

# **Wachstum und Charakterisierung von Siliziumnanodrähten**

Dissertation

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

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

von  
Florian Michael Kolb  
geboren am  
25. März 1975 in Stuttgart

Gutachter:  
Dr. habil. Margit Zacharias  
Prof. Dr. Hans Lüth

Halle (Saale), 28. Juni 2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000008655**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008655>]



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Eigenschaften des Siliziums und seiner Oxide</b>	<b>7</b>
2.1. Silizium . . . . .	7
2.2. Siliziumdioxid . . . . .	7
2.3. Siliziummonoxid . . . . .	8
2.3.1. Aufbau und Struktur des SiO . . . . .	9
2.3.2. Disproportionierung und Kristallisation . . . . .	11
2.4. Das System Gold-Silizium . . . . .	13
<b>3. Wachstum von Nanodrähten</b>	<b>15</b>
3.1. Der Vapor-Liquid-Solid Mechanismus . . . . .	15
3.1.1. Funktionsprinzip des Vapor-Liquid-Solid Mechanismus . . . . .	15
3.1.2. Eigenschaften der entstehenden Whisker und Nanodrähte . . . . .	18
3.2. Oxidgefördertes Wachstum . . . . .	19
<b>4. Herstellung und Charakterisierung</b>	<b>21</b>
4.1. Versuchsaufbau . . . . .	21
4.1.1. Beschreibung . . . . .	21
4.1.2. Temperatureigenschaften . . . . .	23
4.2. Verwendete Materialien . . . . .	23
4.3. Herstellung von Metallinseln auf den Substraten . . . . .	24
4.3.1. Thermisches Verdampfen und Sputtern . . . . .	25
4.3.2. Goldkolloid-Nanokristalle als Wachstumskeime . . . . .	25
4.4. Versuchsablauf . . . . .	26
4.4.1. Herstellung der TEM-Proben . . . . .	28
4.5. Methoden der Elektronenmikroskopie . . . . .	28
4.5.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	28
4.5.2. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	28
4.5.3. Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	29
4.5.4. Analytische Elektronenmikroskopie . . . . .	29
<b>5. Struktur der Nanodrähte</b>	<b>31</b>
5.1. Kern-Hülle-Struktur der Nanodrähte . . . . .	31
5.1.1. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Nanodrahtkerns . . . . .	31
5.1.2. Chemische Zusammensetzung der Nanodraht-Oxidhülle . . . . .	33
5.1.3. Nachweis der Entstehung durch SiO-Disproportionierung . . . . .	36

5.2.	Analyse der Goldspitze . . . . .	38
5.2.1.	Analyse der Goldspitze mittels EDXS . . . . .	38
5.2.2.	Analyse der Goldspitze mittels Elektronenbeugung . . . . .	39
5.2.3.	Analyse der Goldspitze mittels Hochauflösungs-TEM . . . . .	39
5.3.	Analyse der Wachstumsrichtungen . . . . .	42
<b>6.</b>	<b>Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus</b>	<b>45</b>
6.1.	Einfluss der Wachstumsparameter . . . . .	45
6.1.1.	Temperaturabhängigkeit des Nanodrahtwachstums . . . . .	45
6.1.2.	Variation des Stickstoffdrucks . . . . .	46
6.1.3.	Kontrolle des Wachstumsbereiches . . . . .	48
6.1.4.	Durchmesserkontrolle . . . . .	49
6.1.5.	Eignung anderer Metalle für das Nanodrahtwachstum . . . . .	49
6.2.	Modell eines SiO-VLS Wachstumsmechanismus . . . . .	50
<b>7.</b>	<b>Durchmesseroszillationen</b>	<b>53</b>
7.1.	Das Phänomen der Durchmesseroszillationen . . . . .	53
7.2.	Die Plateau-Rayleigh-Instabilität . . . . .	54
7.2.1.	Die Plateau-Rayleigh-Instabilität bei Flüssigkeiten . . . . .	54
7.2.2.	Rayleigh-Instabilitäten im Festkörper . . . . .	56
7.2.3.	Nichtlineare Analyse der Rayleigh-Instabilität . . . . .	58
7.3.	Morphologische Instabilitäten bei Nanodrähten . . . . .	58
7.3.1.	Wachstumsinstabilität beim VLS-Mechanismus . . . . .	58
7.3.2.	Durchmesserinstabilitäten beim oxidgeförderten Wachstum . . . . .	63
7.4.	Analyse der Durchmesseroszillationen . . . . .	63
7.4.1.	Morphologie der Nanodrähte mit Durchmesseroszillationen . . . . .	63
7.4.2.	Bestimmung der Parameter der Oszillation . . . . .	66
7.4.3.	Ursprung der Durchmesseroszillationen . . . . .	70
7.4.4.	Auswertung der Oszillationsparameter . . . . .	70
7.4.5.	Anzeichen für deterministisches Chaos? . . . . .	72
7.4.6.	Zusammenfassung . . . . .	73
<b>8.</b>	<b>Oxidation der Nanodrähte</b>	<b>75</b>
8.1.	Oxidation von Silizium . . . . .	75
8.1.1.	Das Deal-Grove-Modell . . . . .	75
8.1.2.	Oxidation zylindrischer Strukturen . . . . .	77
8.1.3.	Selbstlimitierende Oxidation . . . . .	78
8.2.	Oxidationsverhalten der Nanodrähte . . . . .	78
8.2.1.	Durchführung der Oxidationsexperimente . . . . .	78
8.2.2.	Mögliches Oxidationsverhalten . . . . .	79
8.2.3.	Temperaturabhängigkeit . . . . .	79
8.2.4.	Selbstlimitierende Oxidation . . . . .	80
8.3.	Morphologische Instabilitäten . . . . .	82

<b>9. Nanodrähte mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln</b>	<b>85</b>
9.1. Struktur der Nanodrähte . . . . .	86
9.2. Periodizität der Nanopartikelbildung . . . . .	88
9.3. Einfluss des Sauerstoffs auf das Wachstum . . . . .	90
9.4. Entstehungsmechanismus . . . . .	91
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>A. Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>97</b>
A.1. Abkürzungen . . . . .	97
A.2. Formelzeichen . . . . .	98



# Kapitel 1.

## Einleitung

In der Festkörperphysik, insbesondere im Bereich der Halbleiter, besteht seit vielen Jahren ein Trend hin zu immer kleineren Strukturen. Herstellungsverfahren wie z.B. Gasphasenabscheidung oder Molekularstrahlepitaxie erlauben die kontrollierte Züchtung dünnster Kristallschichten. Gleichzeitig ermöglicht der Fortschritt in den Analyseverfahren, wie z.B. 1931 die Erfindung des Transmissionselektronenmikroskops durch Max Knoll und Ernst Ruska oder 1981 des Rastertunnelmikroskops durch Gert Binnig und Heinrich Rohrer, die Untersuchung des Aufbaus und der Eigenschaften immer kleinerer Strukturen bis hin zur Manipulation einzelner Atome. Die industrielle Anwendung im Bereich der Halbleiterphysik stellt dabei eine Art "Katalysator" für diese Entwicklung dar. So sind in der Technologie integrierter Schaltkreise Strukturgrößen von 90 nm heute keine Seltenheit mehr, und im Bereich der Optoelektronik werden für Leuchtdioden und Halbleiterlaser Quantenfilme von nur wenigen Nanometern Dicke eingesetzt; die Anwendung von Nanopartikeln für Lackierungen und Kosmetika ist weit verbreitet.

Dem Erfolg der Miniaturisierung in den letzten Jahren scheinen jedoch Grenzen gesetzt. Die Strukturierung von Siliziumwafern durch Lithographie ist trotz des Einsatzes von Phasenmasken durch die Wellenlänge des eingesetzten Lichtes begrenzt. Für noch kürzere Wellenlängen als die heute verwendeten 193 nm ist es schwierig, eine geeignete Strahlungsquelle im Bereich der weichen Röntgenstrahlung zu finden. Darüberhinaus lassen sich keine gewöhnlichen transmissiven Optiken verwenden, da diese für solch kurze Wellenlängen nicht mehr transparent sind; es muss auf reflektive Optiken und Masken ausgewichen werden. Doch bereits ohne diese zukünftigen Technologien haben die Kosten für Lithographie in den letzten 30 Jahren exponentiell zugenommen [1].

Als Alternative zu dieser sogenannten "top-down" Strukturierung bietet sich der Aufbau von Bauelementen durch "bottom-up" Verfahren oder einer Kombination beider Verfahren an. Anstelle der teuren Prozessierung von Halbleitervolumenmaterial könnten zukünftige Bauelemente aus nanostrukturierte Komponenten bestehen, die z.B. durch Selbstorganisationsprozesse angeordnet werden, oder die in großer Zahl an vordefinierten Stellen entstehen [2].

Eine besonders vielversprechende Klasse derartiger nanostrukturierter Bauelemente stellen die Halbleiternanodrähte dar. Diese, auch als "Nanowhisker" oder "Nanorods" bezeichneten Strukturen, besitzen einen Durchmesser im Nanometerbereich und können Längen von wenigen hundert Nanometern bis hin zu vielen Mikrometern aufweisen.

Ihren Ursprung besitzen die Nanodrähte in dem seit langer Zeit bekannten Phä-

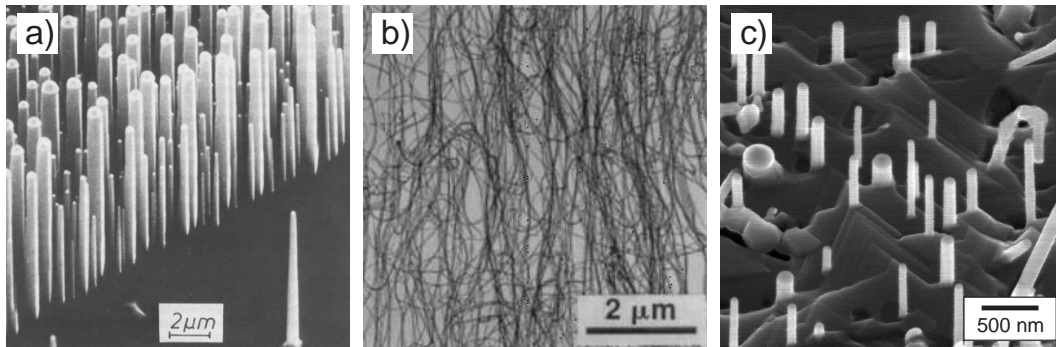


Abbildung 1.1.: (a) REM-Aufnahme von Siliziumwhisker auf (111) Siliziumsubstrat, hergestellt durch einen  $\text{SiCl}_4$  CVD-Prozess von Givargizov (1978). Deutlich sind die Goldspitzen der Nanodrähte zu erkennen [7, 8]. (b) TEM-Aufnahme von Siliziumnanodrähten nach dem oxidbasierten Wachstumsmechanismus [9]. (c) REM-Aufnahme von Siliziumnanodrähten auf einem (111) Siliziumwafer, die durch Molekularstrahlepitaxie in Zusammenarbeit mit A. Frommfeld und P. Werner hergestellt wurden.

nomen der Entstehung langer, nadelförmiger Kristalle, der sogenannten Whisker. Zunächst wurde das Whiskerwachstum in den 1950er Jahren von Sears durch das Vorliegen eines Kristalldefekts, z.B. einer Schraubenversetzung, als bevorzugter Anlagerungspunkt von Adatomen erklärt [3]. Später wurde erkannt, dass metallische Verunreinigungen das Whiskerwachstum stark fördern können [4]. Da in den meisten Fällen keine von Sears vorausgesagten Kristalldefekte zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten [5], entwickelten Wagner und Ellis 1964 die Theorie des Vapor-Liquid-Solid (VLS) Wachstumsmechanismus [6]. Hier bildet eine metallische Verunreinigung mit dem Halbleiter eine bei der Wachstumstemperatur flüssige Legierung, die bei kontinuierlicher Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase übersättigt. Der Halbleiter kristallisiert in Form eines Whiskers und trägt dabei den Legierungstropfen an seiner Spitze (Abbildung 1.1a).

Besonders im Laufe der 1970er Jahre wurde das Wachstum von Whiskern nach dem VLS-Mechanismus detailliert untersucht, beispielsweise die am VLS-Wachstum beteiligten Prozesse, die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Durchmesser der Whisker [10], oder das Auftreten von periodischen Durchmesserinstabilitäten [11]. Die stark verbesserten Methoden der Elektronenmikroskopie sowie der Trend der Halbleiterforschung zu immer kleineren Strukturen bis in den Bereich der Quanteneffekte ermöglichten seit dem Ende der 1990er Jahre verstärkte Forschung im Bereich der Nanodrähte.

Mittlerweile lassen sich aus fast allen Halbleitermaterialien Nanodrähte mit Durchmessern bis hinunter zu wenigen Nanometern herstellen, beispielsweise aus den elementaren Halbleitern der Gruppe IV, Silizium und Germanium, sowie aus den III-V oder II-VI Verbindungshalbleitern wie z.B. Galliumarsenid oder Zinkoxid. Im Gegensatz zu den Kohlenstoffnanoröhren besitzen die Halbleiternanodrähte den großen Vorteil, mit der bisherigen Halbleitertechnologie kompatibel zu sein. Spezi-



---

ell die Forschung an Siliziumnanodrähten kann dabei auf die große Erfahrung im Umgang mit Silizium als Material für elektronische Bauelemente zurückgreifen.

Seither wurde eine Vielzahl von Bauelementen auf Nanodrahtbasis demonstriert. Aufgrund ihrer großen Oberfläche ist die Anwendung von Nanodrähten als Sensor besonders interessant, gezeigt wurden beispielsweise Nanodrahtsensoren zur Bestimmung des pH-Werts, für Proteine (Streptavidin) oder für Calciumionen [12], oder auch für Ammoniak [13]. Auch Funktionen der Mikroelektronik lassen sich mittlerweile mit Halbleiternanodrähten realisieren. So wurden bereits Logikgatter oder ihre Kombination zu einem Halbaddierer demonstriert [14]. Auch wurde die Kombination eines Silizium- und eines Cadmiumsulfidnanodrahtes zu einem elektrisch gepumpten Nanodrahtlaser berichtet [15].

Zusätzlich zu möglichen Anwendungen besitzen die Nanodrähte aber auch ein großes Potential im Bereich der Grundlagenforschung. Bei Siliziumnanodrähten mit Durchmessern von wenigen Nanometern wird der Bereich von Quanteneffekten erreicht: so nimmt in diesen quasi-1D-Strukturen die fundamentale Bandlücke im Vergleich zum Volumenmaterial zu [16], es tritt Exzitonen- und Phonon-Confinement [17] auf. Zusätzlich steigt die Wahrscheinlichkeit für direkte Übergänge ohne Phononenbeteiligung aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ , da mit zunehmender räumlicher Lokalisierung die Impulsunschärfe zunimmt. Darüber hinaus soll das 1D-Confinement der Elektronen deren elastische (Coulomb-) Streuung, z.B. an ionisierten Störstellen, stark vermindern und so zu einer höheren Mobilität als bei Volumenmaterial oder Quantenfilmen führen [18].

Von großem Interesse ist dabei auch die Integration von Quantenpunkten in Nanodrähte. Während sich die elektrische Kontaktierung von einzelnen Nanopartikeln als schwierig oder sogar unmöglich gestaltet, lithographisch hergestellte Quantenpunkte an hohen Oberflächenrauigkeiten leiden und ein selbstorganisiertes Wachstum von Quantenpunkten nach Stranski-Krastanov zu einer zufälligen Anordnung und Größenverteilung führt, kann die Herstellung von Nanodrähten mit eingebetteten Quantenpunkten an vordefinierten Positionen das kontrollierte Wachstum und die einfache Kontaktierung einzelner Quantenpunkte erlauben. Dies wurde bereits für Nanodrähte aus III-V-Halbleitern von der Arbeitsgruppe von L. Samuelson aus Lund (Schweden) gezeigt [19, 20, 21], die einen Einzelelektrontransistor auf Basis eines Nanodrahtes mit eingebetteten Quantenpunkten vorgestellt haben [22]. Darüberhinaus könnte die Realisierung von Nanodrähten mit Quantenpunkt-Einzelphotonenquellen [23, 24, 25] oder sogar von Quellen für verschränkte Photonenpaare [26] für die Quantenoptik in greifbare Nähe gerückt sein.

Als Herstellungsverfahren für Nanodrähte nach dem oben erwähnten VLS-Mechanismus kommen heute CVD-Prozesse [27], Laser Ablation [28], Molekularstrahlepitaxie (siehe Abbildung 1.1c) und Chemical Beam Epitaxy (auch Gas-Source MBE genannt) [29] zum Einsatz. Neben dem VLS-Mechanismus existiert auch der sogenannte oxidbasierte Wachstumsmechanismus, der 1999 von Lee et al. veröffentlicht wurde [30] und ohne die Anwesenheit einer metallischen Verunreinigung auskommt (Abbildung 1.1b).

Trotz der umfangreichen Forschung an der Herstellung von Nanodrähten nach dem VLS- und dem oxidbasierten Wachstumsmechanismus weisen beide Wachstumsverfahren prinzipielle Schwierigkeiten auf. Das Wachstum von Nanodrähten

nach dem VLS-Mechanismus erlaubt zwar eine gute Kontrolle von Position, Materialzusammensetzung und Länge der Nanodrähte indem die Größe und Lage der Metallinseln als Ausgangspunkt des Nanodrahtwachstums definiert hergestellt werden, doch sind die verwendeten Geräte häufig teuer in Anschaffung und Unterhalt. Hinzu kommt, dass z.B. bei CBE- oder CVD-Prozessen brennbare oder giftige Gase im Einsatz sein können, für die umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen. Im Gegensatz hierzu arbeitet der oxidbasierte Wachstumsmechanismus mit ungiftigen Ausgangsmaterialien, wie z.B. Siliziummonoxid, und benötigt einen geringeren apparativen Aufwand. Eine Wachstumskontrolle bezüglich Position und Länge ist dabei jedoch nicht möglich: Es entsteht eine große Menge ungeordneter Nanodrähte an den Wänden des Reaktionsrohres.

Als eine mögliche Lösung erscheint die Kombination beider Wachstumsverfahren, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird. Die Verwendung eines einfachen Versuchsaufbaus und Siliziummonoxid als Ausgangsmaterial erlauben eine problemlose Versuchsdurchführung. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, durch Metallinseln das Wachstum der Nanodrähte zu kontrollieren. Im Idealfall wäre man somit in der Lage, wie beim VLS-Wachstum die Position und Länge der Nanodrähte zu kontrollieren. Um dieses Ziel zu erreichen sind jedoch umfangreiche Forschungsarbeiten nötig, da zwar die Kombination von Metallverunreinigung und SiO bereits in der Literatur erwähnt wurde [31], doch keine weiteren Untersuchungen bezüglich des Wachstumsprozesses, der Struktur und der Eigenschaften dieser Nanodrähte erfolgten.

Von grundlegendem Interesse ist hierbei die Untersuchung des Wachstumsmechanismus. Es stellt sich beispielsweise die Frage, welche Elemente des VLS- bzw. des oxidbasierten Wachstums jeweils übernommen werden. Die Rolle des Goldes als wachstumsfördernde Komponente, oder die Auswirkung des Siliziumoxids auf das Wachstum der Nanodrähte müssen ebenfalls geklärt werden. Basiert also dieses Wachstumsverfahren hauptsächlich auf dem VLS-Mechanismus oder ist es eher vergleichbar mit dem oxidbasierten Nanodrahtwachstum?

Neben der Aufklärung von Struktur und Wachstumsmechanismus ist auch die Eignung der entstehenden Nanodrähte für Grundlagenforschung von Interesse. So sind beispielsweise für das Auftreten von Quantenphänomenen Nanodrähte mit möglichst kleinen Durchmessern (bei Silizium etwa  $<4$  nm [16]) erforderlich. Sind derartig kleine Durchmesser mit dem hier untersuchten Wachstumsmechanismus zu erzielen?

Im Folgenden soll nun ein kurzer Überblick über die einzelnen Kapitel der vorliegenden Arbeit gegeben werden. In *Kapitel 2* werden die Eigenschaften der für das Nanodrahtwachstum relevanten Materialien Silizium, Siliziumdioxid und Siliziummonoxid beschrieben. Insbesondere Struktur und Eigenschaften des Siliziummonoxids als Ausgangsmaterial für die Nanodrahtherstellung ist hierbei von besonderem Interesse. Von fundamentaler Bedeutung für das Wachstum von Nanodrähten ist das binäre System Silizium-Gold.

Ein Überblick über den Vapor-Liquid-Solid (VLS) Wachstumsmechanismus und das oxidgeförderte Wachstum wird in *Kapitel 3* gegeben. Es wird das Funktionsprinzip beider Wachstumsmechanismen erläutert und anhand von Beispielen aus der Literatur die Bandbreite der damit herstellbaren Nanodrähte vorgestellt. Als Grund-

---

lage und zum späteren Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit finden auch die jeweiligen (strukturellen) Eigenschaften der entstehenden Nanodrähte Erwähnung.

*Kapitel 4* beinhaltet eine Beschreibung des für diese Dissertation verwendeten Versuchsaufbaus sowie der Versuchsdurchführung. Verschiedene Verfahren zur Beschichtung der Siliziumwafer mit Metallen bzw. zur Herstellung von Goldinseln werden dargestellt.

Die Struktur der hergestellten Nanodrähte ist das Thema des *fünften Kapitels*. Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und analytischer Elektronenmikroskopie werden die Kern-Hülle-Struktur der Nanodrähte untersucht und ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Auch die für das VLS-Wachstum charakteristische Goldspitze, die bei den untersuchten Nanodrähten ebenfalls auftritt, wird mittels verschiedener Verfahren nachgewiesen.

Aus den Beobachtungen des *fünften Kapitels* folgend wird in *Kapitel 6* ein möglicher Wachstumsmechanismus als Kombination des VLS-Wachstums mit der Verdampfung von Siliziummonoxid vorgestellt, der auch als Grundlage für die folgenden Kapitel dient.

Das Phänomen der Durchmesseroszillationen bzw. Durchmesserinstabilitäten beim Wachstum der Nanodrähte werden in *Kapitel 7* beschrieben und untersucht. Die Auswertung der Durchmesseroszillationen kann dabei einen tiefergehenden Einblick in die beim Wachstum ablaufenden Vorgänge erlauben.

Zur weiteren Reduktion des Nanodrahtdurchmessers wurden Oxidationsversuche durchgeführt, deren Ergebnisse in *Kapitel 8* vorgestellt werden. Auf die Besonderheiten der Oxidation von zylindrischen Strukturen und der dabei auftretenden physikalischen Effekte wird dabei speziell eingegangen.

Ein weiteres Phänomen beim Wachstum der Nanodrähte ist das Auftreten von Nanodrähten mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanokristallen. Eine Erweiterung des in *Kapitel 6* vorgestellten Wachstumsmodells wird hier in *Kapitel 9* zur Erklärung herangezogen und könnte in Zukunft eine kontrollierte Herstellung solcher speziellen Nanodrähte ermöglichen.

Im *letzten Kapitel* wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Experimente und Untersuchungen gegeben, sowie die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Nanodrähte diskutiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse beschließt diese Arbeit.



## Kapitel 2.

# Eigenschaften des Siliziums und seiner Oxide

### 2.1. Silizium

Silizium ist nach dem Sauerstoff das meistverbreitete Element auf der Erde. Wegen seiner großen Sauerstoffaffinität kommt Silizium in der Natur nur gebunden, nie jedoch elementar vor. Das elementare Silizium mit der Dichte von  $2,328 \text{ g/cm}^3$  wurde erstmals 1824 durch Berzelius dargestellt [32].

Silizium kristallisiert wie seine Nachbarn der IV. Hauptgruppe des Periodensystems, Germanium und Kohlenstoff (Diamant), in der Diamantgitterstruktur mit der Gitterkonstante  $a = 0,357 \text{ nm}$ , die als zwei ineinandergestellte kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter mit Basis  $0$  und  $a/4(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  (Raumgruppe Fd3m) betrachtet werden kann.

Wie Germanium stellt auch Silizium ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke dar (siehe Abbildung 2.1). Während die Bandlücke des Germaniums bei  $300 \text{ K}$   $0,66 \text{ eV}$  beträgt, liegt die des Siliziums bei  $1,12 \text{ eV}$  [33]. Aufgrund der indirekten Bandlücke sind diese Materialien für Anwendungen in der Photonik nicht ohne weiteres geeignet: eine Elektron-Loch-Rekombination muss immer von Absorption oder Emission eines Phonons begleitet werden, welches die Differenz des Kristallimpulses zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum aufbringen muss. Erst bei Erreichen von Abmessungen von wenigen Nanometern steigt die Effizienz dieser Prozesse, da nach der Heisenbergschen Unschärferelation bei einer geringen Ortsunschärfe die Impulsunschärfe hoch ist [34], so dass die Übergänge mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auch ohne Phononbeteiligung ablaufen können.

### 2.2. Siliziumdioxid

Das in der Natur weit verbreitete Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) existiert sowohl in kristallinen als auch in amorphen Modifikationen verschiedener Dichte (Tabelle 2.1). Für technische Anwendungen sind Quarz und durch thermische Oxidation erzeugtes amorphes  $\text{SiO}_2$  am weitesten verbreitet. Der bei Raumtemperatur stabile  $\alpha$ -Quarz (Raumgruppe  $P3_221$ ) besteht aus einer kristallinen Anordnung von  $\text{Si-O}_4$  Tetraedern, während das amorphe  $\text{SiO}_2$  aus einem Netzwerk von  $\text{Si-O}_4$  Tetraedern ohne Fernordnung besteht. Das sogenannte "fasrige  $\text{SiO}_2$ ", welches bei der Oxidation von Siliziummonoxid beobachtet wurde, setzt sich aus langen  $(\text{SiO}_2)_x$ -Ketten [36] zusammen.

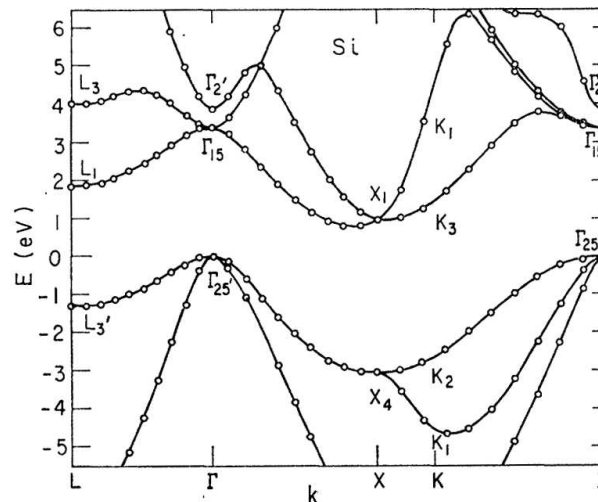


Abbildung 2.1.: Bandstruktur von Silizium. Abbildung entnommen aus [35].

 Tabelle 2.1.: Ausgewählte Modifikationen des SiO<sub>2</sub> und ihre Dichten.

Modifikation	Beschreibung	Dichte	Referenz
Quarz	kristallin	2,648 g/cm <sup>3</sup>	[32]
Cristobalit	kristallin	2,334 g/cm <sup>3</sup>	[32]
Tridymit	kristallin	2,265 g/cm <sup>3</sup>	[32]
Kieselglas (wasserfrei)	amorph	2,19 g/cm <sup>3</sup>	[32]
Thermisches SiO <sub>2</sub>	Trockenoxidation von Silizium in O <sub>2</sub> -Atmosphäre, amorph	2,15–2,25 g/cm <sup>3</sup>	[37]
Fasriges SiO <sub>2</sub>	Beobachtet bei der Oxidation von SiO, amorph	1,97 g/cm <sup>3</sup>	[38]

### 2.3. Siliziummonoxid

Neben dem Siliziumdioxid bzw. Silizium-(IV)-oxid SiO<sub>2</sub> existieren noch Suboxide des Siliziums mit einer Stöchiometrie SiO<sub>x</sub> ( $1 < x \leq 2$ ), deren bekanntester Vertreter das Siliziummonoxid SiO ( $x = 1$ ) darstellt. Zwar ist SiO<sub>2</sub> das auf der Erde am häufigsten vorkommende Oxid des Siliziums, jedoch ist im gesamten Universum das (gasförmige) SiO am weitesten verbreitet<sup>1</sup> [40]. Das feste SiO ist bei Raumtemperatur metastabil. Wird es über etwa 400 °C erhitzt, so beginnt es, in Silizium und SiO<sub>2</sub> zu disproportionieren:



<sup>1</sup>Das gasförmige SiO lässt sich ausserhalb des Sonnensystems z.B. in Form von SiO-Masern beobachten [39].

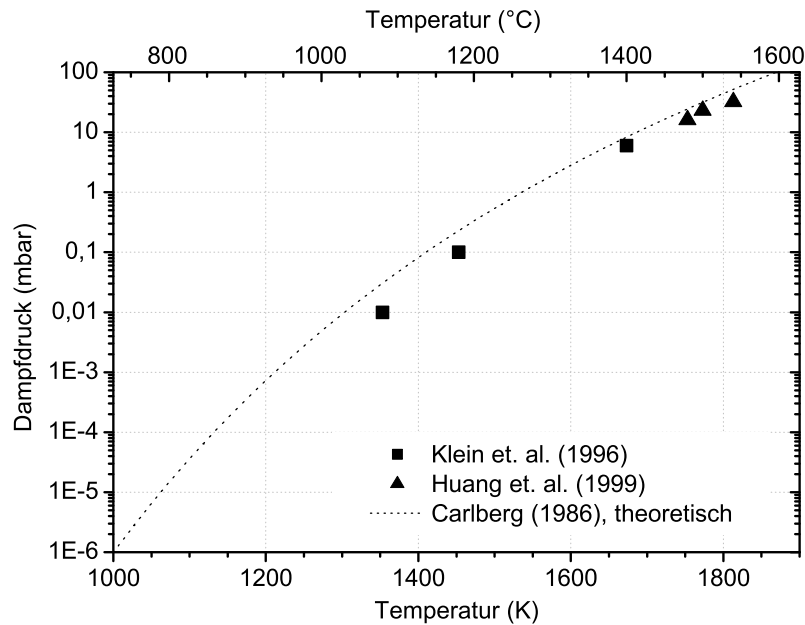


Abbildung 2.2.: Dampfdruck des Siliziummonoxid nach Klein et al. [41], Huang et al. [42] und Carlberg [43].

