wäre, die Ag^+ -Ionenkonzentration während des Ätzens mit einer Lochmaske auf chemischem Wege wesentlich zu verringern (z. B. Ausfällen der Ag^+ -Ionen durch Zugabe von HCl unter Bildung von schwerlöslichem AgCl) und so das metallinduzierte Ätzen zu stoppen. Eine wichtige Frage ist auch, welche Ionen den Ladungstransport bei anderen Katalysatormetallen übernehmen.

Weiterhin ist geplant, die hier begonnenen experimentellen Untersuchungen der Ionisierungseffizienz der Dotierelemente in dünnen Nanodrähten mittels SSRM in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Rossendorf fortzuführen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf der Abhängigkeit der Ionisierungseffizienz von Dotierelement, Dotierstoffkonzentration und Temperatur der Probe liegen.

Im Hinblick auf die Anwendung der mit den hier vorgestellten Methoden erzeugten großflächigen Nanodrahtarrays ist besonders interessant, dass auch Schichtstrukturen aus verschiedenen Halbleitern (Si, Ge, GaAs) und Dotierungen geätzt werden können. Insbesondere ist es damit sehr einfach, axiale p-n-Übergänge in Nanodrähten kontrolliert herzustellen. Nach der in dieser Arbeit erprobten Methode hergestellte Drähte sind dabei insbesondere für die Thermoelektrik interessant. Sowohl die Drahtoberfläche als auch die inneren Grenzflächen behindern dabei selektiv die unerwünschte Wärmeleitung ohne die notwendige elektrische Leitfähigkeit stark zu beeinträchtigen. In Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität werden diese Strukturen bereits an dort vorhandenen, spezialisierten Messaufbauten thermoelektrisch charakterisiert.

A

**Lithographiemasken für das
metallinduzierte Ätzen**

A.1 Modifikation von Polystyrol-Partikelmasken

Für die Kontrollierbarkeit der Nanodrahtdurchmesser ist es wichtig, die Ätzraten für die zugrundeliegenden PS-Partikelmasken zu kennen. Die Abbildung A.1 zeigt graphisch die Bestimmung der Ätzraten für unterschiedliche Partikeldurchmesser. Der spezifische Ätzabtrag für eine bestimmte Partikelsorte ist anfangs linear und zeigt mit zunehmender Plasmaätzzeit ein Sättigungsverhalten. Die Ursache dieses Verlaufes ist der inhomogene Aufbau der Partikel.

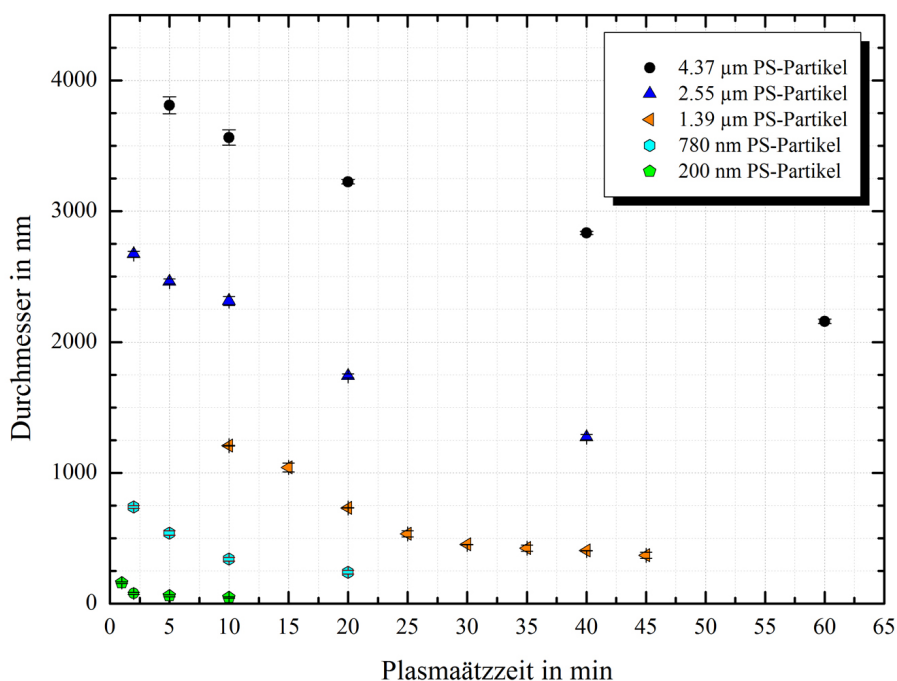


Abbildung A.1: Behandlung von PS-Partikeln mit unterschiedlichen Ausgangsdurchmessern von 200 nm (grün), 780 nm (hellblau), 1.39 µm (orange), 2.55 µm (blau) und 4.37 µm (schwarz) in einer Sauerstoffplasmaatmosphäre zur Reduzierung ihrer ursprünglichen Durchmesser für verschiedene Plasmaätzzeiten. Zur Bestimmung der Ätzraten sind die ausgemessenen Durchmesser in Abhängigkeit der entsprechenden Plasmaätzzeit für die jeweiligen Partikelgrößen aufgetragen.

A.2 Herstellung von Al₂O₃-Lithographiemasken

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Al₂O₃-Membranen dienen Si-Substrate (Zielsubstrate), die zuvor in der Elektronenstrahlbedampfung bei einer Leistung von 1.6 kW mit 1 µm mit Al beschichtet werden.

Die eigentliche Anodisierung dieser aluminiumbeschichteten Si-Substrate erfolgt durch einen Zwei-Stufen-Anodisationsprozess [124] in einer elektrochemischen Zelle. Details zum Aufbau dieser Ätzzelle sind in früheren Doktorarbeiten von [119,120] zu finden. Dabei bildet sich zunächst eine Aluminiumoxidschicht mit ungeordneten Poren aus. Mit zunehmenden

Wachstum ordnen sich diese Poren durch einen Selbstorganisationsprozess hexagonal an. Zu diesem Zeitpunkt wird die erste Oxidation abgebrochen und die Oxidschicht durch eine phosphorsäurehaltige Chrom(VI)-oxidlösung (0.35 M CrO₃-Lösung, 0.72 M H₃PO₄-Lösung) abgelöst. In der übrigen Al-Schicht selbst bleiben Abdrücke der Poren zurück. Diese dienen als Keime im zweiten Oxidationsschritt. Die Poren wachsen parallel zueinander und senkrecht zur Al-Oberfläche in das Material. Der Porendurchmesser wird im Wesentlichen durch die angelegte Spannung kontrolliert. Weitere Einflussparameter sind Temperatur, Art und Konzentration des Elektrolyten und die Stromstärke.

Für die Herstellung von Poren mit Durchmessern unter 25 nm wird eine 10%ige Schwefelsäurelösung (2M) verwendet. Die Spannung U beträgt 19 V. Der erste Oxidationsschritt wird für ca. 28 min durchgeführt, um eine ausreichend dicke Oxidschicht zu erzeugen. Der zweite Oxidationsschritt wird solange durchgeführt, bis der Strom signifikant abfällt (nach ca. 10 min) und damit die komplette Al-Schicht bis zum Si-Substrat oxidiert wird.

Für die Herstellung von Al₂O₃-Membranen mit Porengrößen von ca. 50 nm kommt eine 0.3%ige Oxalsäure zur Anwendung. Die Anodisation findet bei 40 V für 45 min statt.

Im Ergebnis des Zwei-Stufen-Anodisationsprozesses wird eine mikrometerdicke Al₂O₃-Membran mit Porendurchmessern von ca. 25 nm oder 50 nm direkt auf dem Si-Substrat erzeugt.

A.3 Herstellung von Metallstreifenstrukturen

Mittels Laser-Interferenzlithographie

Bei der Laser-Interferenzlithographie werden unter Verwendung von monochromatischer Laserstrahlung Interferenzmuster auf einem Photolack erzeugt. Die entwickelten Bereiche werden im nächsten Schritt entfernt (positiver Photolack) bzw. werden unlöslich (negativer Photolack) [32, 163, 164].

Der technologische Ablauf zur Erzeugung von Streifen nach dieser Methode ist schematisch in Abbildung A.2 dargestellt. In einem ersten Schritt werden die Photoresist-Streifen hergestellt. Dazu wird ein 200 nm-dicker Photoresist-Film (AR-N4240, gemischt mit Verdüner AR 300-12 in einem Verhältnis 1:2) auf das Si-Substrat mit Hilfe eines Spincoaters der Firma Süss Micro Tec bei einer Drehzahl von 4000 rpm 30 s aufgeschleudert. Danach wird die Probe auf einer Heizplatte 2 min bei 85 °C erwärmt.

In einem zweiten Schritt wird die Probe mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 244 nm eines Doppel-Frequenz-Argon-Ionen-Lasers (Leistung: 3 mW) in einem gewöhnlichen Lloyd's-Spiegel-Interferometer belichtet. Durch die Interferenz von direkt einfallendem und reflektiertem Licht durch den Spiegel entsteht ein sinusförmiges Intensitätsmuster im Photoresist.

Nach der Entwicklung des Musters bleiben regelmäßige Photoresist-Streifen übrig. Diese werden auf einer Heizplatte 30 min bei 85 °C getempert und anschließend mit dem Entwickler AR 300-475 für 30 s entwickelt. Der Abstand zwischen den Streifen kann durch die Veränderung des Spiegelwinkels θ eingestellt werden. Die Breite der Streifen wird über die Entwicklungszeit kontrolliert. Reste des Photoresists können durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma (30 s bei einer Leistung von 100 W und einem Druck von 1 mbar) entfernt werden.

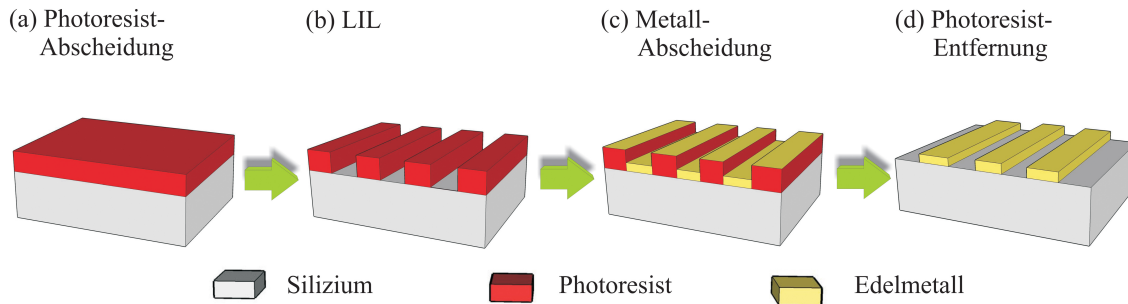


Abbildung A.2: Ablauf zur Herstellung von Metallstreifen unterschiedlicher Breiten mittels LIL

Mittels Photolithographie

Bei der Photolithographie wird die Streifenbreite durch eine Maske definiert. Die Herstellung der Streifen mittels Photolithographie wird wie folgt durchgeführt: In einem ersten Schritt wird das entsprechende Si-Substrat belackt. Dazu wird zuerst der Haftvermittler AR 300-80 mit Hilfe eines Spincoaters der Firma Süss Micro Tec in zwei Stufen: (i) bei einer Drehzahl von 500 rpm 10 s und (ii) bei 4000 rpm 90 s aufgeschleudert. Die resultierende Schichtdicke des Haftvermittlers beträgt unter diesen Bedingungen weniger als 10 nm. Diese Schicht wird anschließend 3 min bei 180 °C auf einer Heizplatte getempert.

Danach wird auf den Haftvermittler der Photolack X-AR-P 3100/10 aufgebracht. Für eine Photolackdicke von ca. 1 µm wird der Photolack vor dem Aufschleudern mit AR 300-12 im Verhältnis 1:0.7 verdünnt. Die aufgeschleuderten Photolackschichten werden nachfolgend für 10 min bei 90 °C getempert.

Die Belichtung der belackten Proben erfolgt 30 s im sogenannten Sofcontact bei 10 mW/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die Entwicklung erfolgt dann 90 s mit dem Entwickler AR 300-26, der im Verhältnis 1:1 mit H₂O gemischt wird.

B

**Geräte, Materialien und
Chemikalien**

Kolloidale Partikelsuspensionen und Substratmaterialien

Polystyrol-Partikel:

- Polystyrol-Forschungspartikel (Durchmesser: (4.37 ± 0.07) μm , 10 %ige w/v wässrige Suspension, micro particles GmbH)
- Polystyrol-Forschungspartikel (Durchmesser: (2.55 ± 0.04) μm , 10 %ige w/v wässrige Suspension, micro particles GmbH)
- Polystyrol-Forschungspartikel (Durchmesser: (1.39 ± 0.04) μm , 10 %ige w/v wässrige Suspension, micro particles GmbH)
- Polystyrol-Forschungspartikel (Durchmesser: (0.78 ± 0.04) μm , Carboxylate-modified, 4 %ige w/v wässrige Suspension Reagent Microspheres)
- Polystyrol-Forschungspartikel (Durchmesser: 0.20 μm , Carboxylate-modified, 4 %ige w/v wässrige Suspension, Reagent Microspheres)

Si-Substrate:

- Si (111), P-dotiert, (1000 – 4000) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: SiCO
- Si (100), P-dotiert, (59.5 – 80.5) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Semikron
- Si (111), P-dotiert, (10 – 20) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Simat
- Si (100), P-dotiert, (4 – 7) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Simat
- Si (100), B-dotiert, (5 – 10) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Poliertech
- Si (100), B-dotiert, (6 – 10) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Okmetic
- Si (111), P-dotiert, (10 – 20) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: SiCO
- Si (111), B-dotiert, (0.012 – 0.016) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Simat
- Si (100), B-dotiert, (0.01 – 0.05) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Okmetic
- Si (100), B-dotiert, (0.004 – 0.007) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Simat
- Si (111), As-dotiert, (0.005 – 0.007) $\Omega\cdot\text{cm}$, Dicke: (500–550) μm , Hersteller: Simat