Im Gegensatz hierzu ist das gasförmige SiO jedoch stabil bei hohen Temperaturen über 1000 °C in der Gasphase. Das gasförmige SiO liegt hier in der Form eines CO-isosteren, also diatomaren Moleküls mit Doppelbindung vor [32]. Vorteilhaft für die Anwendung ist der relativ hohe Dampfdruck des SiO (siehe Abbildung 2.2).

Die erste Herstellung von festem SiO gelang Potter 1905 [44]; heutzutage wird SiO industriell durch Komproportionierung von SiO<sub>2</sub> und Silizium bei Temperaturen von 1250–1400 °C und Drücken von 10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> mbar hergestellt. Anwendung findet SiO in der Optik, z.B. als Antireflexbeschichtung und in der Elektronik z.B. als Dielektrikum oder als Isolator [45]. Es existieren mehrere feste Modifikationen des SiO abhängig von den Herstellungsbedingungen, insbesondere Kondensationstemperatur und Abkühlrate. Bei Abkühlen auf Temperaturen von deutlich unterhalb von 800 °C, etwa 600 °C, entsteht ein schwarzer, amorpher und kohleartiger Festkörper mit einer Dichte von 2,25 g/cm<sup>3</sup> [41], welcher die kommerziell erhältliche und am häufigsten untersuchte Modifikation des SiO darstellt [46].

### 2.3.1. Aufbau und Struktur des SiO

Aufbau und Struktur des amorphen SiO werden seit seiner ersten Darstellung durch Potter bis heute intensiv diskutiert. Man ist sich dabei einig, dass SiO aus einem amorphen Netzwerk von Silizium- und Sauerstoffatomen mit  $\alpha$ -Si und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> als Grenzfällen besteht. Die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse früherer Untersuchungen lassen sich durch eine unterschiedliche thermische Vorgeschichte des untersuchten SiO erklären, welche durch teilweise Disproportionierung des SiO Auswirkungen auf die Struktur besitzt.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Modelle zu Aufbau und Struktur des SiO vorgestellt werden. Das Random Bonding (RB)-Modells und das Random Mixture (RM)-Modell stellen zwei Grenzfälle für die Struktur des SiO dar, während das Interface Clusters Mixture (ICM)-Modell eine Zwischenstellung einnimmt. Den Random Bonding- und Random Mixture-Modellen sind nach Temkin [47] folgende Grundannahmen gemeinsam:

- jedes Si-Atom besitzt Bindungen zu vier anderen Atomen
- jedes O-Atom besitzt Bindungen zu zwei anderen Atomen
- O-Atome binden nicht miteinander
- Durchschnittliche Si-O Bindungslänge 0,162 nm
- Durchschnittliche Si-Si Bindungslänge 0,235 nm
- Durchschnittlicher Bindungswinkel an einem Si-Atom: 109,5°
- Durchschnittlicher Bindungswinkel an einem O-Atom: 144° (nur für SiO<sub>2</sub>)

Die Grundbausteine bilden damit fünf mögliche Si-O-Tetraeder: Si-(Si<sub>4</sub>), Si-(Si<sub>3</sub>)-O, Si-(Si<sub>2</sub>)-(O<sub>2</sub>), Si-Si-(O<sub>3</sub>), Si-(O<sub>4</sub>).

**Random Bonding (RB)-Modell** Das Random Bonding-Modell wurde von Philipp 1971/1972 aufgestellt [48, 49]. In diesem Modell sind Silizium-Silizium und Silizium-Sauerstoff-Bindungen statistisch und zufällig über ein kontinuierliches amorphes Netzwerk verteilt. Damit sind auch die Si-(Si<sub>x</sub>)-(O<sub>4-x</sub>)-Tetraeder statistisch verteilt (siehe Tabelle 2.2). Das Random Bonding-Modell nimmt somit ein einphasiges Siliziummonoxid an.

Tabelle 2.2.: Relative Häufigkeit der Si-(Si<sub>x</sub>)-(O<sub>4-x</sub>)-Tetraeder im Random Bonding Modell [49].

Tetraeder	Si-(Si <sub>4</sub> )	Si-(Si <sub>3</sub> )-O	Si-(Si <sub>2</sub> )-(O <sub>2</sub> )	Si-Si-(O <sub>3</sub> )	Si-(O <sub>4</sub> )
rel. Häufigkeit	6,25%	25%	37,5%	25%	6,25%

**Random Mixture (RM)-Modell** Im Gegensatz zum Random Bonding-Modell geht das Random Mixture-Modell (Brady [50], Temkin [47]) von einer Mischung zweier Phasen aus. In der einen Phase sind die Si-Atome nur an andere Si-Atome gebunden, in der anderen Phase sind die Si-Atome nur an Sauerstoffatome gebunden, was in etwa a-Si und a-SiO<sub>2</sub> entspricht. Man kann die verschiedenen Varianten des RM-Modells weiter unterscheiden zwischen einem makroskopischen und einem mikroskopischen Mischungsmodell (George und D'Antonio [51]), je nachdem wie groß die



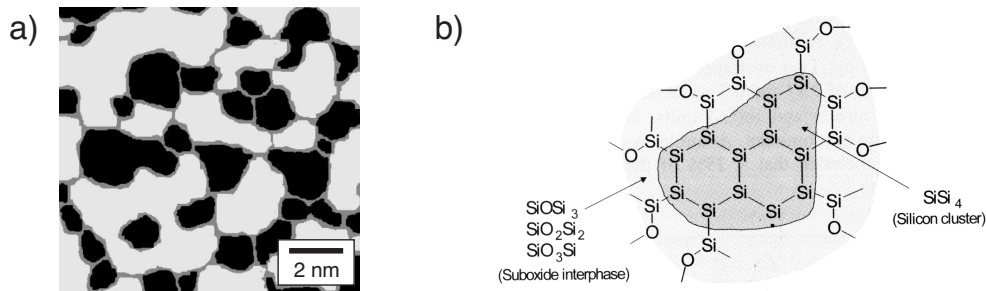


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Aufbaus von SiO nach dem Interface Clusters Mixture-Modell. (a) Die Bereiche des SiO<sub>2</sub> sind hell, die Siliziumcluster schwarz und die suboxidische Zwischenschicht grau dargestellt. Abbildung entnommen aus [46]. (b) Atomare Struktur der Siliziumcluster mit ihrer umgebenden suboxidischen Zwischenschicht. Abbildung entnommen aus [45].

Ausdehnung der beiden angenommenen Phasen ist. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des SiO (z.B. löst sich SiO vollständig in Flusssäure auf<sup>2</sup>) widersprechen dem Modell einer makroskopischen Mischung. Im Falle des mikroskopischen Mischungsmodells der Größenordnung von wenigen Nanometern müssen neben den Si- und SiO<sub>2</sub>-Bereichen auch relativ große Mengen der Atome in einer Grenzschicht zwischen beiden Phasen existieren.

**Interface Clusters Mixture (ICM)-Modell** Das relativ neue Interface Clusters Mixture-Modell von Hohl et al. (2003) [46] steht zwischen dem Random Bonding- und Random Mixture-Modell. Nach diesem Modell besteht das SiO aus a-SiO<sub>2</sub>- und a-Si-Clustern mit einer sehr dünnen suboxidischen Zwischenschicht, in der Si-Atome mit den Oxidationsstufen I, II, und III existieren. Die Größe der Si-Cluster liegt dabei unter 2 nm. Aufgrund der geringen Clustergröße liegt ein nicht vernachlässigbarer Teil des SiO (ca. 10 vol%) in Form der suboxidischen Zwischenschicht vor. Unabhängig von Hohl et al. schlossen Schulmeister und Mader [52] aus ihren analytischen TEM-Untersuchungen auf eine ähnliche Struktur des SiO, bei der 3–4 nm große phasenseparierte Regionen durch eine dünne Schicht von Siliziumsuboxid-Tetraedern getrennt sind. Abbildung 2.3a zeigt die schematische Darstellung des Aufbaus des SiO nach dem ICM-Modell.

### 2.3.2. Disproportionierung und Kristallisation

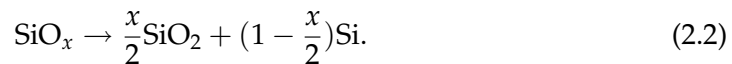
Während die Struktur dünner SiO-Filme eher Ähnlichkeiten zum Random Bond-Modell aufweisen, ist nach den Random Mixture- und ICM-Modellen das feste Volumen-SiO bereits zu einem gewissen Grad disproportioniert. Es existieren kleine, räumlich getrennte Bereiche von Si oder SiO<sub>2</sub>. Nach Hohl et al. [46] beginnt der Prozess der Disproportionierung bereits während der Herstellung des SiO-Volumen-

<sup>2</sup>Es besteht die Möglichkeit, dass die Flusssäure im Falle einer mikroskopischen Mischung nichtlösliche Si-Cluster enthält, die bisher noch nicht nachgewiesen wurden.

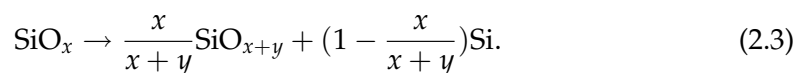
materials: Die Ablagerung des SiO in Form eines RB-ähnlichen, suboxidischen Netzwerks führt zu Zugverspannungen im Material, welche unterstützend auf eine anfängliche Disproportionierung wirken. In der suboxidischen Matrix ändert sich die Oxidationsstufe des Silizium von  $\text{Si}^{2+}$  über  $\text{Si}^+$  und  $\text{Si}^{3+}$  zu  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Si}^0$ . Triebfeder für diesen Prozess ist nach Hohl et al. die bevorzugte Ausbildung von Si–O Bindungen und  $\text{Si}^{4+}$ . Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsdichte zwischen den entstehenden Si- und  $\text{SiO}_2$ -reicheren Gebieten entstehen bevorzugt eine große Anzahl kleiner, konvexer Si-Cluster, umgeben von größeren, konkaven  $\text{SiO}_2$ -Bereichen. Das ursprünglich vorhandene Suboxid wird bei diesem Prozess "verbraucht", bis es die Dicke von etwa einer Monolage als Interface zwischen den Clustern erreicht hat.

Ausgehend von der bereits partiell disproportionierten Struktur des SiO wurde der zeitliche Verlauf der Disproportionierung des Volumenmaterials von Kahler [53] durch Tempern von SiO-Proben bei  $900^\circ\text{C}$  mittels Rapid Thermal Annealing (RTA) untersucht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hinds et al. [54] findet in den ersten 10 Sekunden eine mit etwa 80% weitgehende Disproportionierung des SiO statt. Die danach stattfindende vollständige Disproportionierung über ein Wachstum der amorphen Cluster durch Ostwaldreifung oder Wandern und Verschmelzen von Clustern ("Cluster-Cluster Aggregation", [55]) ist stark verlangsamt und läuft auf einer Zeitskala von mehreren Minuten ab. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ergab, dass der Disproportionierungsprozess bereits bei etwa  $400^\circ\text{C}$  beginnt und ab  $900^\circ\text{C}$  vollständig ablaufen kann. Sowohl von Kahler als auch von Hinds et al. wird die Disproportionierung durch zwei Mechanismen beschrieben: eine schnelle lokale Disproportionierung (z.B. nach Kahler durch Umklappen von chemischen Bindungen ohne Massentransport), gefolgt von einer langsameren Disproportionierung deren Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion (Kahler) oder (zusätzlich) Ausbildung einer  $\text{SiO}_2$ -Diffusionsbarriere zwischen den Clustern (Hinds et al.) begrenzt ist.

Allgemein gilt für die Disproportionierung eines Suboxidvolumenmaterials der Stöchiometrie  $x$  [54]:



Für die unvollständige Disproportionierung, d.h. für den ablaufenden Prozess der Disproportionierung, gilt folgende Reaktionsgleichung:



Nachdem sich durch die Disproportionierung Cluster von elementarem Silizium gebildet haben, können sich aus diesen amorphen Gebieten Siliziumnanokristalle bilden, da der kristalline Zustand im Vergleich zum amorphen Zustand für das Silizium mit  $0,15\text{ eV}$  pro Atom [56] energetisch günstiger ist. Dieser Vorgang wurde z.B. in den Dissertationen von Kahler [53] und Heitmann [34] detailliert untersucht und zur Herstellung von Siliziumnanokristallen angewandt. Aus Differentialkalorimetriemessungen wird von Kahler ein Beginn der Kristallisation bei etwa  $800^\circ\text{C}$  angegeben, welcher bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  sein Maximum erreicht. Typisch für den Prozess der Festphasenkristallisation sind das Auftreten von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen in den Siliziumnanokristallen.

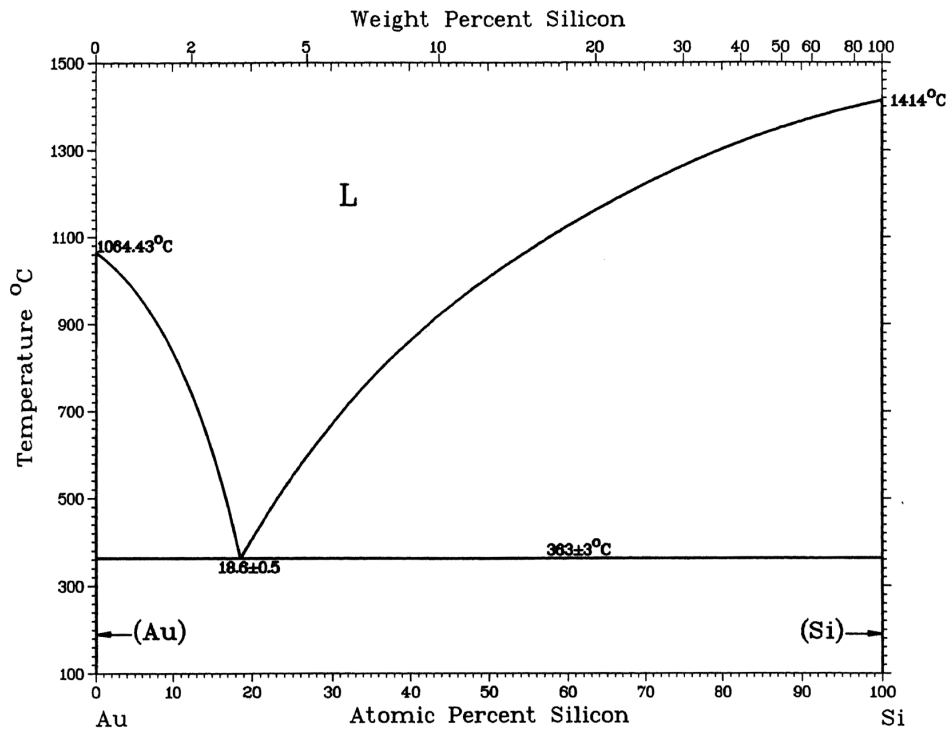


Abbildung 2.4.: Phasendiagramm für Gold und Silizium. Abbildung entnommen aus [57].

## 2.4. Das System Gold-Silizium

Für das Nanodrahtwachstums nach dem VLS-Mechanismus (siehe Kapitel 3) ist das binäre System Gold-Silizium von großer Bedeutung, da der Wachstumsvorgang über eine Gold-Silizium-Schmelze abläuft. Das System Gold-Silizium besitzt drei stabile Gleichgewichtsphasen [57]:

- Die feste Gold-Phase (Au, fcc) mit einer Löslichkeit des Siliziums von weniger als 2 Atom-%,
- die feste Silizium-Phase (Si, d) mit einer Löslichkeit des Goldes von unter  $2 \cdot 10^{-4}$  Atom-% (siehe Tabelle 2.3), sowie
- eine Gold-Silizium-Schmelze (L)<sup>3</sup>.

Die Gleichgewichtsphasen werden durch das Phasendiagramm (Abbildung 2.4) beschrieben<sup>4</sup>. Der niedrigste Schmelzpunkt am sogenannten eutektischen Punkt mit 363 °C wird bei 18,6 Atom-% Siliziumgehalt erreicht. Am linken (Au) und rechten

<sup>3</sup>Die Gold-Silizium-Schmelze wird in der Nanodrahtliteratur meist als Legierung ("alloy") bezeichnet, obwohl dieser Begriff strenggenommen nur für eine feste Mischung mit wohldefinierten Mischungs- und Bindungsverhältnissen gültig ist

<sup>4</sup>Tatsächlich handelt es sich hierbei nur um einen zweidimensionalen Schnitt durch das dreidimensionale, eigentliche Phasendiagramm; die Abhängigkeit vom Druck ist nicht dargestellt.

(Si) Rand des Diagramms verlaufen die mit je einem Pfeil markierten Solidus-Linien fast senkrecht auf den Begrenzungen des Koordinatensystems. Die festen Gleichgewichtszustände sind daher entweder Gold oder Silizium, aber keine im festen Aggregatzustand befindliche Mischung aus beiden Elementen. Neben den Gleichgewichtszuständen werden noch metastabile Goldsilizide  $Au_xSi_y$  berichtet, welche durch Kristallisation von amorphen Gold/Silizium-Schichtsystemen oder schnelles Abschrecken der flüssigen Au/Si-Schmelze entstehen sollen [57].

Tabelle 2.3.: Löslichkeit von Gold in undotiertem Silizium [58].

Temperatur	Löslichkeit
1000 °C	$1,5 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$
900 °C	$3,4 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$
800 °C	$5,8 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$

Von besonderem Interesse für die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte ist die Löslichkeit des Goldes in festem Silizium (siehe Tabelle 2.3). Gold stellt mit den Energieniveaus 0,29 eV und 0,54 eV relativ zur Valenzbandoberkante [33] eine sogenannte tiefe Störstelle in Silizium dar. Die Eigenschaft dieser Störstelle als Rekombinationszentrum führt zu einer verringerten Ladungsträgerlebensdauer [58] und damit zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften<sup>5</sup>. Das Wachstum von Si-Nanodrähten mit anderen Metallen, z.B. Titan [60], könnte sich daher positiv auf die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte auswirken.

---

<sup>5</sup>Interessanterweise wird bei Hochgeschwindigkeitsbauelementen auf Siliziumbasis die kontrollierte Verkürzung der Ladungsträgerlebensdauer durch Gold ausgenutzt [59].

# Kapitel 3.

## Wachstum von Nanodrähten

Zwei der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Halbleiternanodrähten bzw. (Nano-) Whiskern aus der Gasphase sind der Vapor-Liquid-Solid Mechanismus (VLS) und das oxidgeförderte Wachstum (OA, oxide-assisted growth). Beide Wachstumsverfahren bilden die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Der Ablauf der beiden Wachstumsprozesse und die Eigenschaften der resultierenden Nanodrähte werden in diesem Kapitel vorgestellt.

### 3.1. Der Vapor-Liquid-Solid Mechanismus

#### 3.1.1. Funktionsprinzip des Vapor-Liquid-Solid Mechanismus

In den 1950er Jahren wurde von Sears eine Schraubenversetzung als bevorzugter Anlagerungspunkt für Adatome als Ursache für das Whiskerwachstum angenommen [3]. Für viele der untersuchten Whisker konnte jedoch experimentell keine derartige Versetzung nachgewiesen werden [61]. Für Halbleiterwhisker beschrieben Wagner und Ellis 1964 erstmals den Vapor-Liquid-Solid Mechanismus [6], der ohne die Annahme einer Schraubenversetzung auskommt.

Der Ausgangspunkt des VLS-Mechanismus ist die Anwesenheit einer metallischen Verunreinigung (z.B. Gold) auf einem Halbleitersubstrat (z.B. Silizium). Beim Erhitzen auf die Wachstumstemperatur  $T$  mischen sich Metall und Halbleiter durch Diffusion und es entsteht ein Tropfen einer flüssigen Metall-Halbleiter-Legierung auf der Oberfläche des Substrats (Abbildung 3.1, Schritt 1). Auch (feste) Metallsilizide, beispielsweise Titansilizid  $\text{TiSi}_2$  [60], können die Funktion des flüssigen Legierungstropfens übernehmen. In diesem Fall könnte der Effekt der metallinduzierten Kristallisation [62, 18] beim Wachstumsprozess eine Rolle spielen.

Die Bildung der Legierung kann auch durch Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase geschehen bzw. unterstützt werden<sup>1</sup>. Der Metall-Halbleiter-Tropfen befindet sich nun an der Phasengrenze im thermodynamischen Gleichgewicht.

Eine weitere Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase führt zur Übersättigung der Legierung (Abbildung 3.1, Schritt 2), der überschüssige Halbleiter kristallisiert aus der Lösung in Form eines Whiskers bzw. Nanodrahtes aus und schiebt den flüssigen Tropfen der Metall-Halbleiter-Legierung an seiner Spitze vor sich her (Abbildung 3.1, Schritt 3).

Die Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase kann durch verschiedene Verfahren geschehen. Am häufigsten wird das Verfahren der Chemical Vapor Deposition

---

<sup>1</sup>Ein Einlagern des Tropfens in das Halbleitersubstrat ist dabei durchaus möglich [11, 63].

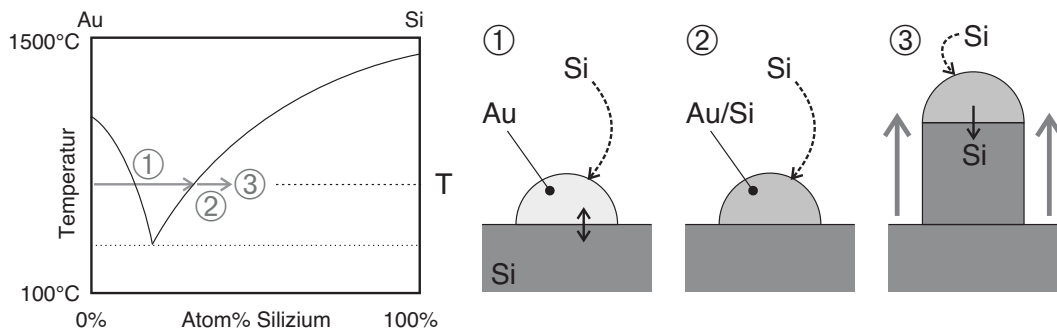


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des VLS-Mechanismus bei der Temperatur  $T$ : (1) Bildung der Metall-Halbleiter-Legierung durch Interdiffusion (Doppelpfeil) und/oder Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase, (2) Übersättigung der Legierung durch weitere Zufuhr des Halbleiters aus der Gasphase, (3) Wachstum des Whiskers/Nanodrahtes aus der übersättigten Lösung. Phasendiagramm schematisch nach [57].

(CVD) bzw. der Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) verwendet, wo der Halbleiter in Form von Precursormolekülen (z.B.  $\text{SiH}_4$  [64],  $\text{SiCl}_4$  [61], Trimethylgallium, Arsin [65, 66]) vorliegt. Auch die Molekularstrahlepitaxie (MBE) kann zum Wachstum von Nanodrähten bzw. Nanowhiskern verwendet werden [67]. Als Kombination beider Verfahren kann die Chemical Beam Epitaxy (CBE) oder Gas-Source-MBE angesehen werden, bei der ein Precursor-Molekülstrahl das Substrat trifft [29]. Darüberhinaus kann die Pulsed Laser Deposition verwendet werden, um den Halbleiter von einem Target zu verdampfen, ggf. zusammen mit der metallischen Verunreinigung [28]. Die einfachste Art und Weise der Zuführung des Halbleiters ist jedoch die thermische Verdampfung des Ausgangsmaterials [68]. Durch Wechsel des aus der Gasphase zugeführten Halbleiters erlaubt der VLS-Mechanismus auch die Herstellung von Halbleiter-Heterostrukturen, z.B.  $\text{SiGe}$  [27] oder  $\text{InAs/InP}$  [69], oder pn-Übergängen [66].

Für das bevorzugte Wachstum der Whisker und Nanodrähte im Vergleich zum Schichtwachstum wird die Oberfläche des flüssigen Legierungstropfens verantwortlich gemacht [61]. Diese stellt für die Adatome eine ideal raue Fläche mit einem Haftkoeffizienten von Eins dar. Im Vergleich dazu kann ein Wachstum auf Kristallebenen durch 2D-Flächenkeimbildung oder unterstützt von Kristalldefekten erst ab einer bestimmten Übersättigung stattfinden.

Der eigentliche Materialtransport des Halbleiters aus der Gasphase über den flüssigen Legierungstropfen zum festen Nanodraht ("Vapor-Liquid-Solid") wird über das chemische Potential der jeweiligen Phasen bestimmt. Das chemische Potential  $\mu$  stellt die Änderung der Gibbs Freien Energie  $G$  mit der Teilchenzahl  $n$  dar:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}. \quad (3.1)$$

Ein Unterschied im chemischen Potential bei zwei in Kontakt stehenden Teilsystemen führt zu einem Teilchentransport vom Teilsystem mit dem höheren chemischen

Tabelle 3.1.: Beispiele für mit dem VLS-Mechanismus hergestellte Nanodrähte.

Halbleiter	Metall	Quellenmaterial	Verfahren	Ref.
Si	Au	SiCl <sub>4</sub>	CVD	[6]
Si	Au, Ag, Cu, Pt	SiCl <sub>4</sub>	CVD	[61]
Si	Au	SiCl <sub>4</sub>	CVD	[10]
Si	Au	SiH <sub>4</sub>	CVD	[64]
Si	Au	SiH <sub>4</sub>	CVD	[70]
Si, Ge	Fe	Si/Fe, Ge/Fe	PLD	[28]
Si	Au	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CBE	[71]
GaAs	Au	GaAs/Au	PLD	[72]
InP	Au	InP/Au	PLD	[72]
CdSe	Au	CdSe/Au	PLD	[72]
Si	Ga	Si	Mikrowellenplasma	[73]
GaAs	Au	TEGa, TBAs	CBE	[29]
ZnO	Au	ZnO, C	Verdampfung	[68]
Si	Au	Si	MBE	[67]
GaAs/GaP	Au	GaAs/GaP	PLD	[74]
GaAs/InAs	Au	TMGa, TBAs, TMIn	CBE	[75]
Si/SiGe	Au	SiCl <sub>4</sub> , Ge	Si: CVD, Ge: PLD	[27]

Potential zu dem mit dem geringeren chemischen Potential, da sich so die Freie Energie des Gesamtsystems verringert. Um somit einen Teilchentransport aus der Gasphase in den Nanodraht zu erhalten, muss das chemische Potential der Gasphase höher sein als das des Legierungstropfens, und dieses wiederum höher als das des Nanodrahtes. Dabei hängt das chemische Potential der Gasphase vom Partialdruck des Halbleiter (-Precursors) ab. Der Unterschied im chemischen Potential zwischen dem Halbleiter "dampf" mit Partialdruck  $p_{\text{Si}}$  und einer Legierung mit Halbleiteranteil  $c$  beträgt [76]

$$\Delta\mu_0(c) = k_B T \ln \frac{p_{\text{Si}}}{c p_{\text{eq}}}, \quad (3.2)$$

bei einem Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$ .

Bei gekrümmten Oberflächen wie dem Legierungstropfen, hängt das chemische Potential im Inneren zusätzlich von der Oberflächenkrümmung ab. Je höher die Krümmung, desto höher das chemische Potential des Tropfens im Vergleich zum chemischen Potential bei Krümmung Null  $\mu_0$ . Somit verringert sich die Differenz  $\Delta\mu$  des chemischen Potential zwischen Gasphase und Tropfen. Für den Fall des halbkugelförmigen Legierungstropfens mit den beiden (identischen) Krümmungsradien  $r$ , einer spezifischen Oberflächenenergie  $\sigma$  und dem spezifischen Atomvolumen  $\Omega$  gilt [77]:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{2 \Omega \sigma}{r}. \quad (3.3)$$

Dieser sogenannte Gibbs-Thomson-Effekt wurde von Givargizov und Chernov 1973 herangezogen, um die geringere Wachstumsrate dünner Siliziumwhisker im Vergleich zu dickeren Whiskern zu erklären [10]. Je höher der Partialdruck des Halbleiter(-Precursors) in der Gasphase, desto höher die Wachstumsrate, und desto kleinere Whisker können wachsen.

Im Gegensatz hierzu wird beim Wachstum von Si-Nanodrähten bzw. Nanowiskern in der MBE ein anderer Zusammenhang festgestellt: Dünne Nanodrähte zeigen hier eine höhere Wachstumsrate. Erklärt wird diese Beobachtung mit einer schnellen Oberflächendiffusion der auf den ganzen Wafer auftreffenden Si-Atome des Molekularstrahls hin zum Legierungstropfen, so dass die Wachstumsrate nur durch den Einbau des Siliziums an der Flüssig-Fest Grenzfläche beschränkt ist [67].

### 3.1.2. Eigenschaften der entstehenden Whisker und Nanodrähte

Die Abmessungen der durch den VLS-Mechanismus entstehenden Whisker und Nanodrähte können sich über viele Größenordnungen erstrecken, von makroskopischen Siliziumwhiskern mit einem Durchmesser von etwa  $1/4$  mm [6] bis hin zu Siliziumnanodrähten mit einem Durchmesser von 3,5 nm [78]. Über ähnlich viele Größenordnungen kann sich die Länge der Whisker und Nanodrähte erstrecken. Das Aspektverhältnis erreicht dabei Werte bis über 1:1000.

Die kristallographische Wachstumsrichtung der Nanodrähte beträgt zumeist  $\langle 111 \rangle$ , bei Verwendung von CVD, CBE oder MBE ist ein epitaktisches Wachstum der Nanodrähte auf geeigneten Substraten möglich. Bei dünneren Drähten werden aber auch Wachstumsrichtungen von  $\langle 110 \rangle$  [79, 78] und  $\langle 112 \rangle$  [78] gefunden. Für die beobachteten Wachstumsrichtungen, insbesondere die Abweichung von der üblichen Wachstumsrichtung  $\langle 111 \rangle$  bei dünnen Nanodrähten, werden Oberflächenenergien und Linienspannung an der Kontaktfläche zwischen Legierungstropfen und Nanodraht verantwortlich gemacht [80].

Die mit dem VLS-Mechanismus hergestellten Nanodrähte sind häufig einkristallin. Trotzdem treten bei Silizium [81], insbesondere aber bei Nanodrähten aus III-V-Verbindungshalbleitern, Kristalldefekte auf, vor allem Stapelfehler und Zwillinge. Dies kann bei den III-V Nanodrähten zu einem Wechsel zwischen Wurtzit- und Zinkblende-Struktur führen [29].