Chemikalien und Hilfsmittel zur Nanomaskenherstellung

- NH_3 (p.a., 25 wt. %, $M = 17.03$ g/mol, Hersteller: Honeywell)
- H_2O_2 (p.a., 30 wt. %, $M = 34.01$ g/mol, Hersteller: Honeywell)
- Triton-X100-Lösung (verdünnt mit Methanol MeOH:TX100 400:1, Hersteller: Merck)
- CH_2Cl_2 (Reinheit: 99.8 %, $M = 84.93$ g/mol, Hersteller: Merck)
- Aceton (p.a., $M = 58.08$ g/mol, Hersteller: Honeywell)
- Ethanol (Reinheit: 99.9 %, $M = 46.07$ g/mol, Hersteller: Merck)

-
- Methanol (Reinheit: 99.8 %, $M = 32.04$ g/mol, Hersteller: Th. Geyer)
 - Natrium-Dodecyl-Sulfat (Reinheit: 99 %, $M = 288.38$ g/mol, Merck)
 - Objektträger (18×18 mm², Dicke: 150 μ m, Menzel-Gläser)
 - Petrischalen (Durchmesser: 9 bis 15 cm)
 - Aluminiumdraht (Reinheit: 99.999 %, Hersteller: Alfa Aesar)

Chemikalien und Hilfsmittel zur Nanodrahtherstellung

- HF (p.a., 50 wt. %, $M = 20.01$ g/mol, Hersteller: Honeywell)
- HF (p.a., 40 wt. %, $M = 20.01$ g/mol, Hersteller: Merck)
- HF (p.a., 10 wt. %, $M = 20.01$ g/mol, Hersteller: KMF)
- Salpetersäure (p.a., 69 wt. %, $M = 63.01$ g/mol, Hersteller: Honeywell)
- AgNO₃ (Reinheit: 99 %, Hersteller: Merck)
- Teflon-Becher
- Silberdraht (Reinheit: 99.999 %, Durchmesser: 1.0 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- Golddraht (Reinheit: 99.95 %, Durchmesser: 0.1 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- Platindraht (Reinheit: 99.99 %, Durchmesser: 0.076 mm, Hersteller: Aldrich GmbH)
- Schwefelsäure (Reinheit: 96 %, $M = 98.08$ g/mol, Hersteller: Merck)
- Oxalsäure (Reinheit: p. a., $M = 90.03$ g/mol, Hersteller: Merck)
- Chrom(VI)-oxidlösung ($M = 99.99$ g/mol, Hersteller: Merck)
- Aluminiumdraht (Reinheit: 99.999 %, Hersteller: Alfa Aesar)

Chemikalien und Hilfsmittel zur Aufklärung des Ätzprozesses und Charakterisierung der Nanodrähte

- Silberdraht (Reinheit: 99.997 %, Durchmesser: 0.1 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- Silberdraht (Reinheit: 99.9985 %, Durchmesser: 0.5 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- Golddraht (Reinheit: 99.95 %, Durchmesser: 0.1 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- Chromdraht ($\hat{=}$ Wolframdraht mit Chrom beschichtet: Cr: 99.888 % und W: 96.5 %, Durchmesser: 1.8 mm, Hersteller: Alfa Aesar)
- SOD: „Borofilm 100“ von Emulsitone Co., Bor-Konzentration $5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³
- Photoresist-Filme: AR-N4240, X-AR-P 3100/10 (Hersteller: Allresist)
- Verdünner: AR 300-12 (Hersteller: Allresist)
- Entwickler: AR 300-475, AR 300-26 (Hersteller: Allresist)
- Haftvermittler: AR 300-80 (Hersteller: Allresist)

Geräte zur Experimentierung

- Milli-Q Wassersystem Simplicity 185 der Firma Millipore
- Ultraschallbad T 490DH der Firma Elma
- Spincoater DELTA 10 BM der Firma SÜSS Micro Tec
- Heizplatte DELTA 150 BM der Firma SÜSS Micro Tec
- Bedampfungsanlage B 30.2 der Firma HVT Dresden (Kammerdruck: $2 \cdot 10^{-6}$ mbar)
- Elektronenstrahlbedampfung MSBA 400-TE der Firma: Fa. Malz & Schmidt (Kammerdruck: $2 \cdot 10^{-7}$ mbar)
- Hochauflösungs-Turbo-Sputter-Coater Cressington 208HR
- Plasmaätzer Nano der Firma Diener electronic
- RIE-Ätzanlage Plasmalab 100 der Firma Oxford Instruments
- Dreizonen-Klapprohrofen
- Molekularstrahlepitaxie-Anlage des Typs: Riber SIVA 45
- Al_2O_3 -Ätzzellen aus Kupfer

Geräte und Aufbauten zur Charakterisierung am MPI und IZM Halle

- Optische Mikroskope (Leica und Technik Rathenow)
- ESEM (XL30 ESEM-FEG, Philips)
- AFM (Nano-R AFM, Model No. 0-020-0001, Pacific Nanotechnology)
- Philips CM 20 FEG Transmissionselektronenmikroskop (TEM/STEM, Sondendurchmesser: 2 nm, Beschleunigungsspannung: 200 kV)
- Titan 80-300 Transmissionselektronenmikroskop (TEM/STEM, Sondendurchmesser: 0.15 nm, Beschleunigungsspannung: 300 kV)
- Jeol JEM 4010 (Punktauflösung: 1.6 Å, Beschleunigungsspannung: 400 kV)
- selbstaufgebaute Laser-Interferenz-Lithographie-Anlage
- Photolumineszenz-Messplatz am MPI Halle
- Ramansystem Labram HR800 der Firma Horiba Jobin Yvon
- Philips Analytical Materials Research Diffraktometer (Cu- K_{α_1} -Monochromator, $\lambda_{\text{Cu-}K_{\alpha_1}} = 1.54056 \text{ \AA}$)
- fokussierte Ionenstrahlolithographie-Anlage: Zweistrahlgerät FEI xT Nova NanoLab 600

Geräte und Aufbauten zur Charakterisierung in Kooperation mit anderen Institutionen

- Positronenannihilation am EPOS-System (ELBE Positron Quelle) am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
- Elektronenstrahlithographie zur Kontaktierung und selbst aufgebauter Nadelmessplatz zur elektrischen Charakterisierung an der MLU Halle, Gruppe: „Nanostrukturierte Materialien“
- SIMS-Messplatz am Fraunhofer IWMH Halle
- SSRM-Messplatz am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
- Ionenimplantation am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