Auffällige Variationen in der Morphologie der Whisker und Nanodrähte sind das Abknicken ("Kinking") und periodische Durchmesseränderungen während des Wachstums. Für das Abknicken werden laterale Temperaturgradienten [82] oder Kristalldefekte, wie Zwillingsgrenzen [81], verantwortlich gemacht. Nach dem Abknicken setzen die Nanodrähte ihr Wachstum zumeist in eine kristallographisch äquivalente Richtung (z.B. von  $[111]$  nach  $[\bar{1}11]$ ) fort. Die periodischen Durchmesseränderungen werden durch eine Instabilität des Wachstumsprozesses und einem dabei auftretenden Selbstoszillationsprozess hervorgerufen [11, 76] und sind ein charakteristisches Merkmal des VLS-Mechanismus.



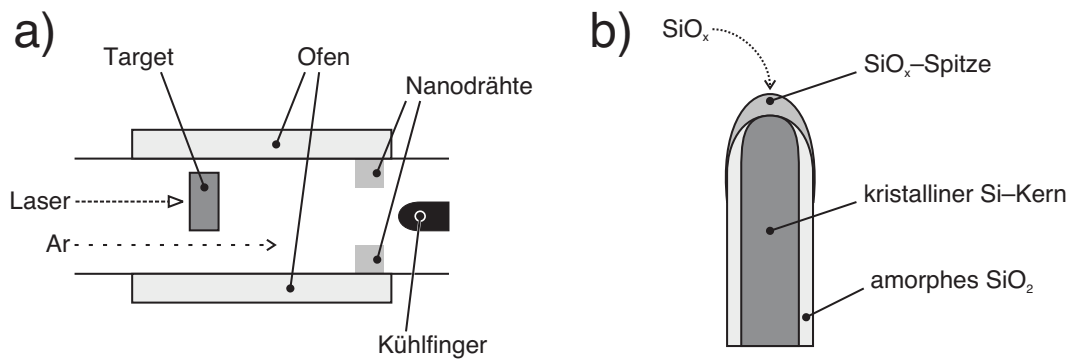


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Lee et al. zur Herstellung von Nanodrähten nach dem oxidgeförderten Wachstumsmechanismus [30] (a). Schematische Darstellung des oxidgeförderten Wachstumsmechanismus nach [83] (b).

### 3.2. Oxidgefördertes Wachstum

Im Gegensatz zum VLS-Mechanismus kommt das oxidgeförderte Wachstum (oxide-assisted growth) ohne die Anwesenheit einer metallischen Verunreinigung aus. Von Lee et al. wurde beim Nanodrahtwachstum mittels Verdampfen von Silizium/Metall-Targets durch Laserpulse festgestellt, dass auch geringe Mengen Nanodrähte entstanden, wenn ein reines Siliziumtarget verwendet wurde, das Target also überhaupt kein Metall enthielt. Wurde SiO<sub>2</sub> zum Target hinzugefügt, so führte dies zu einer stark gesteigerten Ausbeute an Nanodrähten mit einem Maximum der Ausbeute bei einer Mischung aus 50% Si und 50% SiO<sub>2</sub> [30]. Ursache für die gesteigerte Ausbeute ist die Bildung von gasförmigem SiO bei dieser Komproportionierung von Silizium und SiO<sub>2</sub>.

Aus diesen Beobachtungen wurde von Lee et al. das Verfahren des oxidgeförderten Wachstums entwickelt [30]. Siliziummonoxid oder eine Mischung aus Silizium und SiO<sub>2</sub> wird dabei in einem Argongasstrom thermisch oder durch Laserpulse verdampft. Bei einer Temperatur des Ofens von ca. 1200–1400 °C und Wachstumszeiten von mehreren Stunden entstehen kristalline Siliziumnanodrähte mit einer umgebenden Oxidschicht an den kälteren Stellen des Ofens (siehe Abbildung 3.2a). Das Wachstum der Nanodrähte soll dabei wie folgt vor sich gehen: Die Spitze des Nanodrahtes besteht aus abgelagertem SiO<sub>x</sub>, welches sich aufgrund der bei kleinen Partikeln verringerten Schmelztemperatur in einem quasi-flüssigen Zustand befinden soll. Vergleichbar zum VLS-Mechanismus soll diese flüssige Spitze einen bevorzugten Anlagerungspunkt für weiteres SiO<sub>x</sub> darstellen. Das zugeführte SiO<sub>x</sub> durchläuft eine Phasentrennung, das Silizium bildet den kristallinen Kern des Nanodrahtes, das SiO<sub>2</sub> die Hülle. Der Durchmesser der entstehenden Nanodrähte liegt im Bereich von 10–60 nm [83], ihre Länge kann viele Mikrometer betragen. Häufig sind Stapelfehler und Zwillingsgrenzen in den Nanodrähten zu beobachten.

Im Gegensatz zur bevorzugten Wachstumsrichtung  $\langle 111 \rangle$  des VLS-Mechanismus treten im Falle des oxidgeförderten Wachstums hauptsächlich  $\langle 112 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$  auf [84]. Von Tan et al. werden folgende Kriterien für die Ausbildung einer bestimmten

Wachstumsrichtung im Falle des oxidgeförderten Wachstums herangezogen [85]:

1. Eine Mindestanzahl von zwei Bindungen zu den nächsten Nachbarn.
2. Die Stabilisierung der {111}-Ebenen als Außenflächen der Nanodrähte durch Oxidation. Die Disproportionierung des SiO liefert dabei den nötigen Sauerstoff.
3. Kristallwachstum über durchlaufende Stufen auf {111}-Ebenen.
4. Stetige Erneuerung der {111}-Stufen durch Kristalldefekte mit einer geeigneten Komponente des Burgers-Vektors senkrecht zur Oberfläche (Anteil einer Schraubenversetzung).

Anwendung dieser Kriterien führt zur Bevorzugung der Wachstumsrichtungen  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$ . Im Gegensatz dazu sollten keine Nanodrähte mit Wachstumsrichtungen  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  zu beobachten sein. Wichtig für diese Theorie ist jedoch das Vorhandensein von geeigneten Versetzungen, dem Autor dieser Dissertation sind jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Nachweise solcher Versetzungen bekannt.

Neben den Unterschieden in Bezug auf die Wachstumsrichtung weisen die Nanodrähte nach dem oxidgeförderten Wachstumsmechanismus eine weitere Besonderheit auf. Die zwangsläufige Entstehung von SiO<sub>2</sub> bei der Disproportionierung des SiO führt zur Ausbildung einer dicken Oxidhülle, während VLS-Nanodrähte maximal von einer sogenannten natürlichen Oxidschicht umgeben sind (siehe z.B. [60]), die in kurzer Zeit bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und -Sauerstoff entsteht.

Tabelle 3.2.: Beispiele für mit dem oxidgeförderten Wachstumsmechanismus hergestellte Nanodrähte.

Halbleiter	Quellenmaterial	Verfahren	Referenz
Si	Si, SiO <sub>2</sub>	PLD	[30]
Si	Si, SiO <sub>2</sub>	Verdampfung	[30]
Ge	Ge, GeO <sub>2</sub>	PLD	[30]
Si	SiO	Verdampfung	[86]
GaN	GaN, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	[87]
GaAs	GaAs, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	[88]
GaP	GaP, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	[88]

# Kapitel 4.

## Herstellung und Charakterisierung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Nanodrähte wurden in einem individuell zusammengestellten Versuchsaufbau hergestellt. In diesem Kapitel sollen dieser Versuchsaufbau, sowie die bei der Herstellung der Nanodrähte zur Anwendung gekommenen experimentellen Verfahren und die jeweils verwendeten Ausgangsmaterialien beschrieben werden. Ausgehend von den Ergebnissen der durchgeführten Experimenten wurde im Laufe dieser Arbeit die Erweiterung des Versuchsaufbaus nötig. Weitere Verbesserungen sind denkbar, um in Zukunft optimierte Wachstumsbedingungen für die Nanodrähte zu erhalten.

### 4.1. Versuchsaufbau

#### 4.1.1. Beschreibung

In Abbildung 4.1 ist in schematischer Form der Versuchsaufbau dargestellt, welcher zur Herstellung der Siliziumnanodrähte zusammengestellt wurde. Er besteht aus drei Hauptkomponenten: eine über Massenflussregler kontrollierte Gaszufuhr, ein Quarzglasrohr in einem Dreizonen-Klapprohfen, sowie eine Gasabsaugung mittels eines Turbomolekularpumpstands und einer chemikalienfesten Membranpumpe. Die Komponenten der Gaszufuhr wurden über Edelstahlrohre und Swagelok-Rohrverschraubungen miteinander verbunden. Das Quarzglasrohr wurde über speziell angefertigte Glas-Metall-Flansche mit Vitondichtungen angeschlossen, die Komponenten der Gasabsaugung über Edelstahl-Kleinflanschbauteile mit Vitondichtungen.

Die bei den Versuchen zur Anwendung gekommenen Gase waren Stickstoff und Sauerstoff, die über Massenflussregler MKS1179 mit einem Maximalfluss von 100 sccm in das im Rohfen befindliche Quarzglasrohr eingeleitet wurden. Aus Sicherheitsgründen wurde am Gaseinlass ein Überdruckventil angebracht um ein Bersten des Glasrohres in jedem Fall auszuschließen.

Als Quarzglasrohre kamen 1200 mm lange HSQ300-Rohre mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Wandstärke von 2 mm der Firma Heraeus Quarzglas, sowie 1350 mm lange Ilmasil PN-Rohre der Firma Quarzschmelze Ilmenau zur Anwendung. Die mit je zwei Viton-Dichtringen versehenen Glas-Metall-Flansche an beiden Seiten des Quarzglasrohres wurden von je einem Ventilator gekühlt, um die maximale Einsatztemperatur der Viton-Dichtringe nicht zu überschreiten.

Das jeweilige Quarzglasrohr wurde in einen Klapprohfen der Firma Carbolite mit drei unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen eingelegt. Für jede der drei

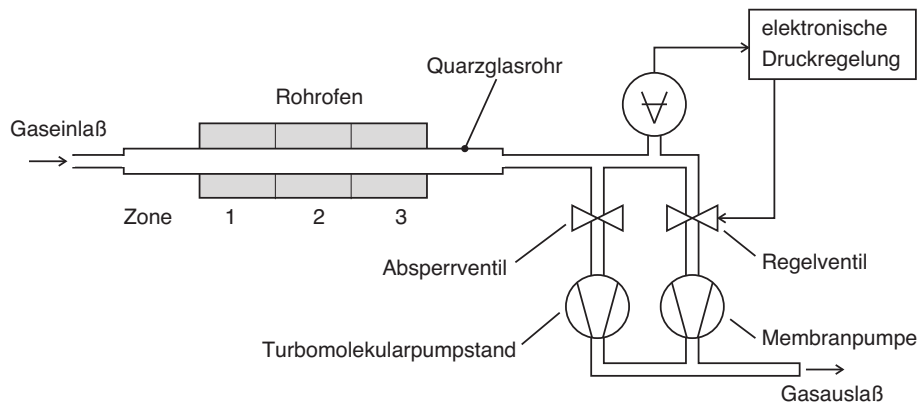


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus.

Heizzonen lassen sich Solltemperatur und Temperaturanstieg in  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  getrennt einstellen. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt nach Herstellerangaben  $1200^{\circ}\text{C}$ , allerdings ist die maximale Heizleistung im Vergleich zum Einzonenmodell reduziert. Daher kann die Maximaltemperatur unter realen Bedingungen nicht erreicht werden. Ebenso ist für Temperaturen oberhalb ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  kein größerer Temperaturanstieg als ca.  $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$  pro Minute zu erreichen. In Abschnitt 4.1.2 wird näher auf die thermischen Eigenschaften des Aufbaus eingegangen, wie z.B. die maximal erreichbaren Temperaturdifferenzen zwischen den Heizzonen und die Kalibrierung eines Temperaturgradienten innerhalb des Ofenrohres.

Zum Abpumpen des Versuchsaufbaus wurde ein Pumpstand TSH071E der Firma Pfeiffer Vacuum, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer Membranpumpe als Vorpumpe, eingesetzt. Zur Druckmessung im Bereich  $10^{-7}\text{--}1000$  mbar diente eine Druckmessröhre PKR251 der Firma Pfeiffer Vacuum, die intern Kaltkathode und Pirani kombiniert. Die niedrigsten erreichbaren Drücke bei Betrieb der Turbopumpe bewegten sich im Bereich von ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Um bei Betrieb des Ofens den Kontakt der Turbopumpe und der Druckmessröhre mit den Prozessgasen zu vermeiden, wurde zwischen Ofenrohr sowie Druckmessröhre und Pumpstand ein Absperrventil integriert. Das Absaugen der Prozessgase bei Betrieb des Ofens wurde durch eine chemiefeste Membranpumpe MPC601T der Firma Ilmvac realisiert. Eine gasartunabhängige und unempfindliche Kapazitätsdruckmessröhre CMR261 der Firma Pfeiffer Vacuum erlaubte die Druckmessung für das Ofenrohr. Da sich eine Druckregelung über ein Nadelventil zwischen Rohr und Membranpumpe als sehr unzuverlässig erwies, wurde zusätzlich ein Regelventil EVR116 und ein elektronisches Steuergerät RVC300 der Firma Pfeiffer Vacuum installiert und mit der Kapazitätsmessröhre gekoppelt. Dies erlaubte ein einfaches und reproduzierbares Einstellen eines gewünschten Soll-drucks. Zusammen mit den Massenflussreglern ergibt sich somit eine unabhängige Festlegung von Gasfluss und -druck.

Das Einbringen des Verdampfungsmaterials  $\text{SiO}$  und der eigentlichen Probe wurde auf zwei unterschiedliche Arten realisiert. In der einfacheren Variante wurde vor Versuchsbeginn das  $\text{SiO}$  bzw. die Probe auf einem Quarzglasschiffchen an der gewünschte Stelle im Glasrohr positioniert, das Rohr geschlossen und der Versuch ge-

startet. In der zweiten Variante kam ein Quarzglaslöffel zur Anwendung. Dieser bestand aus einem Quarzglasschiffchen, an welches ein Quarzglasrohr angeschmolzen war. Am Ende des Quarzglasrohres befand sich ein eingeschmolzenes Eisen- bzw. Stahlstück. Somit bestand die Möglichkeit, von außen mithilfe eines Magnets den Löffel mitsamt dem SiO erst nach Erreichen der Solltemperatur des Rohrofens vom ungeheizten Bereich des Quarzglasrohres außerhalb des Ofens in den geheizten Bereich zu verschieben, ohne die Gaszusammensetzung innerhalb des Ofens zu beeinflussen. Hiermit war es möglich, im Rahmen der thermischen Trägheit des Quarzglaslöffels die Verdampfungszeit des SiO zu definieren. Als Probenhalterung wurde in ein Quarzglasschiffchen bzw. einen zusätzlichen Quarzglaslöffel jeweils ein trapezförmiges Stück Siliziumwafer gelegt, um einen definierten Anströmwinkel des Substrats im Gasstrom zu erhalten.

### 4.1.2. Temperatureigenschaften

Der verwendete Klappofen erlaubte die Solltemperatur und die Heizrate für jede der drei Heizzonen separat einzustellen. Aus technischen Gründen musste dabei der Hersteller die Heizleistung des Ofens auf ca. 80% des Einzonenmodells reduzieren. Dies machte sich unter anderem darin bemerkbar, dass eine eingestellte Heizrate nicht über den gesamten Temperaturbereich gehalten werden kann. Eine maximale Heizrate von ca.  $2\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  oberhalb von etwa  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  erschwerte so die Nutzung von höheren Temperaturen. Dieser Nachteil konnte jedoch größtenteils durch die Verwendung der erwähnten Quarzglaslöffel ausgeglichen werden.

Aufgrund der unvermeidlichen Wärmeleitung innerhalb des Ofens war es darüberhinaus nicht möglich, im verwendeten Temperaturbereich von  $900\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  größere Temperaturdifferenzen als etwa  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen den einzelnen Heizzonen aufrecht zu erhalten. Um definierte und reproduzierbare Temperaturen innerhalb des Ofens zu erhalten wurde für die Experimente eine geringere Temperaturdifferenz gewählt, so dass auch die kälteste Zone noch vom Ofen geheizt wurde, also nicht durch Wärmeleitung von den anderen Zonen alleine. Für die getrennte Einstellung der Temperatur des Verdampfungsguts und der Probe wurde nun für verschiedene Temperatureinstellungen der Heizzonen mithilfe eines Thermoelements der Temperaturgradient im Probenbereich des Quarzglasrohres ausgemessen (siehe Abbildung 4.2). Eine Variation in der Probenposition erlaubte somit eine Variation der Proben-temperatur.

## 4.2. Verwendete Materialien

Als Substrate für das Wachstum der Nanodrähte dienten in fast allen Fällen mit Phosphor n-dotierte Siliziumwafer mit den Orientierungen (111) und (110) und einer Leitfähigkeit im Bereich von  $1\text{--}20\ \Omega\ \text{cm}$ . Bei der Verwendung von Wafern mit einem definierten Oberflächenoxid (Herstellung durch Trockenoxidation im Reinraum) kamen auch Wafer mit einer Orientierung von (100) zur Anwendung. Die Wafer wurden im Reinraum einer sogenannten RCA-Reinigungsprozedur unterworfen und mit Gold beschichtet (siehe Abschnitt 4.3). Die beschichteten Wafer wurden für

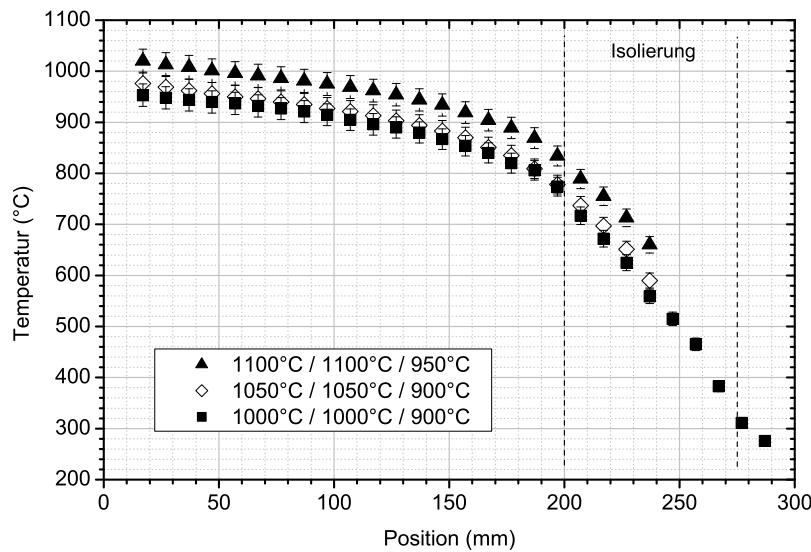


Abbildung 4.2.: Temperaturgradienten im Quarzglasrohr im Probenbereich des Rohrofens bei unterschiedlichen Temperatursollwerten für die linke, mittlere und rechte Heizzone.

die jeweiligen Experimente in Stücke der Größe 1 cm x 1 cm bis 2 cm x 2 cm gespalten. Einige wenige Proben entstanden auf p-dotierten Si(111)-Wafers, die thermisch mit Gold bedampft wurden. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte kein Unterschied zwischen dem Nanodrahtwachstum auf den beiden Waferarten festgestellt werden.

Das Siliziummonoxid lag in Form eines Granulats der Reinheit 99,99% mit Korngrößen von ca. 1 mm bis 5 mm vor. Lieferant des SiO war die Firma Chempur (Karlsruhe).

### 4.3. Herstellung von Metallinseln auf den Substraten

Um die für das Nanodrahtwachstum erforderlichen Metallinseln auf den Substraten zu erzeugen wurden verschiedene Ansätze verfolgt. So lassen sich z.B. durch thermisches Verdampfen, Sputtern, oder direkte Pulsed Laser Deposition dünne Filme des jeweiligen Metalls auf der Substratoberfläche aufbringen, die dann beim Erhitzen statistisch verteilt in Metallinseln aufbrechen. Im Gegensatz dazu gibt es Verfahren, mit denen sich direkt nanometergroße Metallinseln auf der Substratoberfläche herstellen lassen, z.B. bei der Verwendung von Goldkolloiden und der PLD im Inertgasstrom. Die dritte Variante stellen die Templateverfahren dar, bei denen die Substratoberfläche strukturiert und definiert mit Metallinseln versehen werden kann. In diese Kategorie fallen z.B. Methoden der Photo- oder Elektronenstrahlithographie, selbstorganisierte Monolagen von Mikrokugeln oder Blockcopolymeren. In

den folgenden Abschnitten sollen die im Verlauf dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Verfahren näher erläutert und die resultierenden Ergebnisse vorgestellt werden.

### 4.3.1. Thermisches Verdampfen und Sputtern

Als einfachste Methode zur Herstellung eines Goldfilmes diente das thermische Verdampfen. Hierzu wurden das Oberflächenoxid der Siliziumwafer bzw. Waferstücke durch 18,5%ige gepufferte Flusssäure entfernt und die Substrate sofort in eine Aufdampfanlage der Firma Edwards eingebaut. Die Probenkammer wurde evakuiert und das Gold thermisch aufgedampft, wobei die aufgedampfte Schichtdicke von ca. 8 nm mittels eines Schwingquarzes kontrolliert wurde.

Als Standardmethode zur Erzeugung der Metallfilme diente das DC-Sputtern von Gold in einer Sputteranlage "Discovery" der Firma Denton Vacuum. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass durch einen vorangehenden kurzen Argonplasma-Ätzschritt das Oberflächenoxid entfernt werden kann, um danach ohne Kontakt mit der (sauerstoffhaltigen) Umgebungsluft der Sputtervorgang zu beginnen. Somit ist ein direkter Kontakt des Metalls mit dem Siliziumwafer gewährleistet. Die Homogenität der gesputterten Schichten wurde durch eine Rotation des Wafers während des Sputtervorgangs gewährleistet. Als minimale Sputterzeit ergibt sich damit die Zeit für eine Rotation des Wafers, hier ca. 5 s. Die verwendete Sputterleistung betrug 200 W. Die Schichtdicke wurde durch Querschnittsproben im TEM bestimmt.

### 4.3.2. Goldkolloid-Nanokristalle als Wachstumskeime

Eine Alternative zur Beschichtung der Siliziumwafer mit Goldfilmen stellt die Verwendung sogenannter Goldkolloid-Nanokristalle dar. Diese sind in wässriger Lösung mit definierten Durchmessern von 2 bis 250 nm erhältlich. Die Durchmesserabweichung beträgt dabei etwa 10–20% des Durchmessers. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Goldkolloide der Firma British Biocell (Cardiff, Wales) in den Größen 10 nm, 20 nm und 50 nm verwendet. Als Substrate dienten oxidfreie Siliziumwafer der Orientierungen (111) und (110), sowie Siliziumwafer der Orientierung (100) mit Oxidschichten von 50 nm bis 200 nm.

**Beschichtung der oxidierten Siliziumwafer.** Um zu erreichen, dass die Goldkolloide gut auf der Substratoberfläche haften und um ein Zusammenlagern zu verhindern wurden die oxidierten Siliziumwafer mit dem Polymer Poly-L-Lysin beschichtet [79]. Die Kolloide mit ihrer von Citrat-Ionen herrührenden negativen Ladung haften auf dem Poly-L-Lysin mit seiner positiven Ladung [79]. Hierzu wurden die Waferstücke zuerst im Ultraschallbad in Aceton und Propanol gereinigt, dann kurz mit demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Substrate für fünf Minuten in die Poly-L-Lysin Lösung gelegt und staubgeschützt über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die so behandelten Waferstücke wurden daraufhin für etwa zehn Sekunden in die Goldkolloidlösung getaucht und gleichermaßen getrocknet. In Abbildung 4.3a ist die Oberfläche eines solchen Waferstücks dargestellt. Im

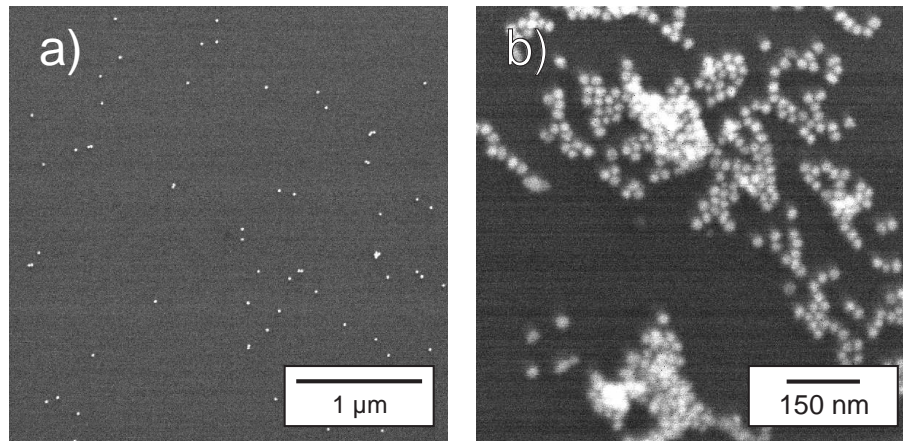


Abbildung 4.3.: Oxidierte Siliziumwafer mit 20 nm Goldkolloiden beschichtet; mit (a) und ohne (b) Verwendung von Poly-L-Lysin als Zwischenschicht.

Vergleich hierzu sind auf der Oberfläche eines Waferstücks ohne vorherige Poly-L-Lysin-Beschichtung insgesamt nur wenig Kolloide zu finden. Die wenigen vorhandenen Goldnanokristalle sind dabei meist wie in Abbildung 4.3b zusammengelagert. Um eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche mit Goldkolloiden zu erhalten ist daher die Verwendung von Poly-L-Lysin zwingend erforderlich.

**Beschichtung der oxidfreien Siliziumwafer.** Die Beschichtung der oxidfreien Siliziumwafer gestaltet sich im Vergleich zu den oxidierten Wafern deutlich schwieriger. Da die wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche nach der Oxidentfernung durch verdünnte Flusssäure hydrophoben Charakter hat, bleiben die wässrigen Poly-L-Lysin- und Goldkolloidlösungen nicht oder nur sehr schlecht auf der Oberfläche haften. Insgesamt ließen sich im Vergleich zu den oxidierten Wafern nur sehr schlechte Ergebnisse erzielen, so entstanden nur äußerst selten Bereiche von verteilten Goldkolloiden.

#### 4.4. Versuchsablauf

Im Folgenden soll der Ablauf eines typischen Experiments zur Herstellung der Nanodrähte beschrieben werden. Hierbei werden auch übliche Werte für die Einstellung der Versuchsparameter genannt. Falls jeweils nicht anders angegeben, wurden diese Werte für die Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Nanodrähte verwendet.

**Probeneinbau.** Der Ablauf eines typischen Experiments zur Herstellung von Nanodrähten beginnt mit dem Einbringen von etwa 0,5 g des SiO-Granulats in das Quarzglasrohr. Das SiO kann sich dabei entweder in einer einfachen Quarzglaschale befinden und wird dann in etwa in der Mitte der zweiten Heizzone platziert, oder es befindet sich im beschriebenen Quarzglaslöffel. In diesem Fall befindet sich



der Quarzglaslöffel zuerst am äußersten Ende des Rohres in Richtung des Gaseinlasses, das SiO befindet sich damit etwa 2 cm außerhalb der Isolierung des Rohrofens. Als nächstes wird die vorbereitete Probe auf den entsprechenden Probenhalter gelegt. Bei Verwendung eines weiteren Quarzglaslöffels als Probenhalter wird dieser wiederum außerhalb des Ofens positioniert, diesmal am Ende in Richtung des Gasauslasses, so dass sich die Probe außerhalb des Rohrofens befindet.

**Abpumpen.** Nachdem alle Flansche verschlossen sind wird das Ventil zum Turbopumpstand geöffnet und dieser eingeschaltet. Innerhalb weniger Minuten sinkt dabei der Druck auf etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar, nach ca. zwei Stunden hat der Druck einen Wert von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht, der sich danach auch bei längerem Pumpenbetrieb nur noch wenig ändert. Ist dieser Wert erreicht kann das Ventil wieder geschlossen werden und der Turbopumpstand abgeschaltet und belüftet werden.

**Einstellen des Drucks und des Gasflusses.** Nun wird am Steuergerät für das elektronische Regelventil der gewünschte Solldruck (gewöhnlich 25 mbar) eingestellt. Ebenso wird der Gasfluss für die benötigten Gase (50 sccm Stickstoff) festgelegt und die Ventile für den Gasfluss geöffnet. Der Aufbau wird mit Gas gefüllt bis der definierte Solldruck erreicht ist. Das Regelventil öffnet und schließt sich nun nach Bedarf um den Druck innerhalb des Systems konstant zu halten.

**Heizvorgang.** Zuerst werden Heizrate und Solltemperatur für die drei Heizzonen eingestellt. Üblicherweise wurden als Solltemperatur für die drei Heizzonen (1, 2, 3) die Werte (1) 1050 °C, (2) 1050 °C und (3) 900 °C und als Heizraten (1) 27 °C/min, (2) 25 °C/min und (3) 18 °C/min verwendet. Das Erreichen der Solltemperaturen dauerte hierbei ca. 1 Stunde.

**Nanodrahtwachstum.** Bei Verwendung der Quarzglaslöffel für SiO und/oder für die Probe werden nach Erreichen der Solltemperatur die Löffel mit einem Magnet in den geheizten Bereich des Ofens hineingeschoben. Nach Ablauf der Wachstumszeit von 5 min bis 1 h können diese dann wieder herausgezogen werden. Ein langsameres Abkühlen der Probe ohne Herausziehen des entsprechenden Probenlöffels kann allerdings vorteilhaft sein, um ein plötzliches Abkühlen und eine damit verbundene starke Unterkühlung der Si/Au-Legierung auf der Probe und somit ein mögliches zusätzliches Kristallwachstum zu verhindern.

**Abschluss des Versuchs.** Nach Ablauf der Wachstumszeit wird die Solltemperatur des Rohrofens auf 0 °C eingestellt und damit praktisch abgeschaltet. Die Abkühlrate entspricht dabei maximal der eingestellten Heizrate. Ein schnelleres Abkühlen wird durch Gegenheizen der Temperaturregelung verhindert. In der Praxis geht der Abkühlvorgang jedoch langsamer vor sich, so dass ein Gegenheizen üblicherweise nur anfänglich geschieht. Bei Erreichen einer Temperatur von etwa 400 °C kann der Ofen durch Heraufsetzen des Drucksollwertes auf 1050 mbar mit Inertgas gefüllt und danach abgeschaltet werden.

#### **4.4.1. Herstellung der TEM-Proben**

Zur TEM-Präparation der hergestellten Nanodrähte wurden die gewachsenen Nanodrähte mit einer Skalpellklinge vom Substrat entfernt. In Form von makroskopischen Klümpchen hängen die Nanodrähte dann an der Spitze der Skalpellklinge. Nun werden einige wenige Tropfen reinstes Methanol auf die Skalpellklinge gegeben und die Nanodrähte darin aufgelöst. Ein Gold- oder Kupfer-TEM-Netzchen mit einem aufgedampften Kohlefilm wird nun durch die Lösung der Nanodrähte gezogen und ist nach Verdampfen des Methanols für die TEM-Beobachtung bereit.

### **4.5. Methoden der Elektronenmikroskopie**

Zur Charakterisierung der Nanodrähte wurden im Verlauf dieser Arbeit verschiedene Verfahren der Elektronenmikroskopie angewendet, die in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst werden. Eine ausführliche Darstellung der Rasterelektronenmikroskopie findet sich in [89]; die konventionelle, Hochauflösungs- und analytische Transmissionselektronenmikroskopie ist in [90] umfassend dargestellt.

#### **4.5.1. Rasterelektronenmikroskopie**

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt, sich ohne spezielle Präparation rasch einen Überblick über die auf dem Substrat befindlichen Nanodrähte zu verschaffen. Bei dieser Technik wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe von einem dünnen Elektronenstrahl abgerastert. Die in der Oberfläche der Probe (bzw. dem Wechselwirkungsvolumen) angeregten Sekundärelektronen werden von einem Detektor registriert und auf einem Bildschirm dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit kam hierfür ein JEOL JSM-6300F Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung im Bereich von 5–8 kV zur Anwendung.

#### **4.5.2. Transmissionselektronenmikroskopie**

Zur Abbildung von Nanostrukturen kommt häufig ein Transmissionselektronenmikroskop zum Einsatz. Eine dünne, entsprechend präparierte Probe mit einer Dicke von unter ca. 100 nm wird von einem Elektronenstrahl durchstrahlt und über eine Elektronenoptik (z.B. Magnetlinsen) auf einen Sichtschirm oder eine CCD-Kamera abgebildet. Bei geeigneter Orientierung kann nun eine kristalline Probe den eintreffenden Elektronenstrahl beugen. Daher werden zur Bilderzeugung häufig entweder nur der ungebeugte Strahl ("Bright Field"), oder einer der vom Kristall gebeugten Strahlen ("Dark Field") verwendet. Die Abbildung des Beugungsmusters ("Selected Area Electron Diffraction", SAED) ist ebenfalls möglich und erlaubt die Strukturanalyse von Kristallen bis zu Abmessungen von wenigen zehn Nanometern. Aus den TEM-Negativen entnommene Abmessungen wurden anhand einer Kalibrierungstabelle des Mikroskops korrigiert und mit einem Wert für Meßfehler und Vergrößerungsfehler versehen. Für diese Arbeit kam ein JEOL JEM-1010 Transmissionselektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV zur Anwendung.

### 4.5.3. Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Analyse der Kristallstruktur auf der atomaren Ebene kann die Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie verwendet werden. Das hier entstehende Bild stellt ein Interferenzmuster der an den Atomen gestreuten Elektronenstrahlen dar (obgleich der Eindruck entsteht, man könnte einzelne Atome "sehen"). Zur Abbildung der Nanodrähte wurde ein JEOL JEM-4010 Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV verwendet.

### 4.5.4. Analytische Elektronenmikroskopie

Die analytische Elektronenmikroskopie stellt ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung von Stoffen auf der Nanometerskala dar [90]. Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDXS), sowie die Elektronen-Energieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) zusammen mit der Analyse der kantennahen Feinstruktur (Energy-Loss Near-Edge Structure, ELNES) eingesetzt. Die Untersuchungen wurden an einem Philips CM20 FEG Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt, das mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet war und bei 200 kV betrieben wurde.

**Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDXS** Bei der EDXS wird die zu untersuchende Probe von einem feinen Elektronenstrahl punktwisewe durchstrahlt. Die Elektronen können nun einen Teil ihrer Energie an ein Probenatom abgeben. Aufgrund der hohen Elektronenenergie werden auch Elektronen auf den inneren Schalen angeregt bzw. ionisiert und damit aus der Schale entfernt. Das entstandene Loch wird von Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen aufgefüllt, dabei wird die Energiedifferenz in Form von Röntgenquanten frei, der bekannten charakteristischen Röntgenstrahlung. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Röntgenbremsstrahlung erlauben die Spektrallinien der charakteristischen Röntgenstrahlung die Identifizierung des Atoms, von dem sie ausgestrahlt wurden. Im TEM kann diese Röntgenstrahlung mit einem geeigneten Detektor nachgewiesen und mit dem Ort der Anregung durch den Elektronenstrahl verknüpft werden. Durch Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl ist es dadurch z.B. möglich, eine Abbildung der Elementverteilung in der Probe herzustellen. Einschränkungen dieses Verfahrens liegen in der Möglichkeit von Mehrfachstreuprozessen und Röntgenfluoreszenz, welche zur Emission von Röntgenquanten aus Bereichen führt, die nicht vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden. Darüberhinaus nimmt die Nachweisgenauigkeit mit abnehmender Ordnungszahl ab, so dass EDXS hauptsächlich für den Nachweis schwererer Elemente geeignet ist. Prinzipiell lassen sich mit diesem Verfahren auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der untersuchten Materialien erhalten. Problembehaftet ist dabei jedoch der quantitative Nachweis von Sauerstoff.

**Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS** Während bei EDXS die emittierte Röntgenstrahlung zur Identifikation von Atomen dient, wird bei der EELS der Energieverlust der Elektronen nach dem Durchstrahlen der Probe gemessen. Neben dem

Abbremsen der Elektronen in der Nähe von Atomkernen und eines daraus resultierenden kontinuierlichen Energieverlusts (analog zur Bremsstrahlung) können die Elektronen Phononen, Plasmonen, und die Elektronenhülle des Atoms anregen und dadurch Energie verlieren. Dieser Energieverlust kann mit Hilfe eines Spektrometers anstelle der Photoplatte im TEM gemessen und zur Identifikation von Elementen verwendet werden. Für die Mikroanalyse wird meist der Energieverlust durch die Anregung kernnaher Elektronen herangezogen, der in einer Größenordnung von  $10^2 \dots 10^4$  eV liegt.

**Energy-Loss Near Edge Structure, ELNES** Die kantennahe Feinstruktur der EELS, ELNES, erlaubt es, die direkte chemische "Umgebung" der Atome zu untersuchen. Ein Kernelektron kann in einen unbesetzten Zustand des Atoms angeregt werden, in Halbleitern etwa in Zustände oberhalb der Fermienergie im Leitungsband, bei Molekülen in ein LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbit). Da die Dichte  $\rho(E)$  der unbesetzten Zustände stark von der Umgebung des angeregten Atoms abhängt, lässt sich mithilfe der ELNES ein "Fingerabdruck" dieser Umgebung anfertigen. Ein Vergleich mit Referenzspektren oder quantenchemischen Berechnungen erlaubt damit in vielen Fällen die Identifikation der Bindungsverhältnisse des angeregten Atoms.

# Kapitel 5.

## Struktur der Nanodrähte

Bei der Herstellung der Nanodrähte nach dem beschriebenen Verfahren entstehen mehrere unterschiedliche Arten von Nanostrukturen:

- Silizium/Siliziumdioxid-Nanodrähte,
- Silizium/Siliziumdioxid-Nanodrähte mit Durchmesseroszillationen,
- Siliziumdioxid-Nanodrähte mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln, sowie
- Ketten von amorphen  $\text{SiO}_x$ -Kügelchen.

In diesem Kapitel soll die Struktur der Silizium/Siliziumdioxid-Nanodrähte vorgestellt werden. Struktur und Entstehungsmechanismus der Nanodrähte mit Durchmesseroszillation werden in Kapitel 7, die der Nanodrähte mit eingebetteten Goldnanopartikeln in Kapitel 9 beschrieben. Die Ketten der amorphen  $\text{SiO}_x$ -Kügelchen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

### 5.1. Kern-Hülle-Struktur der Nanodrähte

#### 5.1.1. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Nanodrahtkerns

In Abbildung 5.1a ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche eines Siliziumsubstrats mit Nanodrähten dargestellt. Bei Standardbedingungen und nach einer Wachstumszeit von 45 min bis 1 Stunde ist diese von Nanodrähten mit vielen Mikrometern Länge bedeckt. Während diese Aufnahmen keinen Hinweis auf die eigentliche Struktur der Nanodrähte geben, erkennt man anhand der TEM-Aufnahmen 5.1b, dass die Nanodrähte aus einem Kern und einer Hülle bestehen, die sich im Beugungscontrast unterscheiden.

Die kristalline Struktur des Nanodrahtkerns lässt sich mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen nachweisen. In Abbildung 5.1c ist eine solche Aufnahme des Nanodrahtes aus Abbildung 5.1b dargestellt. Die regelmäßige Anordnung der Beugungsreflexe zeigt deutlich die einkristalline Struktur des Nanodrahtes. Die einzelnen Reflexe lassen sich den kristallographischen Orientierungen zuordnen, entweder durch Anwendung von Strukturbeziehungen und Berechnungen (siehe z.B. Fultz und Howe [90]), oder, wenn das zu untersuchende Material bekannt ist, anhand von Referenzwerken mit graphischen Darstellungen der Beugungsmuster (z.B.

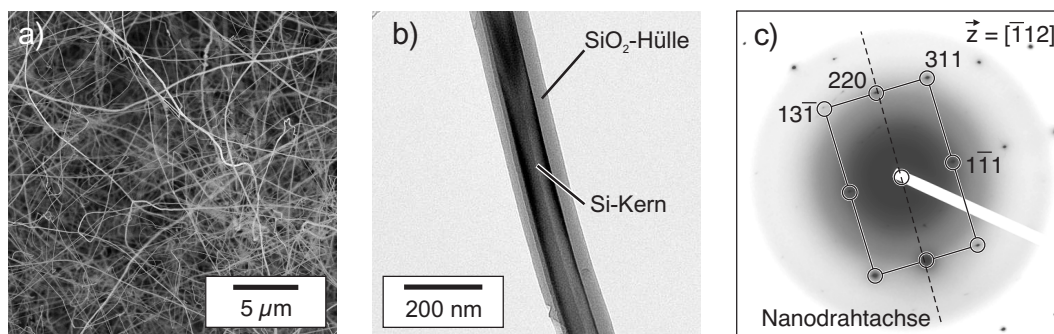


Abbildung 5.1.: REM-Aufnahme der Nanodrähte auf dem Substrat (a). TEM-Aufnahme eines Nanodrahts mit deutlich zu erkennender Kern-Hülle-Struktur (b) sowie zugehörige Elektronenbeugungsaufnahme (c) mit Durchstrahlungsrichtung  $[\bar{1}12]$  und Lage der Nanodrahtachse (gestrichelte Linie).

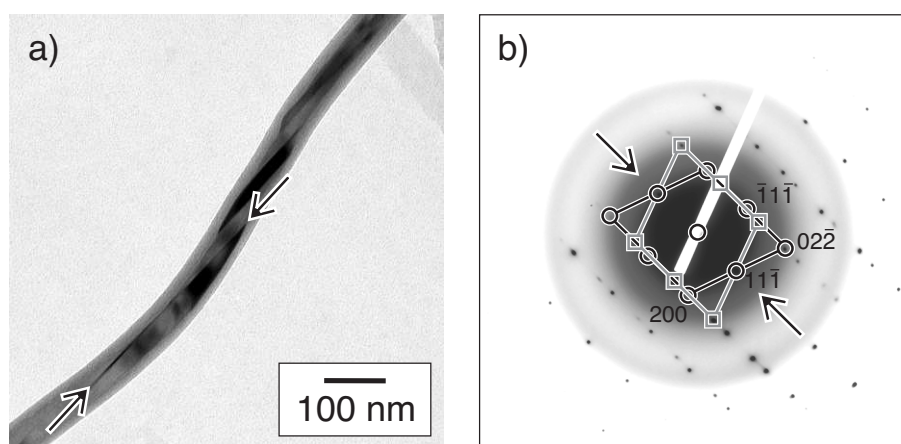


Abbildung 5.2.: TEM-Aufnahme eines Nanodrahts mit Zwillingsbildung (a) sowie zugehörige Elektronenbeugungsaufnahme (b). Die Pfeile markieren die  $\{111\}$ -Zwillings Ebene.

Eddison [91]). Trotz der weitgehend einkristallinen Struktur des Siliziumkerns treten jedoch auch Defekte wie Stapelfehler oder Zwillinge auf (Abbildung 5.2).

Eine direkte Abbildung der kristallinen Struktur des Nanodraht-Siliziumkerns erlaubt die Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM). Eine solche Aufnahme ist in Abbildung 5.3a dargestellt. Die Fouriertransformation eines Ausschnitts des Kerns (Abbildung 5.3b) erlaubt ähnlich dem Beugungsbild eine Identifikation der kristallographischen Orientierungen sowie der Wachstumsrichtungen des Nanodrahts. Diese wurde hier zu  $[110]$  bestimmt. Wie in Abbildung 5.1 lässt sich auch hier die den Siliziumkern umgebende Hülle aus amorphem Material erkennen.

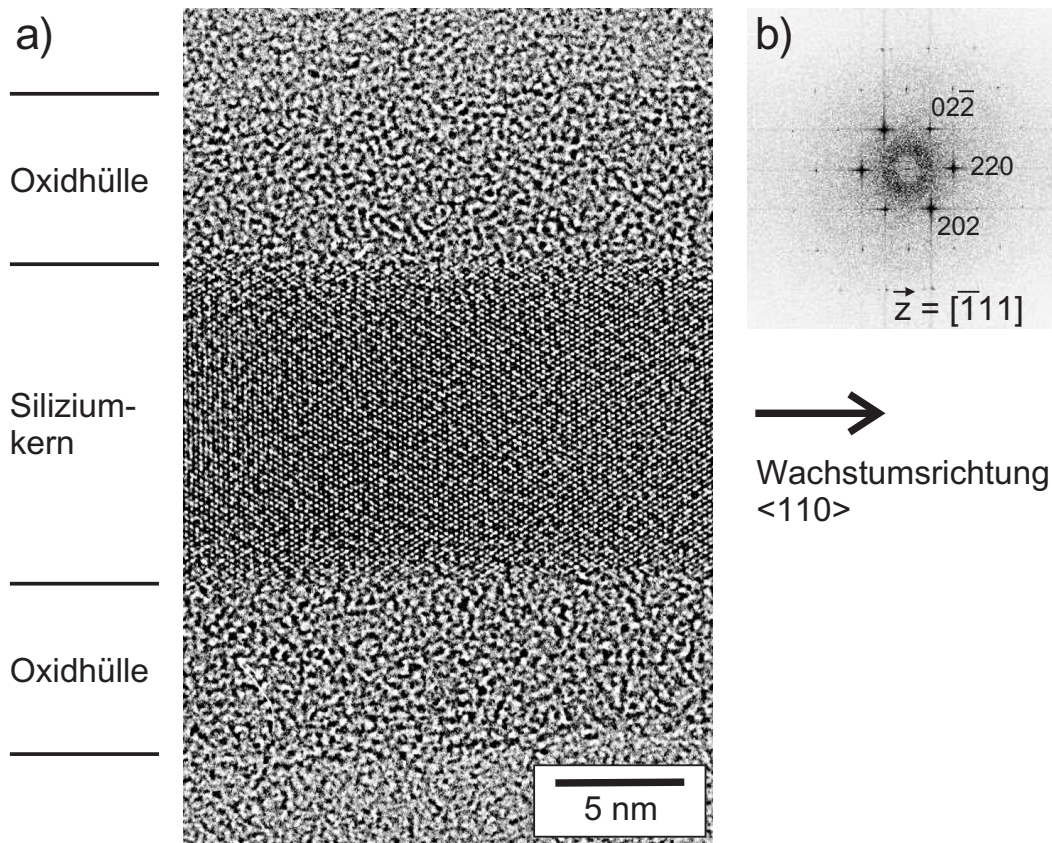


Abbildung 5.3.: HRTEM-Aufnahme eines Nanodrahtes (a) und FFT des Nanodrahtkerns (b). Der amorphe Hintergrund rührt vom Kohlefilm des TEM-Netzchens her.

### 5.1.2. Chemische Zusammensetzung der Nanodraht-Oxidhülle

Während die Struktur des Nanodrahtkerns anhand der Elektronenbeugung und Hochauflösungsaufnahmen recht einfach bestimmt werden kann, sind für die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der amorphen Nanodraht-Hülle Methoden der analytischen Elektronenmikroskopie notwendig.

Eine Bestätigung der Kern-Hülle-Struktur der Nanodrähte erhält man aus STEM-EDXS. Für das Diagramm in Abbildung 5.4 wurden die Intensitäten der EDXS-Signale für Silizium und Sauerstoff an 24 Messpunkten quer zur Nanodrahtachse aufgezeichnet. Wie erwartet steigt der Siliziumgehalt mit der Dicke des senkrecht durchstrahlten Siliziumkerns zur Mitte hin an. Gleichzeitig zeigen die Daten für das Sauerstoffsignal einen Rückgang etwa in der Mitte des Nanodrahts. Dies lässt sich durch die Kern-Hülle-Struktur des Nanodrahts verstehen (siehe auch Abbildung 5.8). Da der gesamte Sauerstoff in Form von  $\text{SiO}_x$  in der Hülle des Nanodrahtes vorliegt, bildet das Sauerstoffsignal die vom Elektronenstrahl senkrecht durchstrahlte Dicke der Oxidhülle ab. Diese (nicht zu verwechseln mit der radialen Dicke der Oxidhülle) ist direkt vor Beginn des Siliziumkerns maximal und verringert sich direkt über dem Siliziumkern.



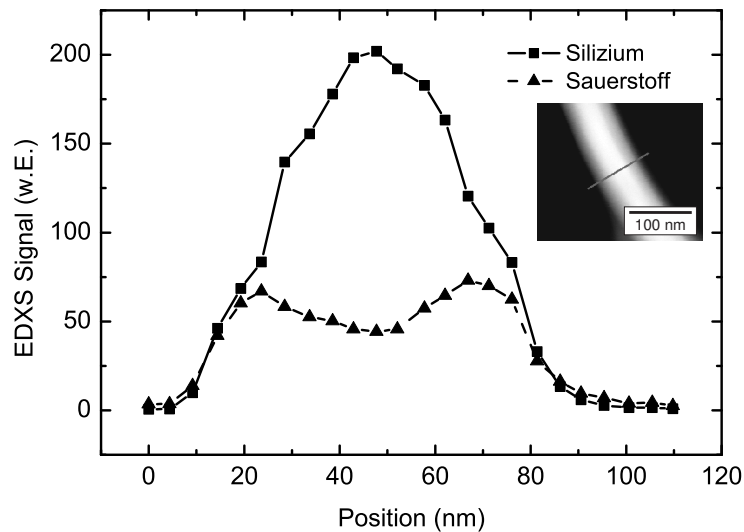


Abbildung 5.4.: Intensitäten der STEM-EDXS Silizium- und Sauerstoff-Signale quer über einen Nanodraht. Der Ausschnitt zeigt eine Dunkelfeld-STEM-Aufnahme mit der Strecke, entlang derer gemessen wurde.

Während EDXS Informationen über die Elementverteilung liefert, erhält man mit der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS), insbesondere aus der kantennahen Feinstruktur (ELNES), Informationen über die Verteilung von Elementen *und* Verbindungen. Abbildung 5.5a zeigt die quantitative Auswertung eines EELS-Linienscans, der quer über den Nanodraht gemessen wurde. Für die ersten Messpunkte (dunkelgrauer Bereich) ergibt sich ein Silizium-Sauerstoff-Verhältnis unter 2,0. Ähnlich den Ergebnissen der EDXS-Messungen rührt dies von einer gleichzeitigen Durchstrahlung der Oxidhülle und des Siliziumkerns her. Für den Bereich der Oxidhülle (hellgrau) ergibt sich eine Zusammensetzung der Hülle nahe bei  $\text{SiO}_2$ . Die äußeren, dünnen Bereiche der Oxidhülle zeigen wieder einen Abfall des Silizium-Sauerstoff-Verhältnisses. Bei genauer Betrachtung des Nanodrahtes nach Durchführung der Messung erkennt man, dass am äußersten Rand der Hülle an der durchstrahlten Stelle ein kleines Stück fehlt. Hier wurde ein Teil der Oxidhülle durch den Elektronenstrahl zersetzt bzw. reduziert so dass eine Anreicherung von Silizium stattfand [92]. Der deutliche Peak am Übergang zwischen Siliziumkern und Oxidhülle lässt sich vermutlich auf einen Grenzflächeneffekt zurückführen; auf diesen Effekt soll hier aber nicht näher eingegangen werden.

Die Feinstruktur der EELS-Absorptionskanten (ELNES) bestätigt die bisherigen Ergebnisse. Anhand von Abbildung 5.6 erkennt man, dass sich die ELNES eines Siliziumoxids aus den Teilspektren der verschiedenen Si-O Tetraeder zusammensetzen lässt<sup>1</sup>. Ein reines Silizium, bestehend nur aus Si-Si<sub>4</sub> Tetraedern, würde demnach nur einen Peak bei einem Energieverlust von ca. 101 eV besitzen, ein reines  $\text{SiO}_2$  auf-

<sup>1</sup>Die unterschiedlichen Energieskalen von Abbildung 5.6 und 5.5 rühren von den unterschiedlichen untersuchten Si Absorptionskanten her. Es besteht aber kein qualitativer Unterschied zwischen beiden daraus abgeleiteten Aussagen.



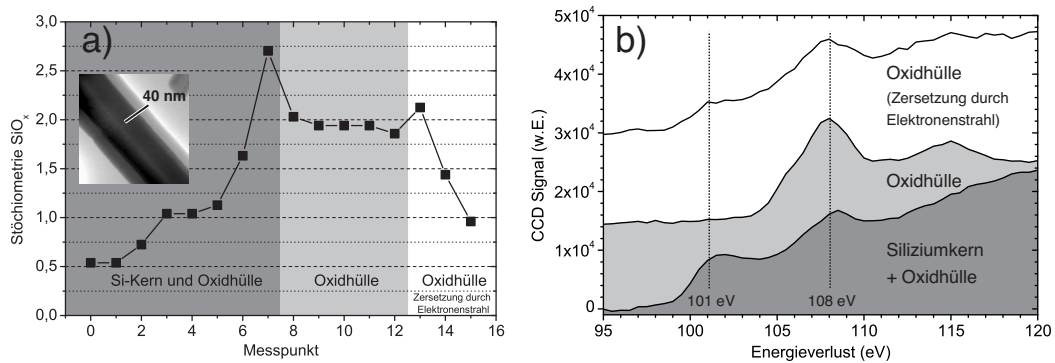


Abbildung 5.5.: Quantitative Auswertung der EELS-Spektren über einen Nanodraht (a), sowie gemessene EELS-Spektren der Si-L<sub>23</sub> Absorptionskante im Bereich der Nanodrahtkappe (b).

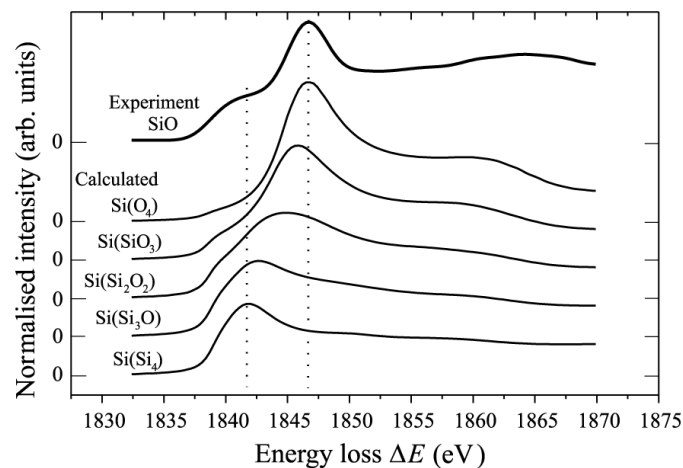


Abbildung 5.6.: Experimentelles EELS-Spektrum der Si-K Kante von SiO, sowie theoretische XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) Spektren der Si-K Kante für verschiedene Si-O Tetraeder (Nahe der Absorptionskante und bei kleinen Streuwinkeln gelten die Dipolauswahlregeln  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta s = 0$  für elektronische Übergänge. Unter diesen Bedingungen sind XANES-Spektren zu EELS-Spektren äquivalent [46]). Abbildung entnommen aus [46].

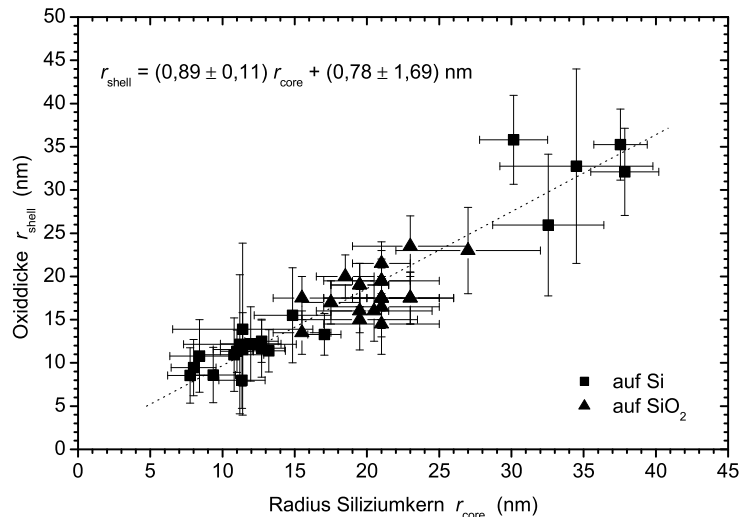


Abbildung 5.7.: Durchmesserverteilung von auf Silizium und  $\text{SiO}_2$  gewachsenen Nanodrähten und Ausgleichsgerade durch die Datenpunkte der auf Si hergestellten Nanodrähte.

grund seiner  $\text{Si-O}_4$  Tetraeder einen ersten Peak bei ca. 108 eV. Für das dunkelgrau unterlegte Spektrum des Siliziumkerns und der Oxidhülle in Abbildung 5.5b sind wie erwartet beide Peaks sichtbar. Das Spektrum des äußeren Randes der Oxidhülle weist aufgrund der erwähnten Zersetzung der Oxidhülle ebenfalls beide Peaks auf. Das hellgrau unterlegte Spektrum der Oxidhülle besitzt im Gegensatz dazu nur den ersten Peak bei 108 eV, es besteht daher nur aus  $\text{Si-O}_4$  Tetraedern und ist somit ein reines  $\text{SiO}_2$ . Weiterhin kann ein Siliziumnitrid ausgeschlossen werden, da bei einem Energieverlust von 401 eV (Stickstoff-K Kante) kein charakteristischer Peak nachgewiesen werden konnte.

### 5.1.3. Nachweis der Entstehung durch SiO-Disproportionierung

Trägt man die Dicke der Oxidhülle über dem Kernradius auf, so fällt auf, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen beiden Werten vorliegt (Abbildung 5.7). Die Dicke der Oxidhülle und die des Siliziumkerns sind somit direkt miteinander verknüpft. Im Gegensatz hierzu weist ein natürliches Oxid, welches durch Oxidation einer Siliziumoberfläche z.B. in Umgebungsluft entsteht, eine konstante Dicke von ca. 1–3 nm auf [93, 60].

Die beobachtete lineare Abhängigkeit zwischen der Dicke des Siliziumkerns und der Oxidhülle lässt sich damit erklären, dass bei der Disproportionierung des SiO ebenso viele Mol Si wie  $\text{SiO}_2$  entstehen. Um den Proportionalitätsfaktor zwischen Kern- und Hüllendurchmesser zu bestimmen, wird eine Ausgleichsgerade durch die Messwerte gelegt. Der y-Achsenabschnitts gibt an, ob eine zusätzliche Oxidation von Silizium z.B. durch Restsauerstoff im Ofen stattgefunden hat. Die Steigung der Ausgleichsgerade erlaubt die Dichte der Oxidhülle zu bestimmen, da die chemische Zusammensetzung der Oxidhülle in Abschnitt 5.1.2 zu reinem  $\text{SiO}_2$  bestimmt

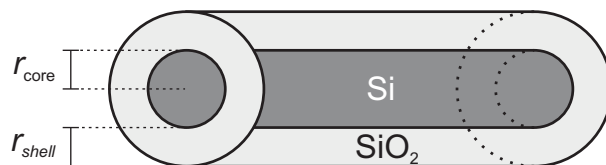


Abbildung 5.8.: Schematische Darstellung eines Nanodrahtes.

wurde.