Literaturverzeichnis

- [1] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gösele. Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Small*, 2:85, 2005.
- [2] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 6:973, 2006.
- [3] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449:885, 2007.
- [4] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. G. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451:163, 2008.
- [5] K. Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S.-T. Lee, and J. Zhu. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1:1062, 2005.
- [6] E. C. Garnett and P. Yang. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells. *Journal of the Chemical Society*, 130:9224, 2008.
- [7] K. Q. Peng, X. Wang, and S.-T. Lee. Silicon nanowire array photoelectrochemical solar cells. *Applied Physics Letters*, 92:163103, 2008.
- [8] V. Sivakov, G. Andra, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, and S. H. Christiansen. Silicon nanowire-based solar cells on glass: Synthesis, optical properties, and cell parameters. *Nano Letters*, 9:1549, 2009.
- [9] Y. J. Hwang, A. Boukai, and P. Yang. High density n-Si/n-TiO₂ core/shell nanowire arrays with enhanced photoactivity. *Nano Letters*, 9:410, 2009.
- [10] C. K. Chan, H. L. Peng, G. Liu, K. Mcllwarth, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3:31, 2008.
- [11] K. Q. Peng, J. Jie, W. Zhang, and S.-T. Lee. Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Applied Physics Letters*, 93:033105–1, 2008.
- [12] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293:1289, 2001.
- [13] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber. Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species. *Nature Protocols*, 1:1711, 2006.

-
- [14] A. D. McConnell and K. E. Goodson. Thermal conduction in silicon micro- and nanostructures. *Annual Review of Heat Transfer*, 14:129, 2005.
- [15] K. H. Hong, J. Kim, S. H. Lee, and J. K. Shin. Strain-driven electronic band structure modulation of Si nanowires. *Nano Letters*, 8:1335, 2008.
- [16] H. Fang, X. D. Li, S. Song, Y. Xu, and J. Zhu. Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications. *Nanotechnology*, 19:255703, 2008.
- [17] D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris, and J. D. Holmes. Tailoring the optical properties of silicon nanowire arrays through strain. *Nano Letters*, 299:1874, 2002.
- [18] 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, 2009.
- [19] M. Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. Wiley-VCH, 1998.
- [20] M. J. Madou. *Fundamentals of microfabrication: The science of miniaturization*. CRC Press LLC, 2002.
- [21] C. M. Sotomayor Torres. *Alternative lithography: Unleashing the potentials of nanotechnology*. Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003.
- [22] U. C. Fischer and H. P. Zingsheim. Submicroscopic pattern replication with visible light. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19:881, 1981.
- [23] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 13:1553, 1995.
- [24] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, and R. P. Van Duyne. Nanosphere Lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103:3854, 1999.
- [25] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 23:285, 2011.
- [26] Z. Huang, H. Fang, and J. Zhu. Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density. *Advanced Materials*, 19:744, 2007.
- [27] K. Q. Peng, M. Zhang, A. Lu, N.-B. Wong, R. Zhang, and S.-T. Lee. Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching. *Applied Physics Letters*, 90:163123, 2007.
- [28] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, and U. Gösele. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred etching. *Nano Letters*, 9:2519, 2009.
- [29] S. W. Chang, V. P. Chuang, S. T. Boles, C. A. Ross, and C. V. Thompson. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching. *Advanced Functional Materials*, 19:2495, 2009.

- [30] X. Wang, K. L. Pey, W. K. Choi, C. K. F. Ho, E. Fitzgerald, and D. Antoniadis. Arrayed Si/SiGe nanowire and heterostructure formations via Au-assisted wet chemical etching method. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12:K37, 2009.
- [31] N. Geyer, Z. Huang, B. Fuhrmann, S. Grimm, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, J. de Boor, H. S. Leipner, P. Werner, and U. Gösele. Sub-20 nm Si/Ge superlattice nanowires by metal-assisted etching. *Nano Letters*, 9:3106, 2009.
- [32] J. de Boor, N. Geyer, J. V Wittmann, U. Gösele, and V. Schmidt. Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching. *Nanotechnology*, 21:095302, 2010.
- [33] C. Chartier, S. Bastide, and C. Lévy-Clément. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂. *Electrochimica Acta*, 53:5509, 2008.
- [34] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.-T. Lee, and J. Zhu. Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Advanced Functional Materials*, 16:387, 2006.
- [35] K. Q. Peng, A. Lu, R. Zhang, and S.-T. Lee. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching. *Advanced Functional Materials*, 18:3026, 2008.
- [36] E. H. Rhoderick and R. H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, 2nd edition, 1988.
- [37] R. L. Smith and E. H. Rhoderick. Schottky barriers on p-type silicon. *Solid-State Electronics*, 14:71, 1971.
- [38] M. J. Turner and E. H. Rhoderick. Metal-silicon Schottky barriers. *Solid-State Electronics*, 11:291, 1968.
- [39] H. v. Helmholtz. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 7:337, 1879.
- [40] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*, 25:475, 1913.
- [41] L.-G. Gouy. Sur la constitution de la charge à la surface d'un électrolyte. *Comptes Rendus Chimie*, 149:654, 1909.
- [42] O. Stern. Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30:508, 1924.
- [43] H. Gerischer. Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern II. Metallelektroden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 26:325, 1960.
- [44] H. Gerischer. Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxsystem. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 26:223, 1960.
- [45] H. Gerischer. Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern III. Halbleiterelektroden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 27:48, 1961.

- [46] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2007.
- [47] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH, 2001.
- [48] Stefan Ottow. *Elektrochemische Untersuchungen am Silizium/Flußsäure-Elektrolytkontakt und Anwendungen von nano- und makroskopischen Siliziumschichten*. PhD thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996.
- [49] A. Uhlir. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35:333, 1956.
- [50] D. R. Turner. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 105:402, 1958.
- [51] Y. Watanabe and T. Sakai. Application of a thick anode film to semiconductor devices. *Review of the Electrical Communications Laboratories*, 19:899, 1971.
- [52] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering*, 39:93, 2002.
- [53] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58:856, 1991.
- [54] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82:909, 1997.
- [55] D. D. Malinowska, M. S. Vassileva, N. Tzenow, and M. Kamenova. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films*, 77:2572, 1997.
- [56] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials, and Applications*. Wiley-VCH (Weinheim), 2002.
- [57] V. Lehmann. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *Journal of Electrochemical Society*, 140:2836, 1993.
- [58] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazaviel, and F. Ozanam. Macropore formation on highly-resistive p-type crystalline silicon. *Journal of Electrochemical Society*, 145:2958, 1998.
- [59] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *Journal of Crystal Growth*, 45:622, 1985.
- [60] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71:R1, 1992.
- [61] R. Memming and G. Schwandt. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surface Science*, 4:109, 1966.
- [62] K. W. Kolasinski. The mechanism of Si etching in fluoride solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:1270, 2003.

- [63] M. I. J. Beale, I. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis. Microstructure and formation mechanism of porous silicon. *Applied Physics Letters*, 46:86, 1985.
- [64] J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, and H. Föll. Pore formation mechanisms for the Si-HF system. *Materials Science and Engineering B*, 69:23, 2000.
- [65] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabricated by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57:1046, 1990.
- [66] H. Föll. Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization. *Applied Physics A*, 53:8, 1991.
- [67] X. Li and P. W. Bohn. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂. *Applied Physics Letters*, 77:2572, 2000.
- [68] G. Wakefield, J. L. Hutchison, and P. J. Dobson. The effect of doping and formation conditions on the microstructure of porous silicon. In A. G. Cullis and J. L. Hutchison, editors, *Microscopy of semiconducting materials 1997: Proceedings of the Royal Microscopical Society Conference*, page 435. G. Wakefield, 1997.
- [69] H. Fang, Y. Wu, J.H. Zhao, and J. Zhu. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays. *Nanotechnology*, 17:3768, 2006.
- [70] Z. Huang, Y. Wu, H. Fang, N. Deng, T. L. Ren, and J. Zhu. Large-scale Si_{1-x}Ge_x quantum dot arrays fabricated by templated catalytic etching. *Nanotechnology*, 17:1476, 2006.
- [71] A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Nguyen-Duc, P. Das Kanungo, N. D. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, S. Kalem, P. Werner, and U. Gösele. Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures. *Thin Solid Films*, 518:2555, 2010.
- [72] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, N. Geyer, and U. Gösele. Oxidation rate effect on the direction of metal-assisted chemical and electrochemical etching of silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:10683, 2010.
- [73] Z. Huang, X. X. Zhang, M. Reiche, L. F. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, and U. Gösele. Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching. *Nano Letters*, 8:3046, 2008.
- [74] K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Y. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu. Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays. *Angewandte Chemie*, 44:2737, 2005.
- [75] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda. Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells. *Electrochemistry Communications*, 5:632, 2003.
- [76] S. Chattopadhyay and P. W. Bohn. Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching. *Journal of Applied Physics*, 96:6888, 2004.

- [77] Y. Harada, X.L. Li, W. Bohn, and R.G. Nuzzo. Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 123:8709, 2001.
- [78] C.-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanada, S. Ikeda, and M. Matsumura. Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18:3026, 2008.
- [79] K. Tsujino and M. Matsumura. Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and H₂O₂ at different concentrations using silver nanoparticles as catalysts. *Electrochimica Acta*, 53:28, 2007.
- [80] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, and S.-T. Lee. Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chemistry – A European Journal*, 12:7942, 2006.
- [81] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, and J. Zhu. Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition. *Advanced Functional Materials*, 13:127, 2003.
- [82] K. Tsujino and M. Matsumura. Helical nanoholes bored in silicon by wet chemical etching using platinum nanoparticles as catalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8:C193, 2005.
- [83] D. R. Turner. On the mechanism of chemically etching of silicon and germanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 107:810, 1960.
- [84] X. H. Xia, C. M. A. Ashruf, P. J. French, and J. J. Kelly. Galvanic cell formation in silicon/metal contacts: The effect on silicon surface morphology. *Chemistry of Materials*, 12:1671, 2000.
- [85] H. Asoh, S. Sakamoto, and S. Ono. Metal patterning on silicon surface by site-selective electroless deposition through colloidal crystal templating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316:547, 2007.
- [86] S. Ono, A. Oide, and H. Asoh. Nanopatterning of silicon with use of self-organized porous alumina and colloidal crystals as mask. *Electrochimica Acta*, 52:2898, 2007.
- [87] S. Chattopadhyay, X. L. Li, and P. W. Bohn. In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching. *Journal of Applied Physics*, 91:6134, 2002.
- [88] C.-Y. Chen, C.-S. Wu, C.-J. Chou, and T.-J. Yen. Morphological control of single-crystalline silicon nanowire arrays near room temperature. *Advanced Materials*, 20:3811, 2008.
- [89] T. Hadjersi. Oxidizing agent concentration effect on metal-assisted electroless etching mechanism in HF-oxidizing agent-H₂O solutions. *Applied Surface Science*, 253:4156, 2007.

- [90] Y. M. Yang, P. K. Chu, Z. W. Wu, S. H. Pu, T. F. Hung, K. F. Huo, G. X. Qian, W. J. Zhang, and X. L. Wu. Catalysis of dispersed silver particles on directional etching of silicon. *Applied Surface Science*, 254:3061, 2008.
- [91] S. You and M. J. Choi. Numerical simulation of microscopic motion and deposition of nanoparticles via electrodynamic focusing. *Journal of Aerosol Science*, 38:1140, 2007.
- [92] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, and W. R. Graham. Electron-transport of inhomogeneous Schottky-barriers - A numerical study. *Journal of Applied Physics*, 70:7403, 1991.
- [93] Z. Huang, N. Geyer, L. F. Liu, M. Y. Li, and P. Zhong. Metal-assisted electrochemical etching of silicon. *Nanotechnology*, 21:465301, 2010.
- [94] N. Geyer. Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Nanomasken für die Nanosphere Lithography. Master's thesis, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [95] W. Kern and D. A. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, 31:187, 1970.
- [96] M. Giersig and P. Mulvaney. Formation of ordered two dimensional gold colloidal lattices by electrophoretic deposition. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:6334, 1993.
- [97] M. Giersig and P. Mulvaney. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 9:3408, 1993.
- [98] M. Böhmer. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition. *Langmuir*, 12:5747, 1996.
- [99] R. Micheletto, H. Fukuda, and M. Ohtsu. A simple method for the production of a two-dimensional ordered array of small latex particles. *Langmuir*, 11:3333, 1995.
- [100] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, and P. Leiderer. Colloid monolayer lithography – A flexible approach for nanostructuring of surfaces. *Applied Surface Science*, 144:461, 1999.
- [101] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, V. N. Paunov, O. D. Velev, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama. Formation of two-dimensional colloid crystals in liquid films under the action of capillary forces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:A395, 1994.
- [102] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama. Mechanism of formation of 2-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8:3138, 1992.
- [103] F. Burmeister. *Nanolithographie mit Kolloidalen Masken*. PhD thesis, Universität Konstanz Fakultät für Physik, 1999.