Für den y-Achsenabschnitt ergibt sich ein Wert von  $(0,78 \pm 1,69)$  nm, eine zusätzliche thermische Oxidation des Siliziumkerns kann daher anhand dieses Ergebnisses als unwesentlich betrachtet werden. Die Dichte des  $\text{SiO}_2$  der Oxidhülle erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgeraden von  $(0,89 \pm 0,11)$ : Da bei der Disproportionierung von  $\text{SiO}$  gleichviele Mol Silizium und Siliziumdioxid entstehen, muss – bei angenommener konstanter Dichte – das Verhältnis der Volumina  $V_{\text{shell}}$  zu  $V_{\text{core}}$  konstant sein. Diese beiden Volumina lassen sich anhand Abbildung 5.8 berechnen:

$$\begin{aligned} V_{\text{core}} &= l\pi r_{\text{core}}^2 \\ V_{\text{shell}} &= l\pi (2r_{\text{core}}r_{\text{shell}} + r_{\text{shell}}^2) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Das Verhältnis der spezifischen Volumina von Silizium und  $\text{SiO}_2$

$$\begin{aligned} v_{\text{Si}} &= \frac{m_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} \\ v_{\text{SiO}_2} &= \frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

muss nun dem Verhältnis der beobachteten Volumina entsprechen:

$$\begin{aligned} \frac{v_{\text{SiO}_2}}{v_{\text{Si}}} &= \frac{V_{\text{shell}}}{V_{\text{core}}} \\ \frac{m_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{SiO}_2} m_{\text{Si}}} &= \frac{l\pi (2r_{\text{core}}r_{\text{shell}} + r_{\text{shell}}^2)}{l\pi r_{\text{core}}^2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die freie Variable ist hierbei die Dichte  $\rho_{\text{SiO}_2}$  des  $\text{SiO}_2$ . Die entstehende Gleichung lässt sich nach  $\rho_{\text{SiO}_2}$  auflösen:

$$\rho_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Si}}} \frac{r_{\text{core}}^2}{2r_{\text{core}}r_{\text{shell}} + r_{\text{shell}}^2} \rho_{\text{Si}} \quad (5.4)$$

Unter Verwendung der Steigung  $w$  der Ausgleichsgeraden aus Diagramm 5.7 lässt sich mit  $r_{\text{shell}} = w \cdot r_{\text{core}}$  die Dichte des Siliziumdioxids bestimmen:

$$\rho_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Si}}} \frac{1}{2w + w^2} \rho_{\text{Si}} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\text{SiO}_2} &= \left| \frac{\partial\rho_{\text{SiO}_2}}{\partial w} \right| \cdot \Delta w \\ &= \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Si}}} \rho_{\text{SiO}_2} \frac{2 + 2w}{(2w + w^2)^2} \Delta w \end{aligned} \quad (5.6)$$

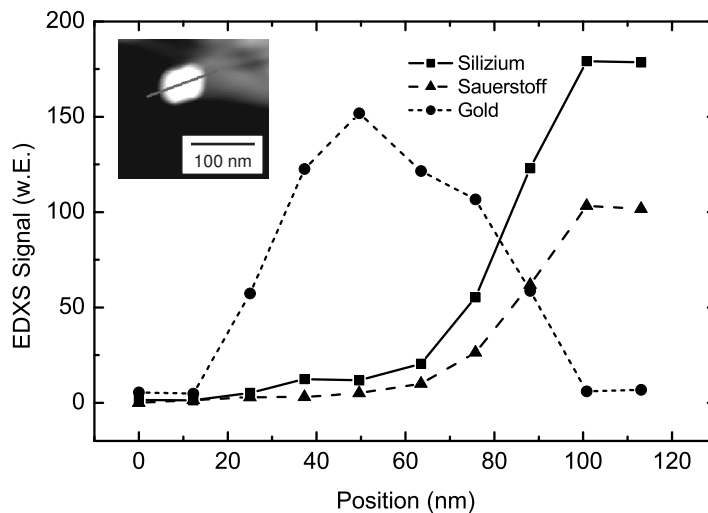


Abbildung 5.9.: Intensitäten der STEM-EDXS Silizium-, Sauerstoff- und Gold-Signale längs über die Spitze eines Nanodrahtes; die Linien dienen zur Führung des Auges. Der Ausschnitt zeigt eine Dunkelfeld-STEM-Aufnahme der Nanodraht-Spitze mit der Strecke entlang derer gemessen wurde.

Für eine Steigung von  $w = (0,89 \pm 0,11)$  ergibt sich damit eine Dichte von  $\rho_{\text{SiO}_2} = (1,94 \pm 0,31) \text{ g/cm}^3$ .

Im Vergleich mit den meisten anderen Siliziumdioxidmodifikationen (siehe Tabelle 2.1) ist die Dichte der Nanodrahtoxidhülle von  $\rho_{\text{SiO}_2} = (1,94 \pm 0,31) \text{ g/cm}^3$  recht gering. Es zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen der Dichte der Nanodrahtoxidhülle und dem Fasrigen  $\text{SiO}_2$ , das eine Dichte von  $1,97 \text{ g/cm}^3$  aufweist. Hinzu kommt, dass das Fasrige  $\text{SiO}_2$  bei der Oxidation von Siliziummonoxid entdeckt wurde und daher prinzipiell als Kandidat für die Oxidhülle in Frage kommt.

Folgende Annahme für Entstehung und Zusammensetzung der Oxidhülle scheint jedoch am plausibelsten: In einem ersten Schritt entstehen aus der Disproportionierung und Phasentrennung von Siliziummonoxidclustern kleine Cluster von  $\text{SiO}_2$ , welche sich dann in einem zweiten Schritt in Form der Oxidhülle um den Siliziumkern des Nanodrahtes anlagern und untereinander nur locker gebunden sind. In Kapitel 6 wird dies im Zusammenhang mit dem gesamten Entstehungsmechanismus der Nanodrähte diskutiert.

## 5.2. Analyse der Goldspitze

### 5.2.1. Analyse der Goldspitze mittels EDXS

Ein wesentliches und notwendiges Merkmal des VLS-Mechanismus ist die Existenz eines Metalltropfens an der Spitze eines jeden Nanodrahtes. Der Nachweis dieses Metalltropfens ist daher unabdingbar für die Klärung des Wachstumsmechanismus.

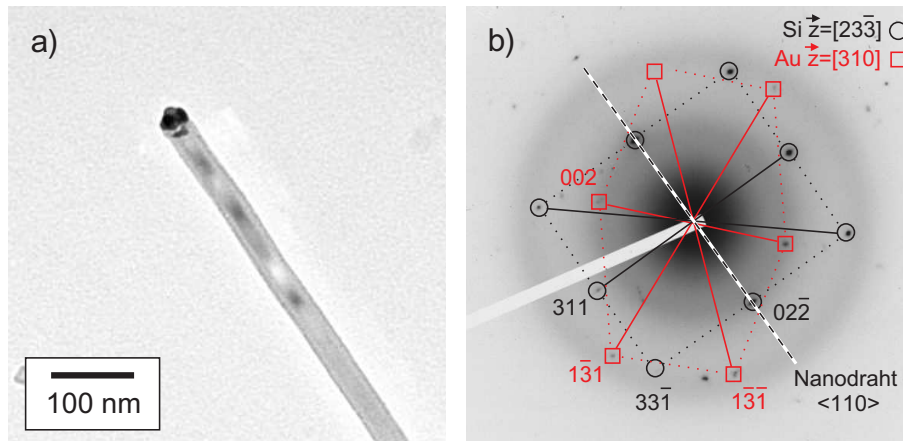


Abbildung 5.10.: TEM-Aufnahme der Spitze eines Nanodrahtes (a) und zugehörige Elektronenbeugungsaufnahme (b) mit den zu Silizium und Gold gehörenden Reflexen.

Die Existenz der Goldspitze wurde zuerst durch EDXS nachgewiesen. In Abbildung 5.9 ist dargestellt, wie sich die Intensitäten der Elemente Silizium, Sauerstoff und Gold beim Überfahren der Goldspitze eines Nanodrahtes verändern. Man erkennt, dass zuerst das Goldsignal stark ansteigt und danach ebenso stark wieder abfällt. Während des Abfalls des Goldsignals steigen jedoch Silizium- und Sauerstoffsignal an. Dies entspricht dem Ende der Goldspitze und dem Beginn des eigentlichen Nanodrahtes.

### 5.2.2. Analyse der Goldspitze mittels Elektronenbeugung

Die Goldspitzen der Nanodrähte lassen sich unter günstigen Umständen im TEM auch durch Elektronenbeugung nachweisen. Hierzu muss ein möglichst großer Teil der mitunter polykristallinen Goldspitze so zum Elektronenstrahl orientiert sein, dass ein deutlich sichtbares Beugungsbild entstehen kann. In Abbildung 5.10 ist eine solche TEM-Aufnahme mit zugehörigem Beugungsbild dargestellt.

Das Beugungsbild zeigt deutlich die Überlagerung der Beugungen von Silizium und Gold. Für das Silizium wurde eine Durchstrahlungsrichtung von  $[223]$ , für das Gold von  $[310]$  bestimmt. Die Achse des Nanodrahtes liegt in einer  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

### 5.2.3. Analyse der Goldspitze mittels Hochauflösungs-TEM

Für eine weitergehende Untersuchung der Goldspitze des Nanodrahtes wurden Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 5.11 zeigt eine solche Aufnahme. Sowohl die Goldspitze (Ausschnitt 5.11a) als auch der kristalline Siliziumkern des Nanodrahtes (Ausschnitt 5.11b) sind dabei deutlich zu erkennen. Da sich der Nanodraht aufgrund der Präparation auf einem durchgehenden amorphen Kohlefilm befindet, lässt sich jedoch die amorphe Oxidhülle des Nanodrahtes nicht beobachten. Man erkennt, dass die  $\langle 110 \rangle$ -Netzebenen des Siliziumkerns senkrecht



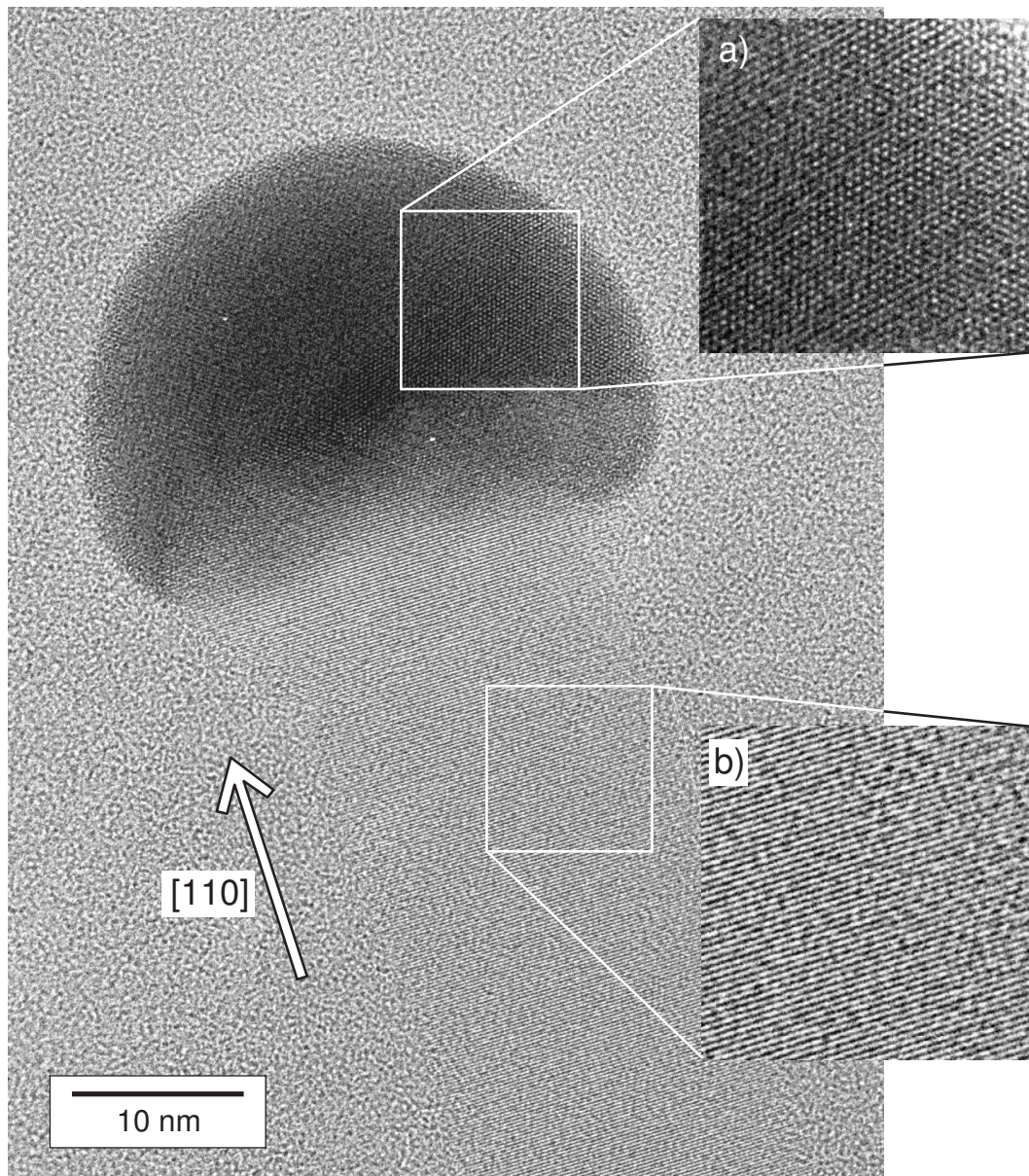


Abbildung 5.11.: HRTEM-Aufnahme der Spitze eines Nanodrahtes mit Wachstumsrichtung  $\langle 110 \rangle$ . Die Ausschnitte zeigen eine Vergrößerung der Goldspitze (a), sowie des Siliziumkerns (b). Der amorphe Hintergrund rührt vom Kohlefilm des TEM-Netzchens her.

zur Wachstumsrichtung liegen. Der Abstand der Netzebenen ermöglicht somit, die kristallographische Wachstumsrichtung des Nanodrahtes bestimmen.

Zur Bestimmung der Wachstumsrichtung wurde der Abstand zwischen 10 Netzebenen gemessen und der sich ergebende Wert durch 10 geteilt. Anhand der Mikroskopvergrößerung kann der ungefähre Netzebenenabstand in Nanometern bestimmt werden. Im Falle von Abbildung 5.11 ergibt sich ein Wert von

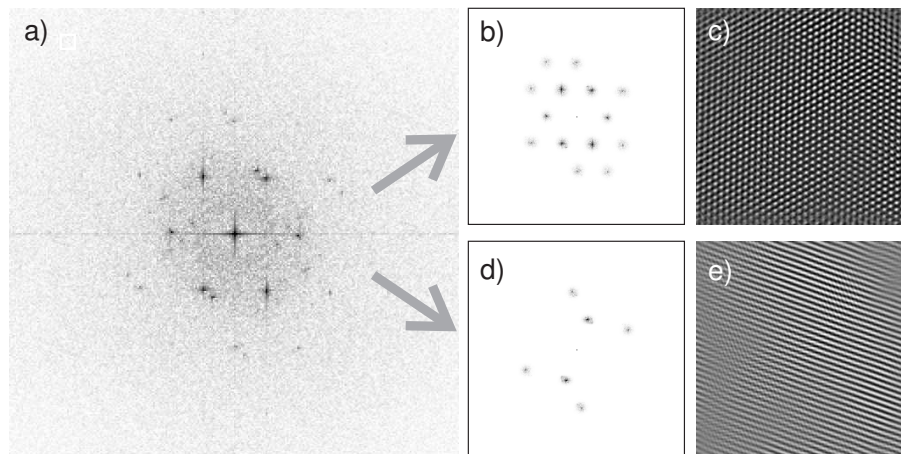


Abbildung 5.12.: Fouriertransformation (FFT) von Abbildung 5.11a, die eine Überlagerung zweier Kristallgitter aufweist (a). Maskierte Spots (b) und zugehörige inverse FFT (c). Andere maskierte Spots (d) und zugehörige inverse FFT (e). Alle FFT-Bilder wurden vor dem Abdruck schwarz-weiß-invertiert.

( $0,189 \pm 0,003$ ) nm, die beobachteten Gitterebenen sind daher (220)-Ebenen (Literaturwert:  $0,19194$  nm [91]), der Nanodraht besitzt somit eine Wachstumsrichtung von [110].

Für eine genauere Untersuchung der Goldspitze kann nun anhand der identifizierten Gitterebenen des Siliziums und deren Literaturwert die Vergrößerung des Mikroskops für den Abstand der Gitterebenen kalibriert werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Gitterkonstante bei Nanostrukturen nicht unbedingt der des Volumenmaterials entspricht, und daher die angegebenen Zahlenwerte nur eine quantitative Tendenz darstellen. Das Ausmessen der Netzebenenabstände in 5.11a ergibt Werte von  $0,242$  nm,  $0,255$  nm und  $0,255$  nm mit einem Mittelwert von  $0,251$  nm. Diese Werte sind etwa 6% größer als der Literaturwert von Au (111) von  $0,2355$  nm [91]. Eine ähnliche Vergrößerung der Gitterkonstante des Goldes wurde bereits von Wakayama et al. [94] bei der Beobachtung von epitaktischen Goldinseln im Nanometermaßstab auf Silizium beschrieben. Neben Versetzungen wurde hier eine Vergrößerung des Au (111)-Abstandes um 12% beobachtet. Die Ursache für die Entstehung der Versetzungen sowie die veränderte Gitterkonstante des Goldes wurde mit der Gitterfehlpassung zwischen Silizium und Gold und einer daraus folgenden Verspannung des Goldkristalls begründet. Denkbar ist jedoch auch der Einbau von Siliziumatomen in das Gold-Kristallgitter als Ursache für den abweichenden Netzebenenabstand. Versetzungen sind in der vorliegenden Abbildung 5.11 nicht zu erkennen, doch ist die Goldspitze deutlich polykristallin, wie man anhand der beiden auftretenden Gitterebenenmuster in der Goldspitze erkennen kann. Dies läßt sich zusätzlich durch Methoden der Bildverarbeitung nachweisen. Die FFT von Abbildung 5.11a ist in Abbildung 5.12a dargestellt. Man erkennt eine Überlagerung zweier Punktmuster, die sich durch Maskieren in einem Bildverarbeitungsprogramm trennen lassen (5.12b, d). Die inverse Fouriertransformation der beiden

maskierten Punktmuster ist in den Abbildungen 5.12c und e dargestellt, welche eindeutig die beiden überlagerten Gitterebenenmuster getrennt darstellen.

### 5.3. Analyse der Wachstumsrichtungen

Je nach Wachstumsmechanismus existieren unterschiedliche bevorzugte kristallographische Wachstumsrichtungen der Nanodrähte. Nach dem oxidgeförderten Wachstumsmechanismus hergestellte Nanodrähte weisen in Übereinstimmung mit den Überlegungen von Tan et al. [85] am häufigsten Wachstumsrichtungen von  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  auf. Nach [84] beträgt der Anteil von  $\langle 110 \rangle$  etwa 40%, und von  $\langle 112 \rangle$  etwa 55%; vereinzelt werden jedoch auch  $\langle 100 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  beobachtet.

Im Gegensatz hierzu wird bei VLS-Nanodrähten die  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung für Radien größer als ca. 10 nm, und die  $\langle 110 \rangle$ -Wachstumsrichtung für Radien kleiner als ca. 10 nm am häufigsten berichtet [78, 80]. Die Radiusabhängigkeit der Wachstumsrichtung wurde von Schmidt et al. durch den Einfluss der Oberflächen- und Grenzflächenenergien sowie der Linienspannung an der Metallspitze des Nanodrahtes erklärt [80]. Danach ist diejenige Wachstumsrichtung bevorzugt, bei der die Summe der radiusabhängigen flüssig-fest Grenzflächenenergie (die Wachstumsfläche zwischen Gold und Silizium) und der Oberflächenenergien der Außenflächen des Nanodrahtes minimal werden. Da für unterschiedliche Wachstumsrichtungen andere kristallographische Außenflächen mit jeweils unterschiedlichen Oberflächenenergien beobachtet werden, ergibt sich bei gleichzeitig leicht unterschiedlichen Au-Si Grenzflächenenergien der angegebene Wert für den kritischen Radius.

Anhand von Elektronenbeugung und FFT von HRTEM-Aufnahmen wurden die kristallographischen Wachstumsrichtungen der hergestellten Nanodrähte bestimmt. Hierzu wurde zunächst die Bildrotation zwischen Realbild und Beugungsbild für das Elektronenmikroskop JEOL JEM-1010 ermittelt. Zur Anwendung kamen eine Querschnittsprobe eines Siliziumwafers mit definierter Orientierung, sowie ein löchriger einkristalliner Goldfilm. Je nach Vergrößerung ergaben sich Werte zwischen  $21^\circ$  und  $32^\circ$ . Zur Identifizierung der Durchstrahlungsrichtung und der Indizierung der Beugungsbilder wurden die Abstände und Winkel innerhalb des Beugungsbildes vermessen und mit Literaturwerten [91] verglichen. Zusätzlich wurde anhand der Kameralänge der Abstand der verschiedenen Si-Reflexe vom Nullstrahl berechnet und zur Identifizierung herangezogen.

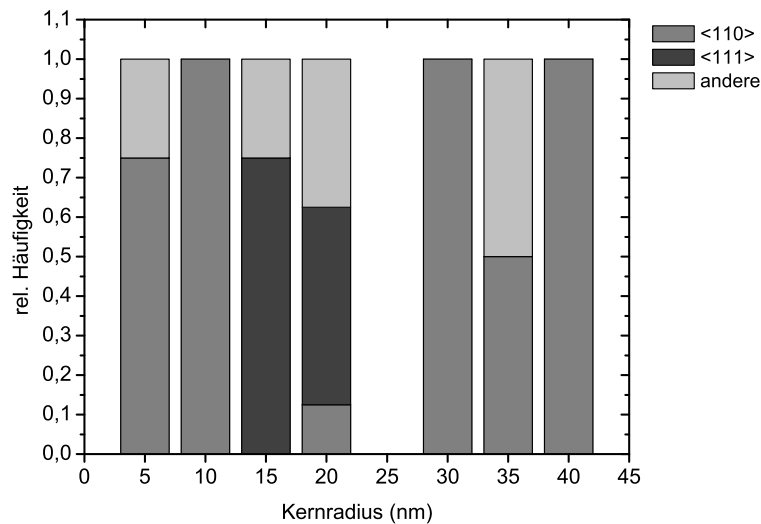
Für die Analyse des Bildmaterials wird davon ausgegangen, dass sich der Nanodraht jeweils waagrecht auf dem Kohlefilm des TEM-Netzchens befindet und somit senkrecht durchstrahlt wird. Ist dies nicht der Fall, so kann sich eine verfälschte Wachstumsrichtung ergeben [95]. Ungewöhnliche Wachstumsrichtungen, wie z.B. die von Ma et al. [96] berichtete  $\langle 115 \rangle$ , könnten ihren Ursprung in einer solchen Abweichung von der senkrechten Durchstrahlung besitzen. Aufgrund des hier verwendeten Präparationsvorgangs der Nanodrähte ist eine derartige Verfälschung nicht vollständig auszuschließen, daher können nur die am häufigsten auftretenden Wachstumsrichtungen als sicher identifiziert betrachtet werden.

Die Wachstumsrichtungen der untersuchten Nanodrähte in Abhängigkeit vom Si-Kernradius sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Wie beim klassischen VLS-Mechanismus



Tabelle 5.1.: Anzahl der beobachteten Wachstumsrichtungen in Abhängigkeit vom Durchmesser.

Kernradius	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	$\langle 113 \rangle$
ab 5 nm	1	3			
ab 10 nm		3			
ab 15 nm	1		6	1	
ab 20 nm		1	4	1	2
ab 25 nm			1		
ab 30 nm			1		
ab 35 nm	1	2		1	
ab 40 nm		1			

Abbildung 5.13.: Relative Häufigkeiten der Wachstumsrichtungen  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  in Abhängigkeit vom Radius des Nanodrahtkerns.

und in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schmidt et al. [80] dominiert für dünne Nanodrähte eine Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$ , während im Bereich von 15 nm bis 30 nm die  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung vorherrscht. Der Radius, bei dem dieser Übergang stattfindet liegt jedoch mit ca. 15 nm etwas höher als bei den herkömmlichen VLS-Nanodrähten, befindet sich aber immer noch im gleichen Größenbereich. Eine Ausnahme bilden die dicksten Nanodrähte: Diese weisen hauptsächlich eine  $\langle 110 \rangle$ -Wachstumsrichtung auf. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.13 nochmals graphisch dargestellt.

Der Übergangsradius  $r_c$  berechnet sich nach Schmidt et al. aus den Oberflächenenergien der Nanodrahtoberfläche  $\sigma_s$ , dem geometrischen Parameter für die Form der Oberfläche  $a$  und der Dicke der Grenzfläche zwischen Nanodraht und Goldtropfen

fen  $\Delta z$  wie folgt:

$$r_c = \Delta z \frac{\sigma_{s,\langle 111 \rangle} - \sigma_{s,\langle 110 \rangle}}{a_{\langle 110 \rangle} \sigma_{ls,\langle 110 \rangle} - a_{\langle 111 \rangle} \sigma_{ls,\langle 111 \rangle}}. \quad (5.7)$$

Für den hier vorliegenden Fall bietet es sich an, diesen Ausdruck leicht umzuschreiben. Die Oberflächenenergie des Siliziums ist in etwa proportional zur Anzahl der freien Bindungen [10] und damit abhängig von der Orientierung der Oberfläche. Dies und die je nach Wachstumsrichtung bevorzugten Oberflächen lassen sich in einem Faktor  $f$  zusammenfassen. Damit nimmt 5.7 folgende Form an:

$$r_c = \Delta z \frac{\sigma_{s0} \cdot (f_{\langle 111 \rangle} - f_{\langle 110 \rangle})}{a_{\langle 110 \rangle} \sigma_{ls,\langle 110 \rangle} - a_{\langle 111 \rangle} \sigma_{ls,\langle 111 \rangle}}. \quad (5.8)$$

Es wird angenommen, dass im Vergleich von klassischem VLS-Wachstum zu Wachstum aus SiO alle Parameter bis auf die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie  $\sigma_0$  gleich bleiben, da diese durch die umgebende SiO<sub>2</sub>-Hülle modifiziert wird. Die Abhängigkeit der Grenzflächenenergie von der Orientierung (die in die Faktoren  $f$  einfließt) sollte jedoch weiterbestehen, da das amorphe SiO<sub>2</sub> keine Orientierungen des Si energetisch "bevorzugt". Somit hängt der kritische Radius nach diesen Überlegungen nur von  $\sigma_{s0}$  ab.

Während sich die Oberflächenenergien des Siliziums je nach Orientierung um 1,2–1,7 J/m<sup>2</sup> [97] bewegen, beträgt die Grenzflächenenergie zwischen Silizium und amorphem SiO<sub>2</sub> etwa 0,4 J/m<sup>2</sup> [98]. Dies würde beim SiO-VLS-Wachstum zu einer geringeren Energie  $\sigma_0$  führen. Daraus folgt, dass ein kleinerer kritischer Radius für den Übergang von der  $\langle 110 \rangle$  zur  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung zu beobachten sein sollte. Den vorliegenden Ergebnissen zufolge ist jedoch das Gegenteil der Fall, der kritische Radius liegt mit etwa 15 nm höher als beim klassischen VLS-Wachstum. Dazu muss allerdings angemerkt werden, dass diese Betrachtung stark davon abhängt, welche Facettierung der Außenflächen des Nanodrahtes sich je nach Wachstumsrichtung einstellt. Für mit SiO hergestellte dünne Nanodrähte liegen jedoch noch keine eindeutigen Daten für eine solche Facettierung vor. Es lässt sich im Moment nur vermuten, dass sie der Facettierung beim klassischen VLS-Wachstum entspricht.

Somit scheint im Bereich der Kernradien bis 30 nm ein reguläres VLS-ähnliches Wachstum der Nanodrähte stattzufinden. Die abweichende Wachstumsrichtung der dicken Nanodrähte könnte ein Hinweis auf einen leicht unterschiedlichen Wachstumsmechanismus geben. Der mögliche Ursprung dieser dicken Nanodrähte wird in Kapitel 7 in Zusammenhang mit den morphologischen Instabilitäten der Nanodrähte genauer behandelt.

# Kapitel 6.

## Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus

Die Variation bestimmter Versuchsbedingungen kann das Nanodrahtwachstum grundlegend beeinflussen. Die Auswirkung der Proben­temperatur und die Verwendung anderer Metalle als Gold werden beschrieben. Ebenso wird gezeigt wie sich das Nanodrahtwachstum im Gegensatz zum oxidbasierten Wachstum durch Verwendung geeignet strukturierter Substrate räumlich einschränken lässt. Aus den Ergebnissen dieses und des vorherigen Kapitels heraus wird ein Modell eines Wachstumsmechanismus vorgestellt.

### 6.1. Einfluss der Wachstumsparameter

#### 6.1.1. Temperaturabhängigkeit des Nanodrahtwachstums

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Nanodrahtwachstums wurden die goldbeschichteten Siliziumsubstrate auf dem Probenhalter an verschiedenen Stellen des Quarzglasrohres abgelegt. Unter Berücksichtigung des Temperaturgradienten des Ofens (vgl. Abbildung 4.2) lässt sich so anhand der Probenposition die Proben­temperatur einstellen. Die Probenmitte wurde hierbei als Referenzpunkt für die Temperaturfestlegung gewählt. Für jede Probe wurde ein Standardwachstumsprozess mit einer Zeitdauer der SiO-Verdampfung von 45 min durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Temperaturserie sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Im Bereich von 825 °C bis 920 °C ist das erfolgreiche Nanodrahtwachstum anhand der gelblich-weißen Oberfläche der Probenstücke zu erkennen, während bei einer Proben­temperatur von 950 °C (a) kein Nanodrahtwachstum stattgefunden hat. Ebenso weist der rechte (kältere) Bereich der 800 °C-Probe (f) kein Nanodrahtwachstum auf. Der linke Bereich dieser Probe, der im Temperaturgradienten eine leicht höhere Temperatur aufwies, zeigt jedoch aufgrund seiner Färbung die Entstehung von Nanodrähten.

Somit lässt sich als untere Grenze für die Wachstumstemperatur ein Wert von etwas über 800 °C angeben. Als Ursache für diese untere Grenztemperatur kommt die SiO-Disproportionierung als Siliziumquelle für das Nanodrahtwachstum in Frage. Beim klassischen VLS-Wachstums kann das Nanodrahtwachstum je nach verwendetem Precursorgas bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen als den hier beobachteten ablaufen. Während SiCl<sub>4</sub>-Prozesse Wachstumstemperaturen von 700 °C–1100 °C benötigen [10, 61], wurde bei Silan-CVD Nanodrahtwachstum bis hinab zu

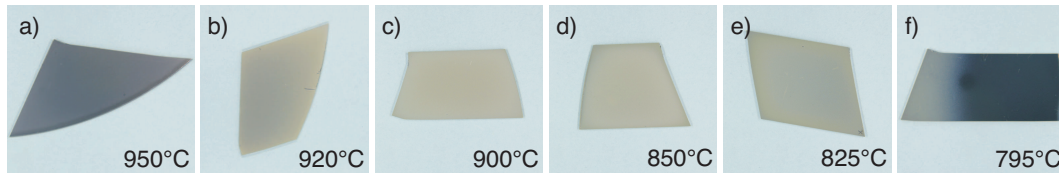


Abbildung 6.1.: Fotografische Aufnahmen von goldbeschichteten Siliziumwaferstücken nach dem Nanodrahtwachstum bei verschiedenen Proben-temperaturen. Bei den 920 °C- und 795 °C-Proben lässt sich ein Gradient in der Nanodrahtdichte erkennen. Kantenlänge der Waferstücke ca. 15–20 mm.

320 °C beobachtet [70]. Die geringere Bindungsenergie des Silanmoleküls  $\text{SiH}_4$  im Vergleich zum Siliziumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  erlaubt bereits bei niedrigeren Temperaturen eine für das Nanodrahtwachstum ausreichend hohe Übersättigung der Siliziumgasphase [70].