- [104] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, and N. Quirke. Structure and collapse of particle monolayers under lateral pressure at the octane/aqueous surfactant solution interface. *Langmuir*, 16:8820, 2000.
- [105] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Strumpe, B.-R. Paulke, and E. Görnitz. Simple method for the preparation of colloidal particle monolayers at the water/alkane interface. *Langmuir*, 18:55627, 2002.
- [106] J. Rybczynski, U. Ebels, and M. Giersig. Large-scale, 2d arrays of magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219:1, 2003.
- [107] F. Lenzmann, K. Li, A. H. Kitai, and H. D. H. Stöver. Thin-film micropatterning using polymer microparticles. *Chemistry of Materials*, 6:156, 1994.
- [108] P. Pieranski. Two-dimensional interfacial colloidal crystals. *Physical Review Letters*, 45:569, 1980.
- [109] A. J. Hurd and D. W. Schäfer. Diffusion-limited aggregation in two dimensions. *Physical Review Letters*, 54:1043, 1985.
- [110] A. J. Armstrong, R. C. Mockler, and W. J. O' Sullivan. Isothermal-expansion melting of two-dimensional colloidal monolayers on the surface of water. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1:1707, 1989.
- [111] K.-U. Fulda and B. Tieke. Monolayers of mono- and bidisperse spherical polymer particles at the air/water interface and Langmuir-Blodgett layers on solid substrates. *Supramolecular Science*, 4:265, 1997.
- [112] S. G. Cloutier, C. H. Hsu, P. A. Kossryev, and J. Xu. Enhancement of radiative recombination in silicon via phonon localization and selection-rule breaking. *Advanced Materials*, 18:841, 2006.
- [113] N. Homonnay, N. Geyer, B. Fuhrmann, and H. S. Leipner. Advanced colloidal lithography for sub-100 nm lift-off structures. *Vacuum*, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.04.009, 2011.
- [114] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, and R. B. Wehrspohn. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science*, 296:1997, 2002.
- [115] Y. Lei and W. K. Chim. Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks. *Chemistry of Materials*, 17:580, 2005.
- [116] W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, and U. Gösele. Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb inch^{-2} density. *Nature Nanotechnology*, 3:402, 2008.
- [117] J. Zou, X. Y. Qi, L. W. Tan, and B. J. H. Stadler. Large-scale ordering of porous Si using anodic aluminum oxide grown by directed self-assembly. *Applied Physics Letters*, 89:093106, 2006.

- [118] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, R. Scholz, U. Gösele, and K. Nielsch. Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi_2Te_3 nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition. *Nanotechnology*, 19:365701, 2008.
- [119] K. Nielsch. *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [120] O. Jessensky. *Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997.
- [121] H. Masuda and M. Satoh. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35:L126, 1996.
- [122] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 84:6023, 1998.
- [123] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71:2770, 1997.
- [124] H. Masuda and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268:1466, 1995.
- [125] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer, 2003.
- [126] W. Borchardt-Ott. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer, 1997.
- [127] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47:12727, 1993.
- [128] G. Chen. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. *Physical Review B*, 57:14958, 1998.
- [129] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, and G. Dresselhaus. Nanowires and nanotubes. *Materials Science and Engineering C*, 23:129, 2003.
- [130] P. Pichanusakorn and P. Bandaru. Nanostructured thermoelectrics. *Materials Science and Engineering R*, 67:19, 2010.
- [131] F. Müller. Programm Bitmap zur Farbcodierung von REM-Bildern.
- [132] R. Hillebrand, F. Müller, K. Schwirn, W. Lee, and M. Steinhart. Quantitative analysis of the gram morphology in self-assembled hexagonal lattices. *ACS Nano*, 2:913, 2008.
- [133] A. Hiraki, M.-A. Nicolet, and J. W. Mayer. Low-temperature migration of silicon in thin layers of gold and platinum. *Applied Physics Letters*, 18:178, 1971.

- [134] A. Cros, J. Derrien, and F. Salvan. Catalytic action of gold atoms on the oxidation of Si(100) surfaces. *Surface Science*, 110:471, 1981.
- [135] T. Xie, V. Schmidt, E. Pippel, S. Senz, and U. Gösele. Gold-enhanced low-temperature oxidation of silicon nanowires. *Small*, 4:64, 2008.
- [136] P. Werner, C. C. Büttner, L. Schubert, G. Gerth, N.D. Zakharov, and U. Gösele. Gold-enhanced oxidation of silicon nanowires. *International Journal of Materials Research*, 98:1066, 2007.
- [137] C. C. Büttner, N. D. Zakharov, E. Pippel, U. Gösele, and P. Werner. Gold-enhanced oxidation of MBE-grown silicon nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 23:075040, 2008.
- [138] X. Zhong, Y. Qu, Y.-C. Li, L. Liao, and X. Duan. Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3:261, 2011.
- [139] M. Aizawa, A. M. Cooper, M. Malac, and J. M. Buriak. Silver nano-Inukshuks on germanium. *Nano Letters*, 5:815, 2005.
- [140] C. C. Ahn, O. L. Krivanek, R. P. Burgner, M. M. Disko, and P. R. Swann. *EELS Atlas: A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements*. ASU HREM Facility and Gatan, Inc.
- [141] R. Krause-Rehberg, M. Jungmann, A. Krille, M. Butterling, W. Anwand, G. Brauer, A. Rogov, K. Noack, and T. Cowan. *The EPOS system at the radiation source ELBE at Forschungszentrum Dresden-Rossendorf*, volume 174. Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“, 2010.
- [142] <http://www.fz-rossendorf.de/elbe/>.
- [143] P. J. Schultz and K. G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin-films, and interfaces. *Reviews of Modern Physics*, 60:701, 1988.
- [144] S. Dannefaer, D. Kerr, D. Craigen, T. Bretagnon, T. Taliercio, and A. Foucaran. A positron annihilation investigation of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 79:9110, 1996.
- [145] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Springer, 1999.
- [146] A. Rich. Recent experimental advances in positronium research. *Reviews of Modern Physics*, 53:127, 1981.
- [147] J. S. Nico, D. W. Gidley, and A. Rich. Precision-measurement of the orthopositronium decay-rate using the vacuum technique. *Physical Review Letters*, 65:1344, 1990.
- [148] Y. Itoh, H. Murakami, and A. Kinoshita. Positron annihilation in porous silicon. *Applied Physics Letters*, 63:2798, 1993.
- [149] R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, and T. Yamazaki. Positron-lifetime study on porous silicon with a monoenergetic pulsed positron beam. *Physical Review B*, 49:17484, 1994.