Beim  $\text{SiO}$  beginnt die Disproportionierung zwar bei 400 °C [53], kann aber erst ab einer Temperatur von etwa 900 °C vollständig ablaufen [54]. Aufgrund der Löslichkeit des Siliziums in Gold könnte an der Spitze des Nanodrahts diese Disproportionierung gefördert werden, indem bei der Disproportionierung entstehende Siliziumcluster (siehe auch Abschnitt 2.3.2) sofort vom Gold absorbiert werden. Da somit der Disproportionierungsreaktion eines der Produkte entzogen wird, könnte sich aufgrund der feststehenden Gleichgewichtskonstante der Reaktion eine höhere Reaktionsrate ergeben. Somit könnte dieser Prozess bereits bei niedrigeren Temperaturen ablaufen und zur hier beobachteten unteren Grenztemperatur von etwa 800 °C führen.

Die obere Grenztemperatur des Nanodrahtwachstums könnte verschiedene Ursachen besitzen. Bei der Verdampfungstemperatur befindet sich das  $\text{SiO}$  mit seinem Dampf im Gleichgewicht<sup>1</sup>. Bei sinkender Temperatur verringert sich der Gleichgewichtsdampfdruck, der  $\text{SiO}$ -Dampf ist damit übersättigt. Möglicherweise ist jedoch bei 950 °C die Übersättigung der Gasphase noch nicht hoch genug, um ein Nanodrahtwachstum zu ermöglichen. Auch könnte bei den recht hohen Temperaturen ein Großteil des Goldes entweder durch Diffusion in den Siliziumwafer, durch Temperature-Gradient Zone Melting (siehe auch Abschnitt 6.1.3), oder Verdampfen von der Oberfläche des Wafers verschwunden sein.

Je nach Wachstumstemperatur ergeben sich unterschiedliche Durchmesserverteilungen der Nanodrähte (Abbildungen 6.2 und 6.3). Je höher die Temperatur, desto dickere Nanodrähte entstehen. Dies lässt sich mit der Bildung größerer Goldinseln bei höheren Temperaturen erklären.

### 6.1.2. Variation des Stickstoffdrucks

Neben der Proben-temperatur beeinflusst auch der Druck des Inertgases Stickstoff das Nanodrahtwachstum. Um den Einfluss des Stickstoffdrucks zu bestimmen wurde ohne Vorbehandlung mit Poly-L-Lysin ein Tropfen einer 10 nm Goldkolloid-Lö-

<sup>1</sup>Der Einfluss des Stickstoffgasstroms ist hierbei nicht berücksichtigt.

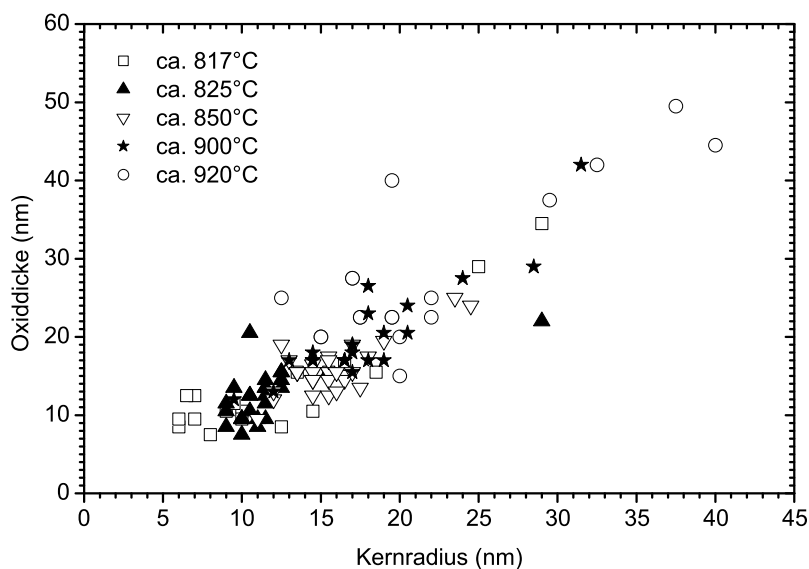


Abbildung 6.2.: Dicke der Oxidhülle über dem Kernradius in Abhängigkeit von der Probestemperatur.

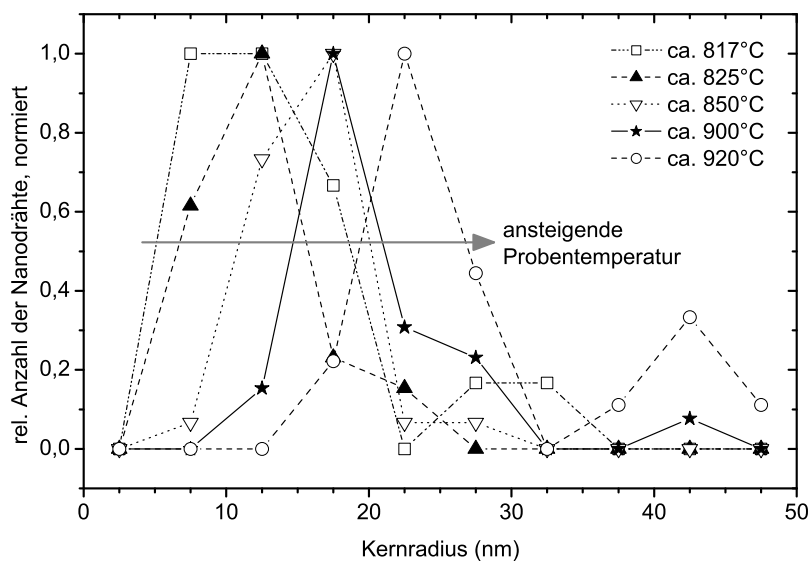


Abbildung 6.3.: Histogramm der Kernradiusverteilung in Abhängigkeit von der Probestemperatur, jeweils für jede Temperatur normiert. Die Linien dienen zur Führung des Auges.

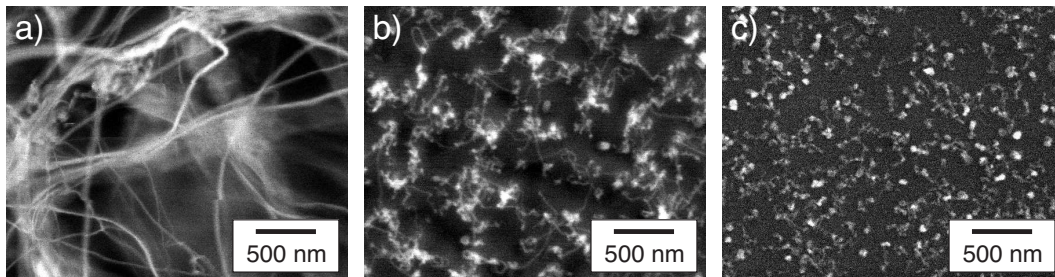


Abbildung 6.4.: REM-Aufnahmen von Nanodrähten, die bei unterschiedlichem Stickstoffdruck hergestellt wurden. (a) 40 mbar, (b) 80 mbar, (c) 120 mbar.

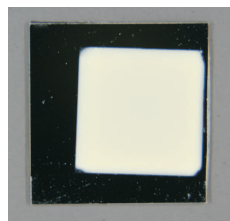


Abbildung 6.5.: Fotografische Aufnahme eines Stück oxidierten Siliziumwafer bei dem der Bereich des Nanodrahtwachstums durch Verwendung einer quadratischen Maske beim Sputtern der Goldschicht definiert wurde. Kantenlänge des Waferstücks ca. 15 mm.

sung auf einen Siliziumwafer gegeben und getrocknet. Dieses vereinfachte Verfahren liefert allerdings nur relativ kleine Bereiche mit voneinander getrennten Goldpartikeln. Ein Standardwachstumsprozess wurde bei Stickstoffdrücken von 40 mbar, 80 mbar und 120 mbar durchgeführt. In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der Druckvariation dargestellt. Je höher der Druck, desto geringer fällt das Nanodrahtwachstum aus.

### 6.1.3. Kontrolle des Wachstumsbereiches

Die wachstumsfördernde Rolle des Goldes für das Nanodrahtwachstum lässt sich durch Verwendung entsprechend strukturierter Substrate belegen. Beim Beschichten der Wafer durch Sputtern lässt sich beispielsweise eine Maske über den Wafer legen, welche nur an bestimmten Bereiche die Beschichtung der Probe erlaubt. In Abbildung 6.5 ist ein derartiges Probenstück nach der Durchführung eines Standardwachstumsprozesses dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Stück eines oxidierten Siliziumwafer, über den für den Sputtervorgang eine Maske mit einer rechteckigen Öffnung gelegt wurde. Man erkennt anhand der gelblich-weißen Färbung dieses Bereiches, dass nur innerhalb des goldbeschichteten Gebiets ein Nanodrahtwachstum stattgefunden hat.

Prinzipiell sollte eine Positionskontrolle des Nanodrahtwachstums durch eine Strukturierung der Goldschicht, z.B. durch Lithographie oder durch Selbstorganisation entstandene Template bis hinab in den Nanometerbereich möglich sein. Die für

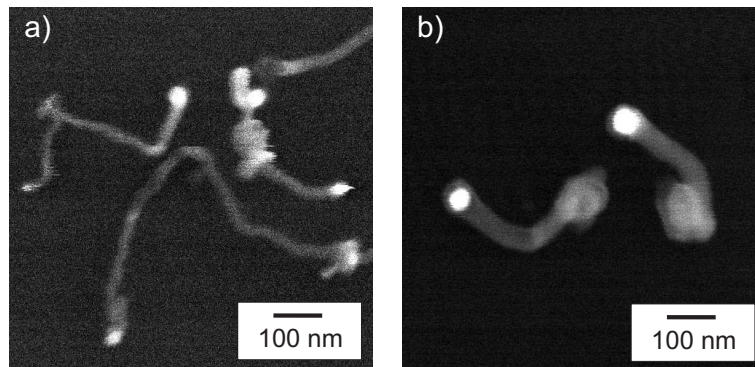


Abbildung 6.6.: REM-Aufnahme von Nanodrähten, die mit (a) 20 nm und (b) 50 nm Goldkolloiden hergestellt wurden.

das hier beschriebene Nanodrahtwachstum notwendigen hohen Probertemperaturen im Vergleich zur Silan-CVD wirken sich jedoch nachteilig aus, da die hohe Mobilität des Goldes auf der Siliziumoberfläche die erzeugten Strukturen beeinträchtigen kann. Darüberhinaus ist besonders bei der Verwendung vorstrukturierter Substrate eine geeignete Konstruktion des Reaktors und des Probenhalters notwendig, um das Einschmelzen der Goldinseln in das Siliziumsubstrat, das sogenannte Temperature Gradient Zone Melting [61, 99], zu verhindern.

#### 6.1.4. Durchmesserkontrolle

Um den Durchmesser der Nanodrähte zu beeinflussen wurden Wachstumsexperimente auf oxidierten Siliziumsubstraten durchgeführt, die mittels Poly-L-Lysin mit Goldkolloiden von 20 nm und 50 nm Durchmesser beschichtet wurden. Trotz der Verwendung des Poly-L-Lysins können sich während des Wachstums eine oder mehrere Goldnanokristalle zu einer größeren Goldinsel vereinigen und so zu dickeren Nanodrähten führen. Daher können nur die jeweils dünnsten beobachtbaren Nanodrähte herangezogen werden. In Abbildung 6.6 sind REM-Aufnahmen von Nanodrähten dargestellt, die mit 20 nm und 50 nm Goldkolloiden hergestellt wurden. Man erkennt, dass mit kleineren Goldkolloiden auch kleinere Nanodrähte entstehen. Leider zeigt sich das Nanodrahtwachstum mit Goldkolloiden im Vergleich zum Wachstum mit Goldschichten als nur schwer beherrschbar, möglicherweise aufgrund der Anwesenheit der organischen Moleküle des Poly-L-Lysins. Ein großflächiges, durchmesserkontrolliertes Wachstum ist daher beim derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nicht zu verwirklichen.

#### 6.1.5. Eignung anderer Metalle für das Nanodrahtwachstum

Neben Gold lassen sich auch andere Metalle zur Herstellung von Nanodrähten nach dem beschriebenen Verfahren verwenden. Bisher wurde VLS-Wachstum von Siliziumnanodrähten beispielsweise mit Silber, Kupfer, Platin [61], Eisen [28], Titan [60] oder Gallium [73] berichtet. Der Vorteil des Goldes liegt unter anderem darin, dass es keine Oxide bildet und somit recht einfach zu handhaben ist. Andererseits könnte

die Verwendung alternativer Metalle Vorteile für die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte zeigen (siehe Abschnitt 2.4).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zum Nanodrahtwachstum mit Aluminium, Chrom und Nickel durchgeführt. Hierzu wurden oxidierte Siliziumwafer mit einer Schicht des entsprechenden Metalls besputtert und ein Standardwachstumsexperiment bei einer Probertemperatur von 900 °C durchgeführt. Während das Al-Si Phasendiagramm [100] dem Au-Si Phasendiagramm ähnelt, sind die Phasendiagramme von Chrom [101] und Nickel [102] mit Silizium deutlich komplexer, da Silizide verschiedener Zusammensetzung auftreten. Trotzdem war unter den Standardbedingungen kein Nanodrahtwachstum mit Aluminium zu beobachten, während bei Verwendung von Chrom und Nickel ein Nanodrahtwachstum stattgefunden hatte. Die entstehenden Nanodrähte sind dabei in ihrer Morphologie den mit Gold hergestellten vergleichbar. Es traten jedoch keine Durchmesseroszillationen oder in SiO<sub>2</sub>-Nanodrähte eingebettete Metall-Halbleiter-Nanokristalle auf.

Von Kamins et al. [60] wird im Falle des Si-Nanodrahtwachstums mit Titan eine erhöhte Zersetzungsrate des Silans an der TiSi<sub>2</sub>-Spitze des Nanodrahtes für das Wachstum verantwortlich gemacht, da bei den verwendeten Temperaturen die Spitze des Nanodrahtes nicht flüssig sein sollte. Die genaue Rolle der (festen) Silizide ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt und stellt ein interessantes Forschungsgebiet dar, speziell in Hinblick auf elektrische Eigenschaften oder bessere Verträglichkeit mit der "klassischen" Siliziumtechnologie.

### 6.2. Modell eines SiO-VLS Wachstumsmechanismus

Obwohl die in Kapitel 5 vorgestellte Struktur der Nanodrähte auch Elemente des oxidgeförderten Wachstumsmechanismus (z.B. eine dicke Oxidschicht um den Nanodrahtkern) aufweist, deuten alle vorliegenden Ergebnisse jedoch darauf hin, dass das Wachstum der Nanodrähte über einen modifizierten VLS-Mechanismus abläuft. Die wichtigsten Anforderungen an ein Modell des SiO-VLS Wachstumsmechanismus sind hier nochmals kurz zusammengefasst:

- Als Siliziumquelle für das Wachstum der Nanodrähte dient das Siliziummonoxid, das in festem Zustand bei höheren Temperaturen in Silizium und SiO<sub>2</sub> disproportioniert. In Kapitel 5 wurde nachgewiesen, dass dieser Prozess der SiO-Disproportionierung das Ausgangsmaterial für das Nanodrahtwachstum liefert. Auch die Temperaturabhängigkeit des Nanodrahtwachstums deutet auf die Relevanz der SiO-Disproportionierung hin.
- Die Wachstumsrichtungen entsprechen denen des (klassischen) VLS-Mechanismus,  $\langle 110 \rangle$  für die dünneren und  $\langle 110 \rangle$  für die dickeren Nanodrähte. Abweichend davon besitzen jedoch die Nanodrähte mit einem Kernradius größer ca. 30 nm eine Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$ .
- Es wird beobachtet, dass sich an den Spitzen der Nanodrähte, wie vom VLS-Mechanismus gefordert, Goldpunkte befinden. Darüberhinaus ist nur auf goldbeschichteten Bereichen der Siliziumsubstrate ein Nanodrahtwachstum nachweisbar.



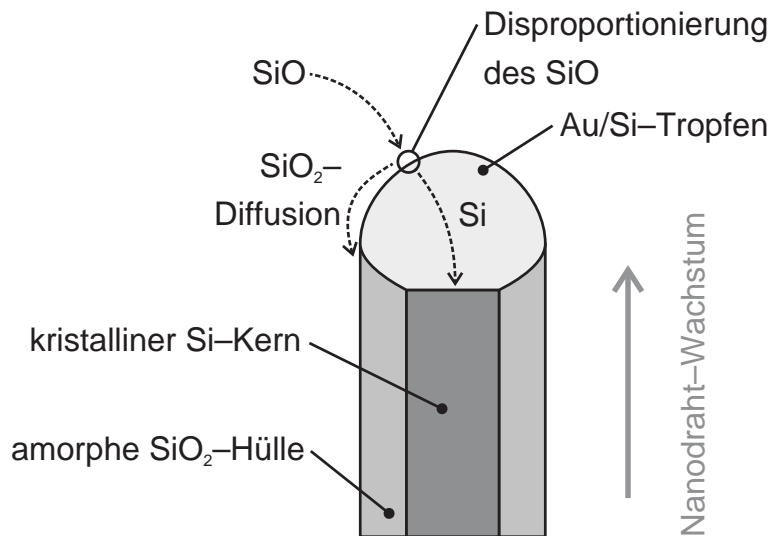


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung des SiO-VLS Wachstumsmechanismus.

- Die Resultate bei der Verwendung anderer Metalle stimmen mit denen des VLS-Mechanismus überein.

Es wird daher folgendes Modell des SiO-VLS Wachstumsmechanismus (siehe Abbildung 6.7) vorgeschlagen:

1. Moleküle oder Cluster [103] von Siliziummonoxid werden durch den Inertgasstrom zu den Goldspitzen der Nanodrähte befördert.
2. An der Goldspitze des Nanodrahtes findet die Disproportionierung des SiO zu Silizium und SiO<sub>2</sub> statt.
3. Das Silizium wird im Gold/Silizium-Tropfen gelöst, während das SiO<sub>2</sub> wegen seiner Unlöslichkeit in Gold an der Oberfläche des Tropfens verbleibt.
4. Vergleichbar zum VLS-Mechanismus übersättigt der Gold/Silizium-Tropfen an Silizium, es kommt zum Wachstum des Siliziumkerns. Gleichzeitig diffundiert das SiO<sub>2</sub> entlang der Oberfläche des Tropfens und lagert sich als amorphe Hülle um den kristallinen Siliziumkern ab.

Die Annahme, dass das Oxid durch eine Art Ablagerungsprozess entsteht, stimmt mit den Ergebnissen aus Kapitel 5 gut überein: es handelt sich um instabiles SiO<sub>2</sub> geringer Dichte. Das Oxid entsteht also nicht durch Oxidation des Siliziums, was zu einem stabileren Oxid höherer Dichte führen würde, sondern aus locker abgelagerten SiO<sub>2</sub>-Clustern. Die ungewöhnliche Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$  für Nanodrähte mit einem Kernradius größer ca. 30 nm deutet auf einen modifizierten Wachstumsmechanismus bei den dicksten Nanodrähten hin, der möglicherweise in Zusammenhang mit den Durchmesserinstabilitäten (Kapitel 7) zu sehen ist.



# Kapitel 7.

## Durchmesseroszillationen

### 7.1. Das Phänomen der Durchmesseroszillationen

Einige der hergestellten Nanodrähte weisen Oszillationen in ihrem Durchmesser auf, d.h. ihr Durchmesser ändert sich mehr oder weniger periodisch entlang der Nanodrahtachse. In Abbildung 7.1 ist eine TEM-Aufnahme eines solchen Nanodrahtes dargestellt. Trotz seiner ungewöhnlichen Morphologie besteht ein solcher Nanodraht weiterhin aus einem kristallinen Siliziumkern und einer amorphen Oxidhülle.

Im Folgenden soll der Ursprung dieser Oszillationen diskutiert werden und Schlussfolgerungen für den Wachstumsprozess gezogen werden. Zwei grundlegende Mechanismen sind als Ursache der Durchmesseroszillationen denkbar: Die sogenannte (Plateau-)Rayleigh-Instabilität oder Selbstoszillationsprozesse während des Nanodrahtwachstums. Das Hauptunterscheidungsmerkmal zwischen diesen beiden Mechanismen ist der Zeitpunkt, an dem sie die Nanodrahtmorphologie beeinflussen. Ein Selbstoszillationsprozess findet direkt *während* des Wachstums statt, wohingegen die Rayleigh-Instabilität erst *nach* dem Wachstum auftritt. Selbstoszillationsprozesse könnten daher wertvolle Hinweise auf den Wachstumsmechanismus geben, da jede Theorie des Wachstums diese Vorgänge einschließen muss. Im Gegensatz dazu würde die Rayleigh-Instabilität Rückschlüsse auf die physikalischen Eigenschaften der bereits hergestellten Nanodrähte erlauben.

Im Folgenden sollen zuerst die Grundlagen der Rayleigh-Instabilität erläutert werden. Aus diesen Grundlagen heraus werden Kriterien entwickelt, die den Nachweis

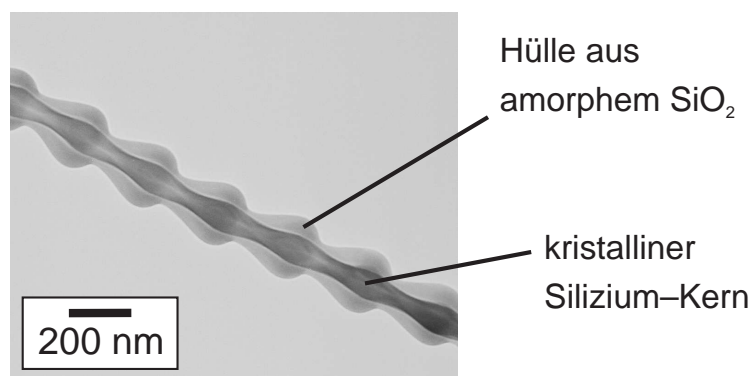


Abbildung 7.1.: TEM-Aufnahme eines Nanodrahtes mit oszillierendem Durchmesser.

der Rayleigh-Instabilität ermöglichen. Eine Übersicht über Auftreten und Eigenschaften von Selbstoszillationsprozessen beim Nanodrahtwachstum schließt sich an.

## 7.2. Die Plateau-Rayleigh-Instabilität

Es ist ein bekanntes Phänomen, dass sich ein dünner Flüssigkeitsstrahl unter dem Einfluss der Oberflächenspannung in eine Kette von Flüssigkeitströpfchen verwandelt. Dieses Phänomen wurde im 19. Jahrhundert intensiv von Plateau [104] (1873) und Rayleigh [105] (1878) untersucht. Aufgrund der erfolgreichen analytischen Behandlung des Problems durch Rayleigh trägt dieses Phänomen heute meist seinen Namen.

### 7.2.1. Die Plateau-Rayleigh-Instabilität bei Flüssigkeiten

Der Ausgangspunkt der Analyse von Rayleigh ist ein unendlich langer, zylindrischer Flüssigkeitsstrahl mit infinitesimal kleinen Störungen der Oberfläche entlang der  $z$ -Achse<sup>1</sup>. Die Oberfläche des radialsymmetrischen Flüssigkeitsstrahls lässt sich durch den Radius  $r$  mit

$$r = r_0 + \alpha \cos \omega z \quad (7.1)$$

darstellen.  $r_0$  kann dabei als der Radius des ungestörten Zylinders betrachtet werden (der allerdings nicht streng konstant ist, wie von Rayleigh angemerkt). Die Störung wird durch den zweiten Summand beschrieben. Dessen Vorfaktor  $\alpha$  stellt die Amplitude der Störung dar, die Wellenlänge  $\lambda$  der Störung wird durch  $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$  bestimmt.

Die Dynamik des Vorgangs, also die Zeitentwicklung der Störung  $\alpha(t)$ , wurde von Rayleigh mittels des Lagrange-Formalismus der klassischen Mechanik berechnet. Hierzu müssen die potentielle Energie der Oberfläche sowie die kinetische Energie der Flüssigkeitsbewegung bzw. -umlagerung ermittelt werden. Von Rayleigh wurde die potentielle Energie pro Längeneinheit in Näherung bestimmt zu:

$$U = -\sigma \frac{\pi \alpha^2(t)}{2r_0} (1 - \omega^2 r_0^2), \quad (7.2)$$

sowie die kinetische Energie pro Längeneinheit zu

$$T = \frac{1}{2} \rho \pi r_0^2 \frac{J_0(i\omega r_0) \dot{\alpha}^2(t)}{i\omega r_0 J_0'(i\omega r_0)}. \quad (7.3)$$

Hierbei stellt  $\sigma$  die spezifische Oberflächenenergie, sowie  $J_0$  die Bessel-Funktion 1. Art und Ordnung 0 dar. Bereits hier lässt sich erkennen, dass sich bei  $\omega r_0 < 1$  die potentielle Energie des Zylinders aufgrund einer verkleinerten Oberfläche verringert. Somit ist der Zylinder prinzipiell gegenüber Störungen einer Wellenlänge  $\lambda > \lambda_{\min} = 2\pi r_0$  instabil.

---

<sup>1</sup>Aufgrund der von Rayleigh verwendeten Näherungen sind die Lösungen strenggenommen nur gültig für kleine Störungen der Zylinderoberfläche. Der Fall großer Störungen wird in Abschnitt 7.2.3 behandelt.

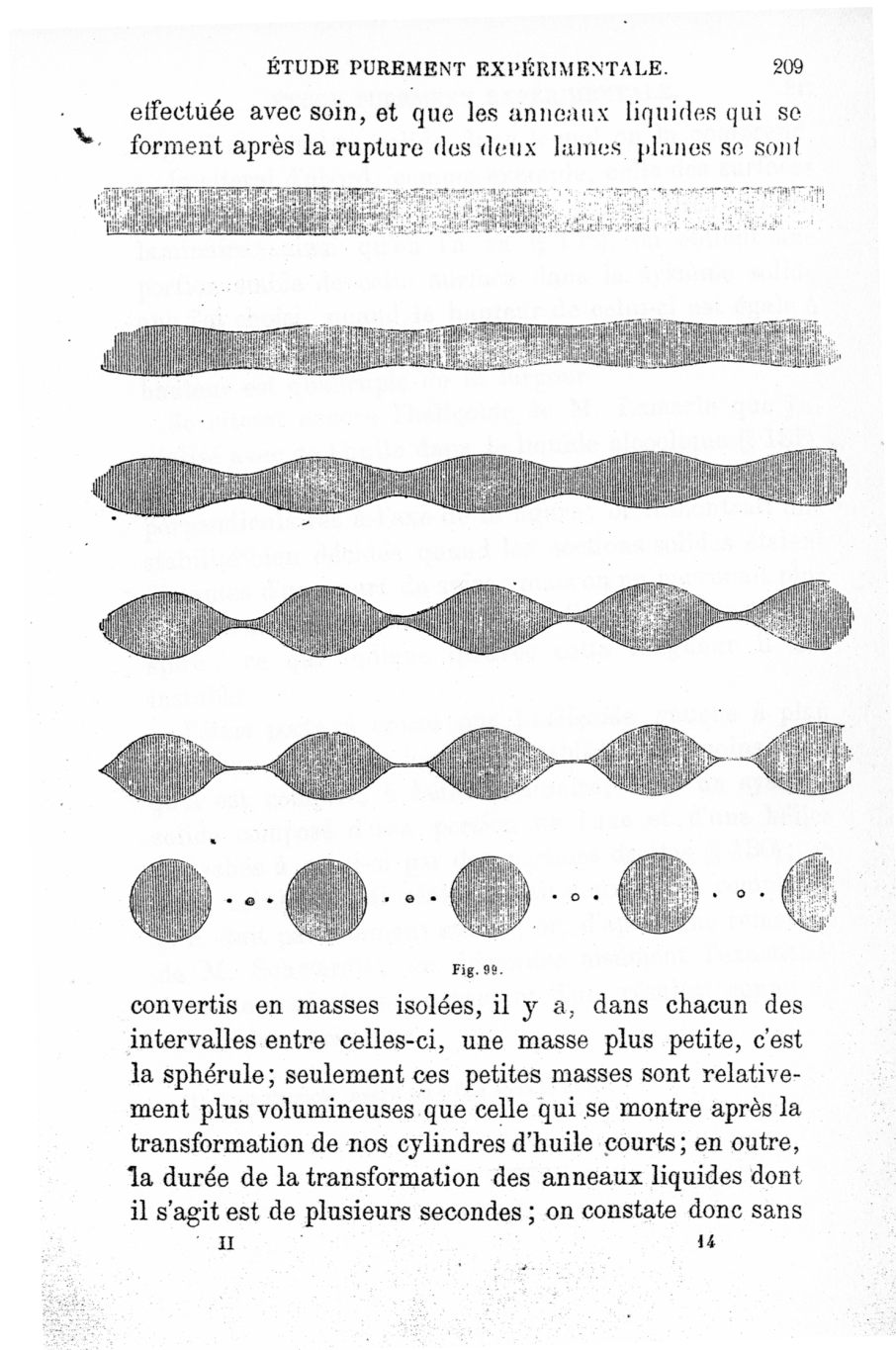


Abbildung 7.2.: Seite aus dem Buch von Plateau (1873) [104] mit graphischer Darstellung des Zerfallsprozesses eines zylindrischen Flüssigkeitsstrahls.

Potentielle und kinetische Energie erlauben das Aufstellen der Lagrangefunktion  $L = T - U$ , aus der sich die Bewegungsgleichung für die generalisierte Koordinate  $\alpha(t)$  ableitet:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}(t)} - \frac{\partial L}{\partial \alpha(t)} = 0 \quad (7.4)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung stellt eine einfache Exponentialfunktion dar:

$$\alpha(t) = \alpha_0 \cdot e^{qt} \quad (7.5)$$

deren Zeitentwicklung durch den Faktor  $q$  bestimmt wird:

$$q^2 = \frac{\sigma}{\rho r_0^3} \cdot \frac{(1 - \omega^2 r_0^2) \cdot i \omega r_0 \cdot J_0'(i \omega r_0)}{J_0(i \omega r_0)}. \quad (7.6)$$

Um die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Störung zu ermitteln muss derjenige Wert  $\omega r_0$  bestimmt werden, für den  $q$  am größten wird. Hierfür wurde von Rayleigh eine Reihenentwicklung der Besselfunktion verwendet und damit näherungsweise die gesuchte Wellenlänge bestimmt zu:

$$\lambda_{\max} = \frac{2\pi}{\omega} \approx 4,508 \cdot 2r_0. \quad (7.7)$$

Die Ergebnisse von Rayleigh erlauben nun die Zeitentwicklung der Instabilität zu bestimmen. Dabei kann man ebenfalls von (7.6) ausgehen. Der zweite Teil des Produkts stellt einen dimensionslosen Faktor dar, der für die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Störung  $\lambda_{\max}$  unabhängig von  $r_0$  ist. Der erste Teil lässt sich nun als Zeitkonstante  $\tau^2 = \frac{1}{q^2}$  darstellen und gibt damit an, auf welcher Zeitskala der Prozess der Rayleigh-Instabilität abläuft:

$$\tau = \sqrt{\frac{\rho r_0^3}{\sigma}}. \quad (7.8)$$

Die Zeitkonstante  $\tau$  ist folglich proportional zu  $r_0^{3/2}$ . Bei Zylindern mit kleinerem Durchmesser wächst also die Störung schneller an als bei Zylindern mit großem Durchmesser.