- [150] S. Thränert. *Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [151] L. Canham. *Properties of porous silicon*, chapter Visible photoluminescence from porous silicon, page 249. INSPEC, 1997.
- [152] A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, and P. Yang. Single crystalline mesoporous silicon nanowires. *Nano Letters*, 9:3550, 2009.
- [153] H. Chen, R. Zou, H. Chen, N. Wang, Y. Sun, Q. Tian, J. Wu, Z. Chen, and J. Hu. Lightly doped single crystalline porous Si nanowires with improved optical and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21:801, 2011.
- [154] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124:1866, 1961.
- [155] X. Ou, N. Geyer, R. Kögler, P. Werner, and W. Skorupa. Acceptor deactivation in individual silicon nanowires: From thick to ultrathin. *Applied Physics Letters*, 98:253103, 2011.
- [156] X. Ou, P. Das Kanungo, R. Kögler, P. Werner, U. Gösele, W. Skorupa, and X. Wang. Carrier profiling of individual Si nanowires by scanning spreading resistance microscopy. *Nano Letters*, 10:171, 2010.
- [157] M. Diarra, Y.-M. Niquet, C. Delerue, and G. Allan. Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires: Importance of dielectric confinement. *Physical Review B*, 75:045301, 2007.
- [158] S. Ingole, P. Aella, P. Manandhar, S. B. Chikkannanavar, E. A. Akhador, D. J. Smith, and S. T. Picraux. Ex situ doping of silicon nanowires with boron. *Journal of Applied Physics*, 103:104302, 2008.
- [159] National Bureau of Standards Special Publication, 400-64, 1981.
- [160] M. T. Björk, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel, and W. Riess. Donor deactivation in silicon nanostructures. *Nature Nanotechnology*, 4:103, 2009.
- [161] M. Becker, U. Gösele, A. Hofmann, and S. Christiansen. Highly p-doped regions in silicon solar cells quantitatively analyzed by small angle beveling and micro-Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 106:074515, 2009.
- [162] R. M. B. Agaiby, M. Becker, S. B. Thapa, U. Urmoneit, A. Berger, A. Gawalik, G. Sarau, and S. Christiansen. Stress and doping uniformity of laser crystallized amorphous silicon in thin film silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 107:054312, 2010.
- [163] J. de Boor, N. Geyer, U. Gösele, and V. Schmidt. Three-beam interference lithography: Upgrading a Lloyd's interferometer for single-exposure hexagonal patterning. *Optics Letters*, 34:1783, 2009.
- [164] J. de Boor, D. S. Kim, and V. Schmidt. Sub-50 nm patterning by immersion interference lithography using a Littrow prism as a Lloyd's interferometer. *Optics Letters*, 35:3450, 2010.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren tatkräftig unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Gern würde ich an dieser Stelle Prof. U. Gösele danken. Seine vielfältigen, kreativen Anregungen und seine Begeisterung für dieses Thema waren immer wieder Ansporn für mich auf der Suche nach Ideen und neuen Lösungsansätzen. Mein Dank gilt nun PD Dr. H. S. Leipner, der meine universitäre Betreuung nach dem Tod von Prof. U. Gösele übernommen hat. Ich danke ihm besonders für die vielen Diskussionen über ein mögliches Modell des Ätzprozesses. Weiterhin möchte ich ihm danken, dass ich auch über meine Diplomzeit hinaus die Laborräume des Interdisziplinären Zentrums der MLU Halle nutzen durfte. Gleichermaßen möchte ich auch meinem Betreuer am MPI, Dr. P. Werner, danken, der mich mit dem Satz: „Nadine, das mit dem metallinduzierten Ätzen müssen wir unbedingt mal ausprobieren“, herzlich in seine Arbeitsgruppe aufnahm. Ich danke ihm weiterhin für die langen Diskussionen und vielen Stunden am TEM, die uns interessante Einblicke in die Welt metallinduziert geätzter Proben erlaubten.

Im Besonderen möchte ich Dr. Bodo Fuhrmann danken, der mir immer freundschaftlich mit Rat und Tat zur Seite stand. Von ihm habe ich sehr viel gelernt. Ich danke ihm herzlich für die vielen, stundenlangen Diskussionen über das metallinduzierte Ätzen. Ich danke ihm für die Unterstützung bei Ätzversuchen im Labor: Wir waren echt ein eingespieltes Team. Zu guter Letzt danke ich ihm für die gewissenhafte Korrektur meines Manuskriptes.

An dieser Stelle geht auch ein besonderes Dankeschön an Dr. Andreas Berger für EDX- und EELS-Messungen und für seine geduldige Einweisung am TEM. Mehr noch danke ich ihm für seine Hilfsbereitschaft und Geduld, mein Manuskript kritisch durchzusehen. Danken möchte ich auch Dr. Thomas Wilhelm und Dr. Hilmar Straube für die Durchsicht meines Manuskriptes und für die hilfreichen Diskussionen über den Ätzprozess.

Die kooperative und freundliche Arbeitsatmosphäre am MPI habe ich sehr zu schätzen gelernt. Dafür möchte ich mich bei allen Kollegen bedanken. Insbesondere gilt mein Dank: Prof. Dr. Z. Huang für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet des metallinduzierten Ätzens, H. Blumtritt und N. Schammelt für die FIB-Präparation, I. Hopfe und C. Münx für die TEM-Präparation, Dr. W. Erfurth, U. Doß und K. Sklarek für die Kontaktierung der Nanodrähte mittels Elektronenstrahlolithographie, Dr. R. Hillebrand für die Einweisung in seine Programme zur Berechnung der Paarverteilungs- und Winkelverteilungsfunktionen, A. Vogel für die Unterstützung bei den XRD-Untersuchungen, Dr. J. de Boor für die Herstellung von Photolackstreifen mittels Laser-Interferenzlithographie und für die Einweisung in diese Methode, Dr. V. Talalaev für die Photolumineszenz-Untersuchungen, Dr. A. Tonkikh für die Herstellung von maßgeschneiderten Si/Ge-Heterostruktur-Substraten mittels Molekularstrahlepitaxie, Dr. M. Becker für die Raman-Messungen und nicht zuletzt Nicole Wollschläger, die mir im letzten halben Jahr als wissenschaftliche Hilfskraft

zuverlässig und immer hilfsbereit zur Seite stand.

Für die kooperative Unterstützung seitens der Martin-Luther-Universität danke ich zum einen der Arbeitsgruppe von Prof. G. Schmidt, insbesondere Bastian Büttner, für die präzise Kontaktierung und elektrische Vermessung meiner Si-Nanodrähte. Zum anderen gilt mein Dank der Arbeitsgruppe von Prof. R. Krause-Rehberg, insbesondere Marco Jungmann, für die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Messungen.

Für die Dotierung mittels Ionenimplantation und für die elektrische Charakterisierung geätzter Si-Nanodrähte mittels SSRM danke ich Dr. R. Kögler, Dr. X. Ou und Dr. W. Skorupa vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf.

Für die freundliche und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften möchte ich mich bei der gesamten Gruppe bedanken. Hierbei sind insbesondere S. Schlenker für die Unterstützung bei Plasmaätzversuchen, K. Lehmann für aufwändige Schleifarbeiten und eine stets fröhliche Atmosphäre im Labor, F. Heyroth für das Korrekturlesen sowie für seine guten Ratschläge und Denkanstöße und F. Syrowatka, der mit allzuoft das SEM überlassen musste, zu erwähnen.

Für eine schöne und vor allem lustige Doktorandenzeit möchte ich mich bei folgenden oben noch nicht genannten Kollegen und Freunden bedanken: Dr. A. Wolfsteller, Dr. K. Höfflich, Dr. H. Straube und Dr. P. Buczek. Besonders möchte ich mich bei meinem Zimmerkollegen Dr. Silko Grimm für die Herstellung der Al_2O_3 -Template bedanken. Vielmehr aber danke ich Silko für seine Freundschaft, Hilfsbereitschaft und Zuversicht, die er mir in einer besonders schwierigen Zeit zukommen ließ.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meiner Familie für ihre Unterstützung und für ihren Rückhalt, den sie mir gerade im letzten Jahr gegeben haben, bedanken. Ich danke ihnen für ihre Geduld, ihr Verständnis und dafür, dass sie mich mit ganzem Herzen in den Dingen unterstützen, die mir wichtig sind.