Für die "klassische" Rayleigh-Instabilität gibt es somit zwei charakteristische Kriterien:

1. Das Auftreten einer charakteristischen Wellenlänge der beobachteten Störung.
2. Strukturen mit kleinen Abmessungen zeigen die Rayleigh-Instabilität früher als solche mit großen Abmessungen.

### 7.2.2. Rayleigh-Instabilitäten im Festkörper

Die Analyse der Rayleigh-Instabilitäten von Flüssigkeiten wurde von Nichols und Mullins [106] 1965 auf Festkörper übertragen. Als Ausgangspunkt dient hier ein unendlich langer Zylinder eines Festkörpers sowie ein unendlich langer zylindrischer Hohlraum in einem Festkörper. Drei mögliche Mechanismen des Materialtransports werden dabei untersucht:

- Oberflächendiffusion
- interne Volumendiffusion
- externe Volumendiffusion (für den Fall des zylindrischen Hohlraums)

Analog zu Rayleigh wird eine infinitesimale Störung der Form  $r = r_0 + \alpha \sin \omega z$  eingeführt. Es werden isotrope Oberflächeneigenschaften angenommen, so dass keine Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung besteht. Die Ergebnisse der Berechnungen von Nichols und Mullins werden hier kurz vorgestellt.

**Oberflächendiffusion.** Der erste von Nichols und Mullins beschriebene Fall ist der der Gestaltsänderung durch Oberflächendiffusion. Die Zeitkonstante  $\tau$  (bzw.  $\frac{1}{\tau}$ ) besitzt die Form

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} = \frac{D_s \sigma \nu \Omega^2}{kT} \omega^2 \left( \frac{1}{r_0^2} - \omega^2 \right), \quad (7.9)$$

mit der Diffusionskonstanten  $D_s$ , und der Anzahl  $\nu$  der diffundierenden Atome pro Oberflächeneinheit. Die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Störung beträgt

$$\lambda_{\max} = 2\pi\sqrt{2}r_0 \approx 8,89 r_0. \quad (7.10)$$

**Interne Volumendiffusion.** Der Fall der internen Volumendiffusion wird von Nichols und Mullins über dem Mechanismus der Leerstellendiffusion berechnet. Für die Zeitkonstante des Vorgangs ergibt sich

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \propto \omega \left( \frac{1}{r_0^2} - \omega^2 \right) \frac{I_1(\omega r_0)}{I_0(\omega r_0)}, \quad (7.11)$$

mit der modifizierten Besselfunktion 1. Art und Ordnung  $n$ ,  $I_n$ . Die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Störung wurde in diesem Fall durch numerische Auswertung des Maximums von (7.11) bestimmt zu:

$$\lambda_{\max} \approx 9,02 r_0. \quad (7.12)$$

**Externe Volumendiffusion.** Für den Fall eines zylindrischen Hohlraumes in einem Festkörper erhält man auf ähnlichem Wege wie bei der internen Volumendiffusion bei unterschiedlichen Randbedingungen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \propto \omega \left( \frac{1}{r_0^2} - \omega^2 \right) \frac{K_1(\omega r_0)}{K_0(\omega r_0)}, \quad (7.13)$$

mit der modifizierten Besselfunktion 2. Art und Ordnung  $n$ ,  $K_n$ . Auch hier lässt sich numerisch die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Störung berechnen:

$$\lambda_{\max} \approx 12,96 r_0. \quad (7.14)$$

Die Ergebnisse von Nichols und Mullins lassen sich wie folgt zusammenfassen: Eine Instabilität der untersuchten Strukturen tritt auf, wenn die Zeitkonstante  $\tau$  positiv wird. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Rayleigh erhält man auch hier als Bedingung für die Instabilität

$$\lambda > \lambda_{\min} = 2\pi r_0. \quad (7.15)$$

Aus der Zeitkonstante lässt sich außerdem ablesen, dass diese proportional zum Quadrat des mittleren Radius ist:

$$\tau \propto r_0^2. \quad (7.16)$$

Somit gilt auch für die von Nichols und Mullins betrachteten Fälle, dass die Störungen für kleinere Radien schneller anwachsen als für größere. In allen Fällen zeigt sich außerdem, dass der dem Anfangsradius entsprechende mittlere Radius  $r_0$  zeitunabhängig ist. Diese Ergebnisse bestätigen die aufgestellten Kriterien für ein Auftreten der Rayleigh-Instabilität.

### 7.2.3. Nichtlineare Analyse der Rayleigh-Instabilität

Die Analysen von Rayleigh, sowie Nichols und Mullins sind aufgrund der verwendeten Näherungen nur für kleine Störungsamplituden  $\alpha$  sowie isotrope Volumen- und Oberflächeneigenschaften gültig. Bei nichtlinearer Analyse können sich jedoch Abweichungen in den Wachstumsraten der Störung ergeben. Je mehr man sich von der Grenzwellenlänge  $\lambda_{\min}$  entfernt, desto größer werden diese Abweichungen [107].

Auch die Annahme, dass eine Störung mit wohldefinierte Wellenlänge dominiert, ist durch nichtlineare Stabilitätsanalyse von Choy et al. [108] widerlegt worden. Bereits kleine, anfänglich vorhandene Störungen sollen die Wellenlängenverteilung beeinflussen können. Nach Ma [109] soll im Fall der Oberflächendiffusion sogar das beobachtete Wellenlängenspektrum das Wellenlängenspektrum der ursprünglich vorhandenen Störungen des zylindrischen Körpers reflektieren. Eine quantitative Untersuchung von Rayleigh-Instabilitäten muss daher die Ergebnisse der nichtlinearen Analyse in Betracht ziehen.

## 7.3. Morphologische Instabilitäten bei Nanodrähten

### 7.3.1. Wachstumsinstabilität beim VLS-Mechanismus

Schon 1973 wurden von Givargizov die ersten Whisker mit einem periodisch variierenden Durchmesser beschrieben [11]. Es handelte sich hierbei um Siliziumwhisker mit Durchmessern von ca. 400–500 nm bis hinauf zu etwa  $1 \mu\text{m}$ , die durch einen  $\text{SiCl}_4$  CVD-Prozess mit Gold als Wachstumskeim hergestellt wurden (siehe Abbildung 7.3).

Givargizov kam bei seinen Untersuchungen zu der Schlussfolgerung, dass es sich hierbei um einen Selbstoszillationsprozess handelt: Bei bestimmten Wachstumsparametern wird der flüssige Tropfen aus einer Metall-Halbleiter-Legierung an der Spitze des Whiskers instabil – der Tropfen ändert periodisch seinen Durchmesser



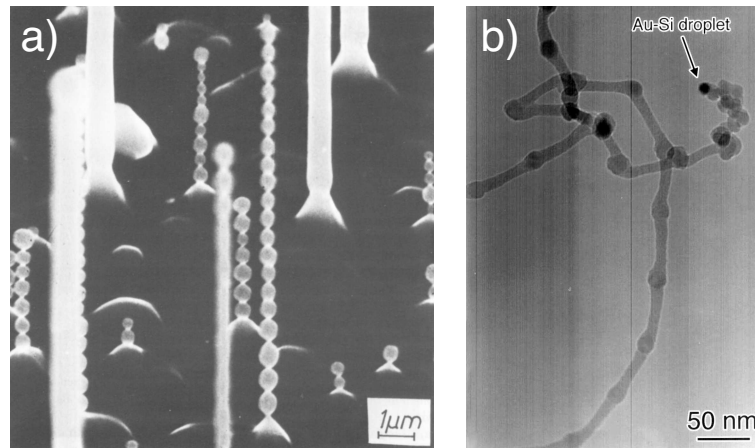


Abbildung 7.3.: Beispiele für Selbstoszillationsprozesse beim Nanodrahtwachstum: (a) Siliziumwhisker mit oszillierendem Durchmesser, aus [11]. (b) Ketten von Silizium-Nanokristallen verbunden durch SiO<sub>2</sub>, aus [76].

und damit den des Whiskers, da die am Wachstum beteiligten Prozesse ein rückgekoppeltes System darstellen. Andere Mechanismen, die diese Instabilität hervorrufen könnten (z.B. Rayleigh-Instabilität) ließen sich experimentell ausschließen: Zum einen waren die Oszillationen der Nanodrähte jeweils leicht unterschiedlich, zum anderen ließen sich die Oszillationen *während* des Whiskerwachstums gezielt durch Änderung der Versuchsbedingungen beeinflussen. Die Abhängigkeit der Durchmesserinstabilität von den Versuchsbedingungen wurde von Givargizov im Detail untersucht. Seine Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Je kleiner die Amplitude der Oszillationen, desto geringer die Oszillationsfrequenz. Für Whisker mit einem Durchmesser größer als 500 nm treten keine Oszillationen auf.
- Je höher die Wachstumstemperatur, desto mehr und größere Oszillationen werden beobachtet.
- Je höher die Übersättigung der Gasphase, d.h. der Partialdruck des SiCl<sub>4</sub>, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten der Instabilitäten.
- Bei Verwendung von Silber, Nickel und Gallium treten keine Instabilitäten auf; bei Platin nur bei hohen Temperaturen und Übersättigungen. Gold/Gallium-Mischungen verhalten sich hingegen wie Gold.
- Zufuhr von gasförmigem AsCl<sub>3</sub> während des Wachstums lässt die Instabilität verschwinden.

Aus seinen Beobachtungen leitete Givargizov ein auf dem VLS-Mechanismus basierendes Modell zur Erklärung der Durchmesseroszillationen ab, welches in Abbildung 7.4 graphisch dargestellt ist. Verantwortlich für die Vergrößerung und Verkleinerung des Whiskerdurchmessers ist hier ein positiv rückgekoppelter Prozess, der

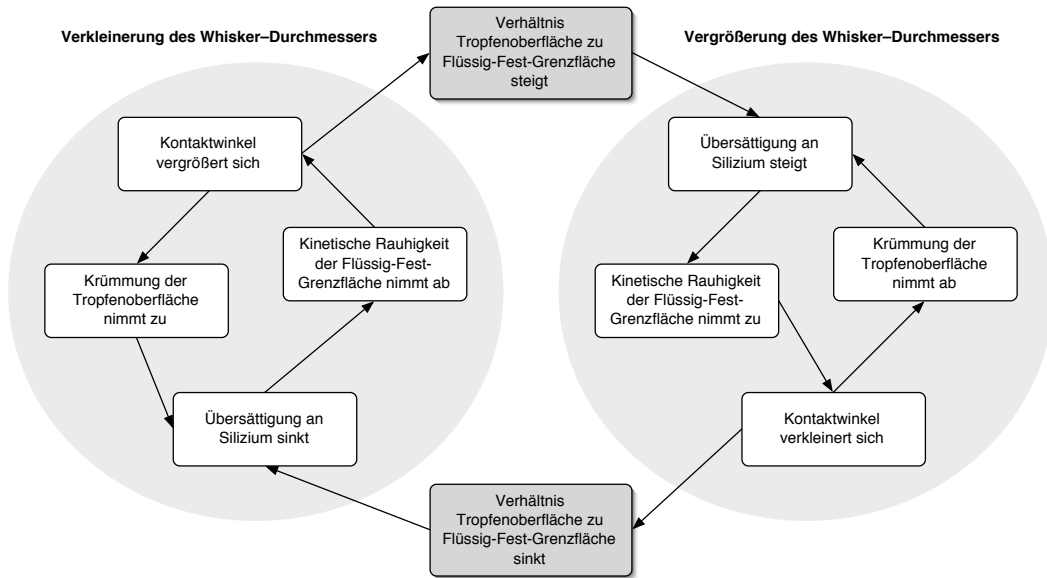


Abbildung 7.4.: Graphische Darstellung des Wachstumsmechanismus nach Givargizov [11].

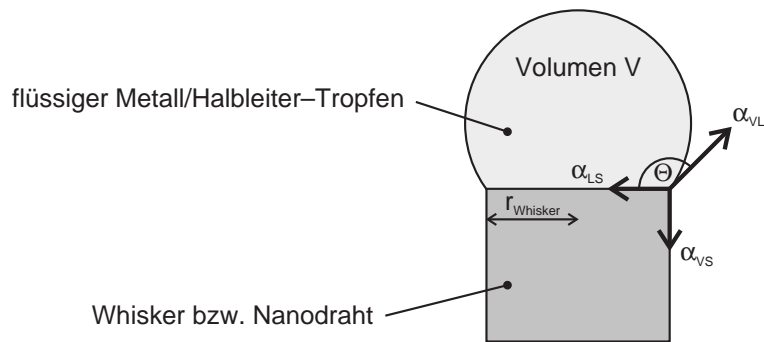


Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung der Spitze eines Whiskers bzw. Nanodrahtes. Es sind  $r_{\text{Whisker}}$  der Radius des Whiskers,  $V$  das Volumen des Metall-Halbleiter-Tropfens,  $\Theta$  der Kontaktwinkel, sowie  $\alpha_{vL}$ ,  $\alpha_{LS}$ ,  $\alpha_{vS}$  die Oberflächenenergien zwischen Gasphase und flüssiger Phase, zwischen flüssiger und fester Phase und zwischen Gasphase und fester Phase.

einmal in die eine, und einmal in die andere Richtung ablaufen kann. Das begrenzende Element ist hierbei das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Legierungstropfens an der Spitze des Whiskers und der Größe der Grenzfläche zwischen dem Tropfen und dem Whisker. Nach Givargizov ist die Zufuhr von Silizium in den Tropfen proportional zu seiner Oberfläche ( $A_{\text{Tropfen}}$ ), und der Verlust an Silizium im Tropfen (durch Kristallisation als Whisker) proportional zur Grenzfläche zwischen Whisker und Tropfen ( $A_{\text{Whisker}}$ ). Eine Verschiebung des Verhältnisses ist damit in der Lage, die rückgekoppelten Prozesse zum Stillstand zu bringen, bzw. umzukehren.

Es ist hilfreich, sich im Zusammenhang mit diesem Modell folgende Tatsachen

klarzumachen:

1. Das Verhältnis zwischen den beiden Flächen  $A_{\text{Tropfen}}$  und  $A_{\text{Whisker}}$  ist nur durch den Kontaktwinkel  $\Theta$  bestimmt.
2. Die Abhängigkeit des Verhältnisses vom Kontaktwinkel ist stark nichtlinear.

Der erste Punkt lässt sich durch relativ einfache geometrische Überlegungen beweisen: Beide Flächen müssen bei konstantem Kontaktwinkel zwangsläufig proportional zum Quadrat des Radius des Tropfens sein, so dass bei der Bildung des Verhältnisses die Radiusabhängigkeit entfällt. Eine Berechnung der Flächen bestätigt dies, das Verhältnis hängt nur vom Kontaktwinkel ab:

$$\frac{A_{\text{Tropfen}}}{A_{\text{Whisker}}} = \frac{2 \sin(\Theta - \frac{\pi}{2}) + 2}{\cos^2(\Theta - \frac{\pi}{2})}. \quad (7.17)$$

In Abbildung 7.6 ist die Abhängigkeit des Verhältnisses vom Kontaktwinkel dargestellt. Für den Kontaktwinkel  $\Theta$  einer Gold-Silizium-Legierung im Phasengleichgewicht auf einer flachen Siliziumoberfläche im Bereich von 650–800 °C ergibt sich auf Si(111) ein Wert von etwa 43–37° [110]; bei der Geometrie des Whiskerwachstums entspricht dies 137–143°. Diese Werte liegen in dem Bereich mittlerer Steigung des Diagramms. Dies könnte das Auftreten der Oszillationen nur bei der Verwendung von bestimmten Metallen erklären: Ist der Kontaktwinkel zu hoch, so hängt das Verhältnis zu stark von diesem ab, das Whiskerwachstum ist somit hochgradig instabil. Ist der Kontaktwinkel zu niedrig, so sind die positiven Rückkopplungsmechanismen im Prinzip nicht begrenzt. Nach Givargizov ist die Änderung des Kontaktwinkels durch die kinetische Rauigkeit an der Flüssig-Fest-Grenzfläche für diesen Fall jedoch gering, so dass der positive Rückkopplungsmechanismus vernachlässigbar wird. Die Instabilität sollte somit verschwinden (z.B. bei Zufuhr von  $\text{AsCl}_3$ , welches die Flüssig-Fest-Grenzflächenenergie und damit den Kontaktwinkel verringert).

Nach dem Modell von Givargizov könnten somit der Kontaktwinkel und seine Änderung einen starken Einfluss auf das Whiskerwachstum besitzen. Experimentell beobachtbar ist jedoch (abgesehen von in-situ Experimenten) nur der entstandene Whisker bzw. Nanodraht. Der experimentell beobachtbare Radius des Whiskers ist durch das Volumen des Tropfens und des Kontaktwinkels gegeben zu:

$$r_{\text{Whisker}} = \sqrt[3]{\frac{V}{\pi} \frac{\cos^3(\Theta - \frac{\pi}{2})}{1 + \frac{1}{2} \sin(\Theta - \frac{\pi}{2}) - \frac{1}{6} \sin^3(\Theta - \frac{\pi}{2})}}. \quad (7.18)$$

Eine weitere Arbeit zu diesem Themenbereich wurde 2000 von Kohno und Takeda vorgelegt [76]. Diese besteht aus experimentellen Ergebnissen zu periodischen Ketten von durch  $\text{SiO}_2$  verbundenen Siliziumnanokristallen, sowie einer detaillierteren Analyse der Mechanismen, die am Selbstoszillationsprozess beteiligt sind. Die Ergebnisse von numerischen Simulationen werden mit denen der Experimente verglichen. Der Mechanismus der Durchmesseroszillationen ist vergleichbar zu Givargizov beschrieben, allerdings widersprechen Kohno und Takeda der Aussage von Givargizov, dass eine größere (thermische oder kinetische) Rauigkeit der flüssig-fest-Grenzfläche eine Verkleinerung des Kontaktwinkels zur Folge hat. Ihrer Ansicht

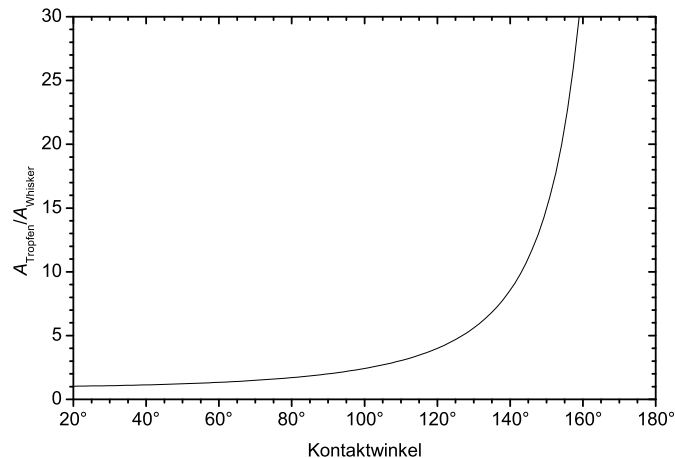


Abbildung 7.6.: Verhältnis von Tropfenoberfläche zu Flüssig-Fest Grenzfläche in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel  $\Theta$ .

nach tritt genau das Gegenteil ein, eine erhöhte Rauigkeit soll zur Vergrößerung des Kontaktwinkels führen. Im Gegensatz zu Givargizov geben sie allerdings keine Referenz für Ihre Aussage an. Nach [110] ist der Kontaktwinkel auf einer Si (111)-Oberfläche größer als auf einer (atomar rauheren) Si (100)-Oberfläche. Dies stimmt mit den Angaben aus [111] überein, dass Flüssigkeiten mit einem Kontaktwinkel  $<90^\circ$  eine bessere Benetzung, d.h. einen kleineren Kontaktwinkel, auf rauhen als auf glatten Oberflächen aufweisen. Es ist somit davon auszugehen, dass die Überlegungen von Givargizov korrekt sind.

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen von Kohno und Takeda lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Durchmesseroszillation ist nicht perfekt harmonisch, sondern weist eine gewisse Asymmetrie auf.
- Je größer der Metall-Halbleiter-Tropfen ist (in etwa vergleichbar dem mittleren Durchmesser), desto größer sind die resultierende Amplitude und Periodenlänge.
- Die Periodenlänge ist ungefähr proportional zur Amplitude.
- Die Oszillation tritt hauptsächlich bei mittleren Temperaturen auf (ca. 800–1200 K), bei höheren und niedrigeren Temperaturen ist die Oszillation gedämpft.
- Ein zu großer Radius verhindert das Auftreten von Oszillationen.

Die Ergebnisse von Givargizov sowie Kohno und Takeda widersprechen sich somit im Zusammenhang zwischen Amplitude und Periodenlänge. Während bei Givargizov eine kleinere Amplitude mit einer größeren Periodenlänge verknüpft ist, soll nach den Simulationen von Kohno und Takeda eine kleinere Amplitude eine geringere Periodenlänge zur Folge haben. Die beiden Arbeiten stimmen aber darin

überein, dass nur ausreichend kleine Whisker eine Oszillation aufweisen. Die Ursache für diesen Widerspruch könnte darin begründet sein, dass die Experimente von Givargizov relativ große Whiskerdurchmesser (ca. 100–500 nm) aufweisen, während die Experimente und Simulationen von Kohno und Takeda bei kleinen Durchmessern (ca. 10–25 nm) durchgeführt wurden.

### 7.3.2. Durchmesserinstabilitäten beim oxidgeförderten Wachstum

Auch beim oxidgeförderten Nanodrahtwachstum können Durchmesserinstabilitäten auftreten. Da beim oxidgeförderten Wachstum keine Metalle eingesetzt werden, müssen hier andere Mechanismen als beim VLS-Wachstum wirksam sein. Von Lee et al. (1999) werden lange Ketten von Siliziumkristalliten beschrieben, die durch Oxidbrücken verbunden sind [30]. In einer Arbeit von Peng et al. (2001) [112] treten ähnliche Ketten von Siliziumkristalliten auf, für deren Entstehung die Rayleigh-Instabilität verantwortlich gemacht wird, da sie erst nach einer vierstündigen Temperung von Nanodrähten bei 1300 °C zu beobachten waren.

In der Arbeit von Lee et al. [30] ist die Orientierung der einzelnen Si-Kristallite jeweils unterschiedlich, da wiederholt eine neue Nukleation eines kristallinen Nanodrahtkerns stattfinden soll. Leider enthält die Arbeiten von Peng et al. keinen Hinweis auf die Orientierungen der Kristallite. Im Falle der Rayleigh-Instabilität sollte die Orientierung der Kristallite gleich sein, da hier von einem durchgehenden kristallinen Siliziumnanodraht mit definierter kristallographischer Wachstumsrichtung ausgegangen wird.

## 7.4. Analyse der Durchmesseroszillationen

### 7.4.1. Morphologie der Nanodrähte mit Durchmesseroszillationen

Wie die Nanodrähte mit konstantem Durchmesser besitzen auch die Nanodrähte mit oszillierendem Durchmesser einen kristallinen Siliziumkern sowie eine amorphe Hülle aus Siliziumdioxid. Abbildung 7.7a zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines solchen Nanodrahtes. Aufgrund der Dicke des Nanodrahtes und der Oxidumhüllung leidet jedoch die Abbildungsqualität. In der Ausschnittsvergrößerung lassen sich die Netzebenen des Siliziumkerns mit einem Netzebenenabstand von ca. 0,196 nm erkennen (Literaturwert  $d_{220}=0,19194$  nm). Zusammen mit der FFT des Ausschnitts (b) erlaubt dies eine Identifizierung der Durchstrahlungsrichtung zu  $\langle 112 \rangle$  sowie der Wachstumsrichtung des Nanodrahtes zu  $\langle 110 \rangle$ . Die Anwendung einer Maske, die die in (b) markierten Punkte enthält, sowie eine anschließende inverse FFT läßt die Netzebenen deutlicher hervortreten (sog. Fourier-gefilterte Darstellung).

Die TEM-Aufnahmen 7.1 und 7.7 zeigen eine deutlich erkennbare Asymmetrie der Oszillation. Diese Asymmetrie kann nicht durch eine Überlagerung zweier symmetrischer Oszillationen gleicher Periode aber unterschiedlicher Phase  $\varphi$  erklärt werden, wie sich unter Zuhilfenahme eines trigonometrischen Additionstheorems

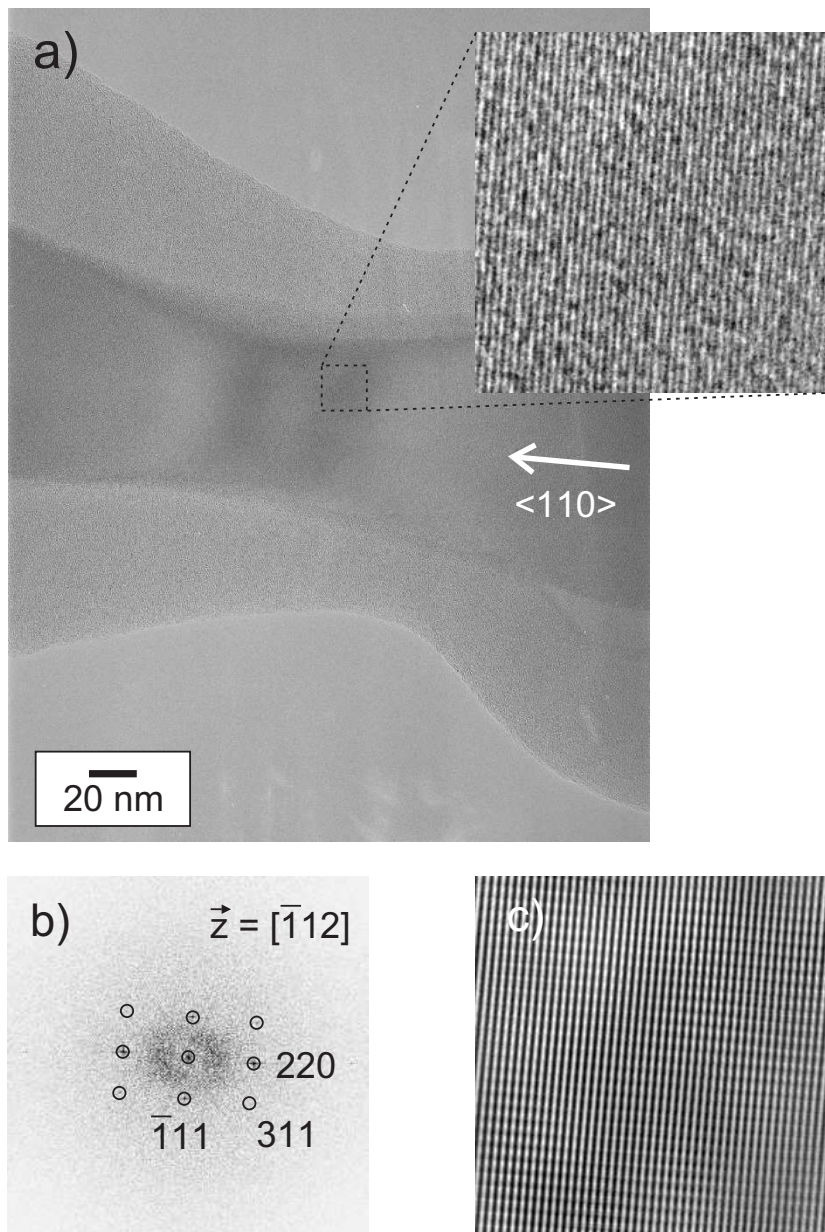


Abbildung 7.7.: HRTEM-Aufnahme eines Nanodrahtes mit Durchmesseroszillation (a). Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die kristalline Struktur des Nanodrahtkerns mit einem Netzebenenabstand von ca. 0,196 nm. Die FFT (schwarz-weiß invertiert) des Ausschnitts (b) ergibt eine Durchstrahlungsrichtung von  $\langle \bar{1}12 \rangle$ , sowie eine Wachstumsrichtung des Nanodrahtes von  $\langle 110 \rangle$ . Die Netzebenen lassen sich in der fouriergefilterten Darstellung (c) deutlicher erkennen.

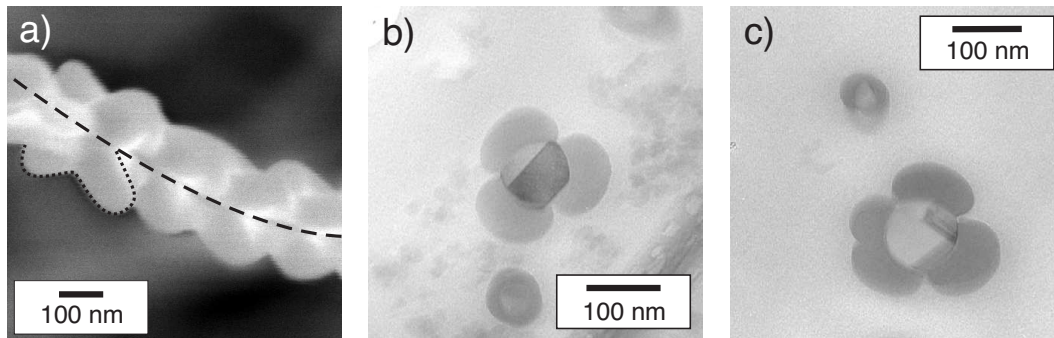


Abbildung 7.8.: REM-Aufnahme (a) eines Nanodrahtes mit oszillierendem Durchmesser. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die Längsachse, die punktierte Linie die radiale Struktur des Nanodrahts. TEM-Querschnittsaufnahmen (b, c) von Nanodrähten.

zeigen lässt:

$$\begin{aligned}
 & \sin(kx) + \sin(kx + \varphi) \\
 &= 2 \cdot \sin\left(\frac{kx + (kx + \varphi)}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{kx - (kx + \varphi)}{2}\right) \\
 &= 2 \cdot \sin\left(\frac{2kx + \varphi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{-\varphi}{2}\right) \\
 &= 2 \cdot \sin\left(kx + \frac{\varphi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\
 &= a \cdot \sin\left(kx + \frac{\varphi}{2}\right). \tag{7.19}
 \end{aligned}$$

Es ergibt sich wieder ein Sinus, d.h. eine symmetrische Oszillation. Daher muss entweder die Kern- oder die Hüllenoszillation eine Asymmetrie aufweisen. Die Computersimulationen von Kohno und Takeda [76] weisen eine solche Asymmetrie auf, allerdings wurde ein Nanodraht ohne eine Oxidhülle simuliert. Trotzdem zeigt dieses Ergebnis, dass eine Ausbildung asymmetrischer Oszillationen im Rahmen des VLS-Wachstums durchaus möglich ist.