Herzlichen Dank!

Erklärung

Ich erkläre, dass ich 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.

Nadine Geyer

Halle (Saale), am 23. August 2011

Lebenslauf

Nadine Geyer
geboren in Halle am 26. August 1982

Robert-Franz-Ring 8, 06108 Halle
ngeyer@mpi-halle.mpg.de

seit 1. Februar 2008 Doktorandin am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
Experimentelle Abteilung 2 (Gösele), Betreuer der Arbeit: Dr. P. Werner.

Juli 2007 bis Januar 2008 Diplomarbeit „Herstellung und Charakterisierung kolloidaler
Nanomasken für die Nanosphere Lithography“ am Interdisziplinären Zentrum für
Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Betreuer: PD
Dr. Hartmut S. Leipner.

September 2002 bis Januar 2008 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg, Abschluss: Diplom-Physikerin.

Juni 2002 Abitur am „Hanns-Eisler-Gymnasium“ Halle (Saale).

Nadine Geyer

Halle (Saale), am 23. August 2011

Publikationen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, P. Werner, and H. S. Leipner. High-resolution analytical electron microscopy of silicon nanostructures. *physica status solidi (c)*, 6:690, 2009.
2. M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, and H. S. Leipner. High-resolution analytical electron microscopy of catalytically etched silicon nanowires. *Applied Physics A*, 95:325, 2009.
3. J. de Boor, N. Geyer, U. Gösele, and V. Schmidt. Three-Beam interference lithography: Upgrading Lloyd's interferometer for hexagonal patterning at a single shot. *Optical Letters*, 34:1738, 2009.
4. Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, and U. Gösele. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred etching directions. *Nano Letters*, 9:2519, 2009.
5. N. Geyer, Z. Huang, B. Fuhrmann, S. Grimm, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, J. de Boor, H. S. Leipner, P. Werner, and U. Gösele. Sub-20nm Si/Ge superlattice nanowires by metal-assisted etching. *Nano Letters*, 9:3106, 2009.
6. J. de Boor, N. Geyer, J. V. Wittemann, U. Gösele, and V. Schmidt. Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching. *Nanotechnology*, 21:95302, 2010.
7. A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Ngyuen-Duc, P. Das Kanungo, N. D. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, P. Werner, and U. Gösele. Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based Si/Ge heterostructures. *Thin Solid Films*, 518:2555, 2010.
8. Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, N. Geyer, and U. Gösele. Oxidation rate effect on the direction of metal-assisted chemical and electrochemical etching of silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 144:10683, 2010.
9. Z. Huang, N. Geyer, L. F. Liu, M. Y. Li, and P. Zhong. Metal-assisted electrochemical etching of silicon. *Nanotechnology*, 21:465301, 2010.
10. Z. Huang, L. Liu, N. Geyer. Quasi-radial growth of metal tube on Si nanowires template. *Nanoscale Research Letters*, 6:165, 2011.

11. Z. Huang, N. Geyer, J. de Boor, P. Werner, and U. Gösele. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 23:285, 2011.
12. X. Ou, N. Geyer, R. Kögler, P. Werner, and W. Skorupa. Acceptor deactivation in individual Si NWs: From thick to ultrathin. *Applied Physics Letters*, 98:253103, 2011.
13. N. Homonnay and N. Geyer and B. Fuhrmann, and H. S. Leipner. Advanced colloidal lithography for sub-100 nm lift-off structures. *Vacuum*, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.04.009, 2011.
14. N. Geyer, B. Fuhrmann, Z. Huang, H. S. Leipner, J. de Boor, and P. Werner. Formation process of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching. In *Bearbeitung*.
15. N. Geyer, A. Tonkikh, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, and P. Werner. Doping induced selectivity of porous silicon nanowires formed during metal-assisted chemical etching. In *Bearbeitung*.

Vorträge und Poster

1. N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner, and H. S. Leipner. Fabrication of silicon nanowire arrays by catalytic etching. *Workshop on advances in science and technology of nanostructures, Halle (Saale), Germany*, 03.06. – 04.06.2008, Poster.
2. N. Geyer, B. Fuhrmann, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, S. Grimm, H. S. Leipner, and P. Werner. Fabrication of Si and Si/Ge nanopillars for the investigation of thermoelectric properties. *Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Germany*, 22.03. – 27.03.2009, Vortrag.
3. N. Geyer, B. Fuhrmann, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, S. Grimm, H. S. Leipner, and P. Werner. Fabrication of Si and Si/Ge nanopillars for the investigation of thermoelectric properties. *28th International Conference on Thermoelectrics (ICT) and 7th European Conference on Thermoelectrics (ECT), Freiburg, Germany* 26.07. – 30.07.2009, Poster.
4. N. Geyer, Z. Huang, S. Grimm, M. Reiche, T.-K. Nguyen-Duc, P. Werner, and U. Gösele. Si and Si/Ge superlattice nanowires by metal-assisted etching. *Materials Research Society Fall Meeting (MRS), Boston, USA*, 30.11. – 04.12.2009, Vortrag.
5. N. Geyer, Z. Huang, J. de Boor, P. Werner, and U. Gösele. Metal-assisted etching mechanism for the fabrication of Si nanowires. *Materials Research Society Fall Meeting (MRS), Boston, USA*, 30.11. – 04.12.2009, Poster.
6. N. Geyer, J. de Boor, A. Tonkikh, and P. Werner. On the formation and properties of Si/Ge. *451st WE-Heraeus-Seminar: „Nanostructured Thermoelectric Materials“, Bad Honnef, Germany* 21.02. – 24.02.2010, Poster.
7. N. Geyer, J. de Boor, A. Tonkikh, P. Werner, and H. S. Leipner. On the formation and properties of Si/Ge. *The 8th European Conference on Thermoelectrics (ECT), Como, Italy* 22.09. – 24.09.2010, Poster.

8. N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, A. Tonkikh, and P. Werner. Metal-assisted chemical etching and characterization of Si and Si/Ge nanowires. *Materials Research Society Spring Meeting (MRS), San Fransisco, USA*, 25.04. – 29.05.2011, Vortrag.
9. N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, and P. Werner. Formation process of silicon nanowires by metal-assisted etching. *219th The Electrochemical Society Meeting (ECS), Montreal, Canada*, 01.05. – 06.05.2011, Vortrag.
10. N. Geyer, A. Tonkikh, B. Fuhrmann, J. de Boor, H. S. Leipner, and P. Werner. Tailoring the properties of silicon nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching. *European Materials Research Society (E-MRS), Nice, France*, 09.05. – 13.05.2011, Poster.