Doch nicht nur die laterale Struktur dieser Nanodrähte weicht von einer idealen Symmetrie ab. Es zeigt sich auch, dass die mit einer Durchmesseroszillation behafteten Nanodrähte nicht rotationssymmetrisch sind (Abbildung 7.8). Die REM-Aufnahme (a) zeigt die "blumenförmige" äußere Struktur des Nanodrahts. Der Querschnitt durch einen Nanodraht in der TEM-Aufnahme (b) verdeutlicht, dass der kristalline Siliziumkern des Nanodrahtes annähernd kreisrund ist, und somit die radiale Struktur ausschließlich auf die Oxidhülle zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den Nanodrähten mit konstantem Durchmesser lässt sich auch kein "klassischer" Goldtropfen an der Spitze des Nanodrahtes nachweisen. Zwar zeigen TEM-Aufnahmen wie Abbildung 7.9 das Vorhandensein von Gold an der Nanodrahtspitze, doch fehlt die erwartete Struktur des kugelförmigen Tropfens an der Spitze des Nanodrahtes, was möglicherweise durch die Trennung der Gold/Siliziumphasen beim Abkühlen verursacht wird. Anhand der Aufnahmen in



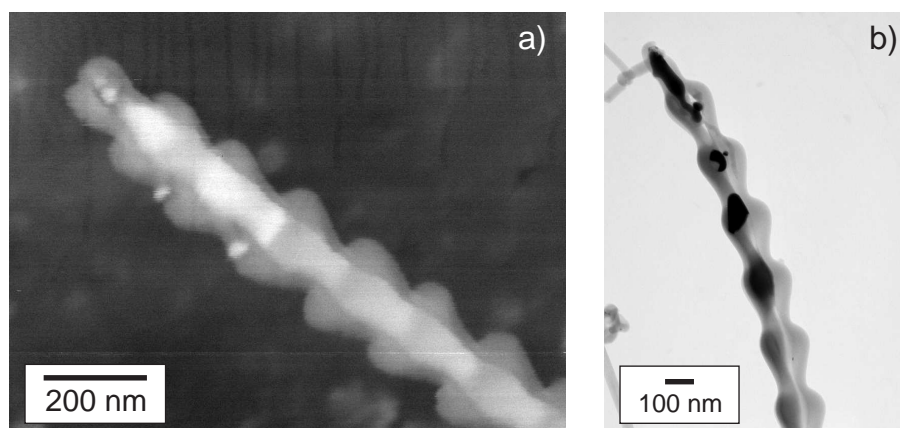


Abbildung 7.9.: REM-Aufnahme (a) und TEM-Aufnahme (b) der Spitze eines Nanodrahtes mit oszillierendem Durchmesser.

Abbildung 7.9 lässt sich weiterhin feststellen, dass der "dickere" Teil der asymmetrischen Oszillation in Richtung der Nanodrahtspitze weist.

Während bei Nanodrähten mit Kernradien größer ca. 15 nm eine Wachstumsrichtung von  $\langle 111 \rangle$  vorherrschen sollte, besitzen die Nanodrähte mit Durchmesseroszillation hauptsächlich eine Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$ . Auch die geraden Nanodrähte mit Kernradien größer ca. 30 nm weisen am häufigsten diese Wachstumsrichtung auf. Zusätzlich werden auch verschwindende bzw. sich entwickelnde Durchmesseroszillationen beobachtet, d.h. es findet ein Übergang von oszillierendem zu konstantem Durchmesser bzw. umgekehrt statt. Es ist daher anzunehmen, daß die dicksten beobachteten geraden Nanodrähte auf die gleiche Weise entstehen wie die Nanodrähte mit Durchmesseroszillationen.

Die vorliegenden Ergebnisse widersprechen damit teilweise den Vorstellungen für Durchmesseroszillationen beim klassischen VLS-Wachstum. In den folgenden Abschnitten sollen nun die Ergebnisse der eigentlichen Durchmesseroszillation weiter untersucht werden, um sie dann am Ende des Kapitels zu einer vorläufigen Theorie über die Entstehung der Durchmesseroszillationen im Falle der vorliegenden Nanodrähte zu kombinieren.

#### 7.4.2. Bestimmung der Parameter der Oszillation

Für eine quantitative Analyse der Durchmesseroszillationen wurden die Parameter der Oszillationen, also Periodenlänge, Amplitude, mittlerer Radius, sowie Phase zwischen Kern- und Hüllenoszillation bestimmt. Hierfür wurden TEM-Aufnahmen über einen Bereich von zwei bis drei Oszillationsperioden vermessen.

Um die Parameter für die Oszillation des kristallinen Siliziumkerns zu erhalten wurde eine Sinusfunktion an die Messdaten angepasst:

$$r_{\text{core}} = r_{0,\text{core}} + A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_{\text{off}})\right). \quad (7.20)$$

Hierbei ist  $r_{\text{core}}$  der (oszillierende) Durchmesser des Siliziumkerns,  $r_{0,\text{core}}$  der mitt-



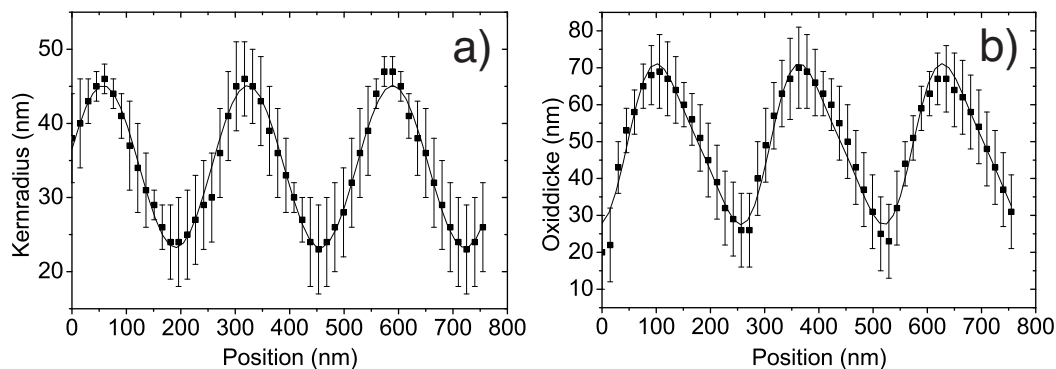


Abbildung 7.10.: Anpassung der Oszillationsfunktionen an die entsprechenden Messdaten für den Siliziumkern (a) sowie die Oxidhülle (b).

lere Durchmesser,  $A$  die Amplitude der Oszillation,  $\lambda$  die Periodenlänge, sowie  $z_{\text{off}}$  die Verschiebung in Richtung der Längsachse des Nanodrahts, welche zusammen mit dem entsprechenden Wert aus der Anpassung der Oxidhülle (siehe unten) die Bestimmung der Phasenverschiebung zwischen Kern und Hülle erlaubt.

Der Radius bzw. die Dicke der Oxidhülle wurde bestimmt, indem die Daten für den Radius des Siliziumkerns von denen des Gesamtradius des Nanodrahts subtrahiert wurden. Für die Oszillation der Oxidhülle, welche eine deutliche Asymmetrie aufweist, wurde die Funktion 7.20 analog einer Fourierreihe um eine zusätzliche Oszillation mit halber Periodenlänge und Amplitude  $B$  ergänzt:

$$r_{\text{shell}} = r_{0,\text{shell}} + A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_{\text{off}})\right) + B \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda/2}(z - z_{\text{off}})\right). \quad (7.21)$$

Diese Funktion wurde nun an die Messdaten für die Oszillation der Oxidhülle angepasst. Ein Beispiel für die Anpassung der beiden Funktionen an die Messdaten ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Zur Kontrolle der Genauigkeit des Verfahrens zur Bestimmung der Oszillationsparameter lassen sich die Periodenlängen von Kern- und Hüllenoszillation gegeneinander auftragen. Die resultierende Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,98 und liegt damit sehr nahe am Idealwert 1,00.

Aufgrund der nicht radialsymmetrischen Form der Oxidhülle müssen die Daten der Oxidhülle noch korrigiert werden, da bei TEM-Untersuchungen jeweils nur eine Projektion des Nanodrahtes beobachtet werden kann. Demzufolge ist es nicht möglich direkt einen Wert für die Dicke der Oxidhülle anzugeben. Unter Zuhilfenahme eines einfachen geometrischen Modells für die Struktur der Hülle lässt sich aus der gemessenen Projektion die äquivalente Hüllendicke eines ideal radialsymmetrischen Nanodrahtes errechnen.

Dabei geht man von der in Abbildung 7.8 dargestellten Struktur der Nanodraht-hülle aus. Ein vereinfachtes Modell ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Es besteht aus einem kreisrunden Siliziumkern sowie für die Oxidhülle aus vier überlappenden Kreisen mit einem Radius  $r$  und einem Abstand  $d$  vom Mittelpunkt des Kerns. Da für die Nanodrähte mit oszillierendem Durchmesser die beobachteten Werte für die mittlere Hüllendicke alle größer als die der geraden Nanodrähte sind, erscheint

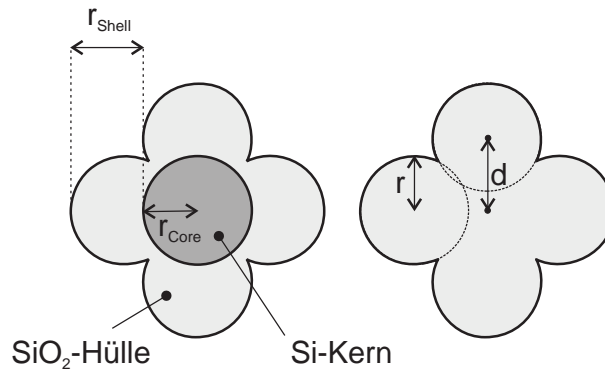


Abbildung 7.11.: Schematische Darstellung des Modells der Hüllenstruktur der Nanodrähte mit oszillierendem Durchmesser, bestehend aus vier überlappenden Kreisen mit Radius  $r$  und Abstand vom Nanodraht-Mittelpunkt  $d$ . Es wird angenommen, dass man als Hüllendicke im TEM den Wert  $r_{\text{shell}}$  beobachtet.

die in der Abbildung dargestellte Projektion (welche einen maximalen Wert für die scheinbare Hüllendicke liefert) am plausibelsten.

Zur Berechnung der Fläche welche durch die überlappenden Kreise dargestellt wird, ist es hilfreich, diese in ein Quadrat (das durch die äußeren Schnittpunkte der Kreise gebildet wird) und vier Kreisabschnitte einzuteilen. Als Gesamtfläche  $A_{\text{gesamt}}$  ergibt sich dann näherungsweise:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{gesamt}} = & \frac{1}{12} \left( (6 + 48\pi) r^2 + 6 \sqrt{\frac{-d^2}{2} + r^2} \sqrt{7r^2 - d} \sqrt{-d^2 + 2r^2} \right. \\
 & + 3d \left( 2 \sqrt{-d^2 + 2r^2} + \sqrt{14r^2 - 2d} \sqrt{-d^2 + 2r^2} \right) \\
 & \left. - 4 \sqrt{6} r \sqrt{63r^2 - d} \sqrt{-d^2 + 2r^2} - 16r \sqrt{14r^2 - 2d} \sqrt{-d^2 + 2r^2} \right).
 \end{aligned}$$

Man erhält den Radius eines flächengleichen Kreises mit

$$r_{\text{gesamt}} = \sqrt{\frac{A_{\text{gesamt}}}{\pi}} \quad (7.22)$$

von dem man den Kernradius subtrahieren kann, um die Dicke  $r_{\text{equiv}}$  einer flächengleichen radialsymmetrischen Hülle zu erhalten.

Zur Vereinfachung kann man davon ausgehen, dass die Parameter  $r$  und  $d$  mit dem Kernradius skalieren<sup>2</sup>. Diese lassen sich dann in Abhängigkeit vom Kernradius

<sup>2</sup>Die Vernachlässigung der Phase zwischen Kern- und Hüllenoszillation ist zulässig, da aufgrund der erfolgten Anpassung einer Sinusfunktion bzw. einer Summe zweier Sinusfunktionen an die TEM-Bilder die verwendeten Daten für Kern- und Hüllradius die Mittelwerte über die gesamte Oszillation des jeweiligen Nanodrahtes darstellen.

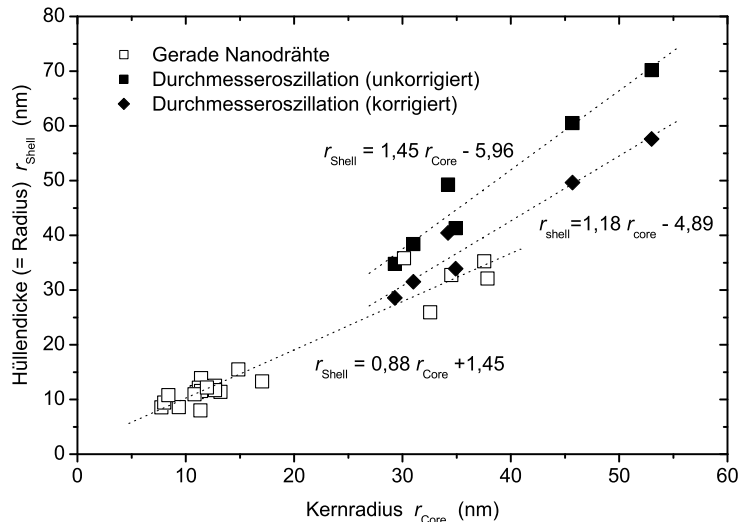


Abbildung 7.12.: Kernradius und Hüllendicke von Nanodrähten ohne oszillierenden Durchmesser, sowie korrigierte und unkorrigierte Daten für (mittleren) Kernradius und (mittlere) Hüllendicke von Nanodrähten mit oszillierendem Durchmesser.

schreiben als:

$$\begin{aligned} r &= x \cdot r_{\text{core}} \\ d &= y \cdot r_{\text{core}}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Für jeden Wert der Parameter  $r_{\text{core}}$ ,  $x$  und  $y$  läßt sich nun eine prinzipiell beobachtbare Hüllendicke berechnen. Für jeden unkorrigierten Datenpunkt aus Diagramm 7.12 ließen sich damit unendlich viele Kombinationen aus  $x$  und  $y$  bestimmen, die die tatsächlich im TEM beobachtete Hüllendicke korrekt wiedergeben. Um sich für alle Datenpunkte auf eine einzige Kombination aus  $x$  und  $y$  festzulegen, wird als Vereinfachung der Parameter  $x$  auf den Wert  $x = 1$  festgelegt, was anhand Abbildung 7.8 als gerechtfertigt erscheint. Zur Berechnung des fehlenden Parameters  $y$  wird nun für jeden Datenpunkt die Abweichung der mit  $x$  und  $y$  berechneten Hüllendicke von der tatsächlich im TEM beobachteten Hüllendicke bestimmt. Der gesuchte Wert für  $y$  ist dann der, welcher die Summe der Quadrate der Abweichungen minimiert. Für die vorliegenden Daten ergibt sich numerisch ein Wert von  $y = 1,30$ . Die schematische graphische Darstellung in Abbildung 7.11 verwendet diesen Wert.

Nachdem die Parameter  $x = 1$  und  $y = 1,30$  bestimmt wurden, erhält man den Korrekturfaktor für die Daten, indem man den Quotient aus den errechneten Werten für  $r_{\text{equiv}}$  und  $r_{\text{shell}}$  bildet. Der Wert des Korrekturfaktors beträgt 0,82. Die korrigierten Daten (Abbildung 7.12) liegen nun deutlich näher an der Ausgleichsgerade für die geraden Nanodrähte. Das verwendete Modell scheint also die Realität ausreichend gut nachzubilden. Darüberhinaus zeigt das Ergebnis, dass auch die Nanodrähten mit Durchmesseroszillation aus der Disproportionierung von SiO entstehen (vergleiche auch Abschnitt 5.1.3). Die Ursache dieser radialen Struktur der Nanodrähte ist momentan noch nicht geklärt.

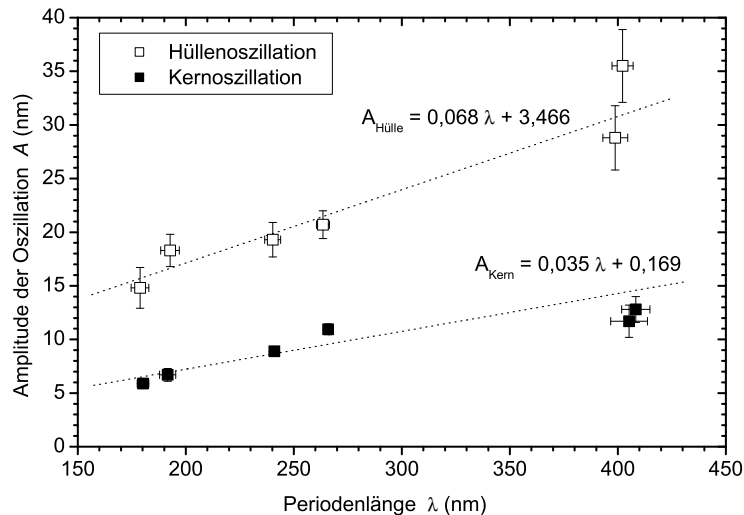


Abbildung 7.13.: Amplitude der Durchmesseroszillation in Abhängigkeit von der Oszillationsperiode.

### 7.4.3. Ursprung der Durchmesseroszillationen

Als möglicher Ursprung der Durchmesseroszillationen kommen eine Rayleigh-Instabilität oder ein Selbstoszillationsmechanismus in Frage. Zur Entscheidung dient das in Abschnitt 7.2.1 entwickelte Größenargument: Je kleiner der Radius eines Zylinders, desto früher tritt eine Rayleigh-Instabilität auf. In Abbildung 7.12 sind der mittlere Radius des Si-Kerns  $r_{\text{core}}$  und der  $\text{SiO}_2$ -Hülle  $r_{\text{shell}}$  gegeneinander aufgetragen. Man erkennt, dass die mittleren Radien der Nanodrähte mit oszillierendem Durchmesser so groß und teilweise noch größer sind als die Radien der Nanodrähte ohne Durchmesserinstabilität. Somit kann von einem Selbstoszillationsprozess als Ursache für die Durchmesserinstabilität ausgegangen werden. Die abweichende Wachstumsrichtung und die ungewöhnliche radiale Struktur der Nanodrähte weisen hierbei auf einen zusätzlich modifizierten Wachstumsmechanismus hin.

### 7.4.4. Auswertung der Oszillationsparameter

Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Oszillationsparameter lassen sich in graphischer Form darstellen und mit den Beobachtungen von Givargizov [11] sowie den Simulationsrechnungen von Kohno und Takeda [76] vergleichen. Givargizov gibt in seiner Arbeit an, dass bei größerer Oszillationsamplitude eine kleinere Periodenlänge auftritt. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen von Kohno und Takeda sagen für größere Nanodrahtdurchmesser sowohl eine größere Amplitude als auch eine größere Periodenlänge voraus. Eine größere Oszillationsamplitude wäre danach mit einer größeren Periodenlänge verknüpft.

Ein Vergleich mit den durchgeführten Messungen bestätigt die Simulationsrechnungen von Kohno und Takeda, wie sich den Abbildungen 7.13, 7.14 und 7.15 entnehmen lässt. Somit scheint dieses Modell die hier vorliegenden Daten besser zu beschreiben. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Givargizov wird

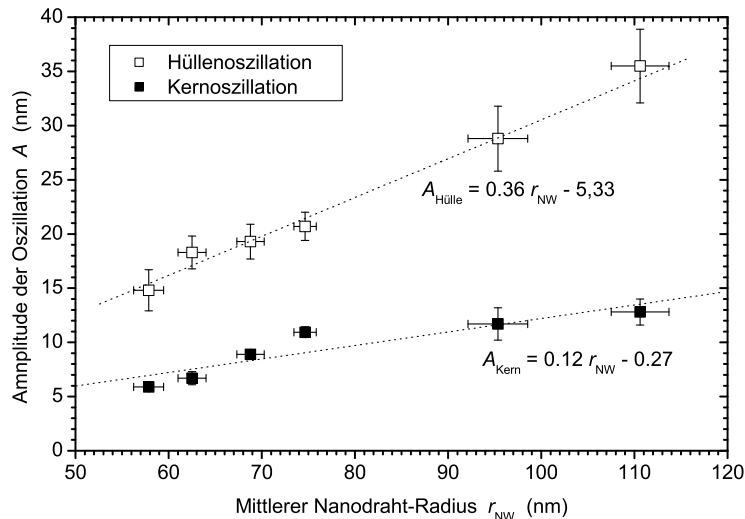


Abbildung 7.14.: Amplitude der Durchmesseroszillation in Abhängigkeit vom mittleren Nanodrahtradius.

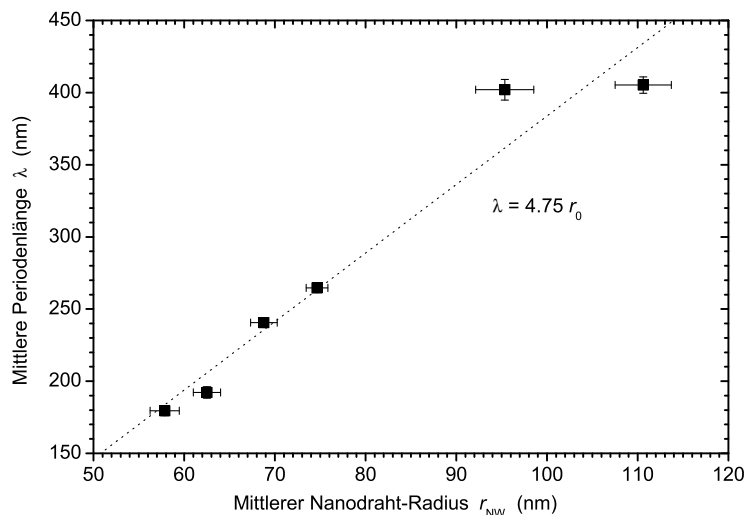


Abbildung 7.15.: Abhängigkeit der Periodenlänge vom mittleren Nanodrahtradius.

aber bei höherer Wachstumstemperatur ein häufigeres Auftreten der Durchmesseroszillationen beobachtet.

Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur erwähnten Fällen von Durchmesseroszillationen bei Nanodrähten ist bei den hier untersuchten Nanodrähten sowohl ein kristalliner Siliziumkern als auch eine amorphe Oxidhülle an den Oszillationen beteiligt, die beide die gleiche Periodizität aufweisen. TEM-Aufnahmen lassen beispielsweise eine synchrone Oszillation über Längen von mehreren Mikrometern erkennen. Betrachtet man zusätzlich die Phasenverschiebung zwischen Kern- und Hüllenoszillation wie sie in Abbildung 7.16 dargestellt ist, so ist diese weitgehend

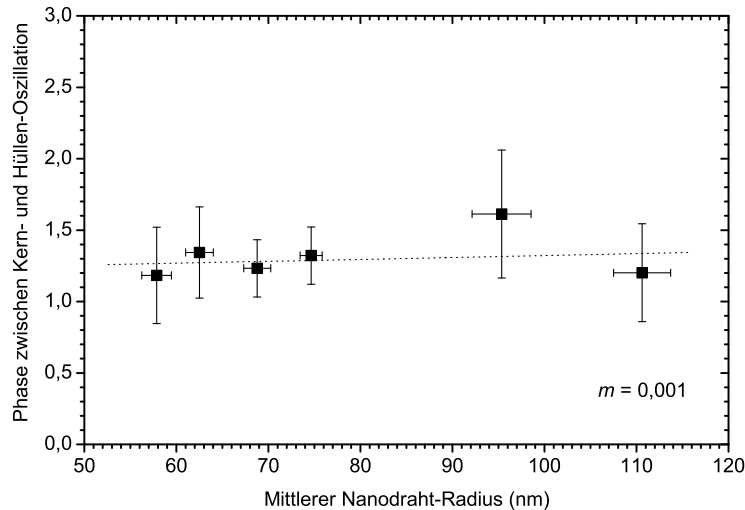


Abbildung 7.16.: Phase zwischen Kern- und Hüllenoszillation in Abhängigkeit vom mittleren Nanodrahtradius. Die gepunktete Linie stellt die Ausgleichsgerade dar, welche mit einer Steigung von 0,001 fast waagrecht verläuft.

unabhängig vom Durchmesser des Nanodrahtes. Dies belegt, dass Kern- und Hüllenoszillation gleichzeitig durch denselben Prozess entstehen.

#### 7.4.5. Anzeichen für deterministisches Chaos?

Der Entstehungsprozess der Durchmesseroszillationen stellt ein rückgekoppeltes, nichtlineares System dar. Somit ist prinzipiell das Auftreten von deterministischem Chaos nicht auszuschließen. Die Durchmesseroszillationen würden zwar immer noch den gleichen Gesetzen wie im Falle der regulären, periodischen Durchmesseroszillationen folgen, doch wäre die Zeitentwicklung der Oszillationen nicht vorhersehbar, da sie extrem von den Anfangsbedingungen abhängt. Diese können in der Realität nie mit absoluter Genauigkeit bekannt oder definiert sein, die Zeitentwicklung des Systems verhält sich somit "chaotisch". Je nach betrachtetem System existieren darüberhinaus verschiedene Wege zum deterministischen Chaos. Für das Wachstum von SiC-Nanodrähten ist von Kohno et al. eine "chaotische" Variation des Durchmessers bereits beobachtet und als sogenannter Lévy-Flight identifiziert worden [113].

Im Falle der vorliegenden Durchmesseroszillationen scheinen jedoch andere Wege zum deterministischen Chaos in Frage zu kommen. Gelegentlich weisen Nanodrähte mit Durchmesseroszillation eine Struktur auf, bei der sich eine Sequenz aus zwei Oszillationen zu wiederholen scheint, wie Abbildung 7.17 zeigt. Ein derartiges Phänomen könnte als Periodenverdopplung interpretiert werden, welche charakteristisch für die Feigenbaum- und Ruelle-Takens-Newhouse-Wege zum Chaos ist [114]. Bei Systemen, die diesen Wegen zum Chaos folgen, treten bei zunehmendem Wert eines Kontrollparameters Bifurkationen auf. Eine größere Datenmenge wäre

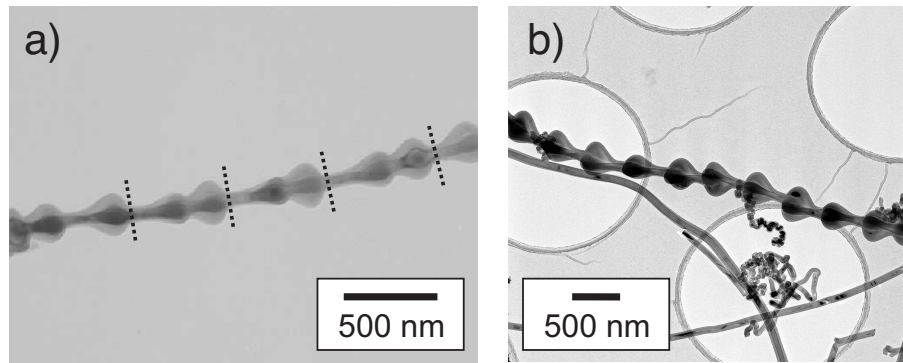


Abbildung 7.17.: (a) TEM-Aufnahme eines Nanodrahts mit Durchmesserinstabilität, der Anzeichen für eine Periodenverdopplung zeigt. (b) TEM-Aufnahme eines Nanodrahtes mit "chaotischer" Durchmesseroszillation.

allerdings nötig um den genauen Mechanismus des Übergangs zum Chaos zu klären und den Kontrollparameter zu identifizieren. Als Kontrollparameter könnten im Fall der hier untersuchten Nanodrähte z.B. die Übersättigung des Si(O) in der Gasphase oder die Wachstumstemperatur in Frage kommen.

#### 7.4.6. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass das Phänomen der Durchmesseroszillationen viele Gemeinsamkeiten mit dem auf dem VLS-Mechanismus basierenden Modell von Kohno und Takeda [76] aufweist. Als Ursache für die Durchmesseroszillationen ist eindeutig ein Selbstoszillationsprozess während des Nanodrahtwachstums identifiziert worden, eine Rayleigh-Instabilität kann ausgeschlossen werden. Um die hier auftretenden Durchmesseroszillationen vollständig zu beschreiben müsste das Modell von Kohno und Takeda mit dem in Kapitel 6 aufgestellten Modell des SiO-VLS-Wachstums zu einem detaillierten Modell kombiniert werden. Die hier dargestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen können als Ausgangspunkt für ein solches Modell dienen.





# Kapitel 8.

## Oxidation der Nanodrähte

Um den Bereich der Quanteneffekte zu erreichen ist es nötig Nanodrähte mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Fermiwellenlänge herzustellen. Eine Möglichkeit, zu solchen kleinen Abmessungen vorzudringen, ist die kontrollierte Oxidation der Nanodrähte. Außerdem kann die Herstellung einer passivierenden Oxidschicht um die Nanodrähte deren elektrische Eigenschaften verbessern, da sich die Zahl der Oberflächenzustände des Siliziums verringert und dadurch weniger Ladungsträgerrekombinationen stattfinden [37].

### 8.1. Oxidation von Silizium

Die Oxidation von Silizium kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden, z.B. mittels thermischer Oxidation, Plasmaoxidation, oder (elektro)chemische Oxidation [115]. Das technologisch am häufigsten angewandte Verfahren, die thermische Oxidation, unterteilt sich dabei in die Trockenoxidation, bei der das Silizium in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff oxidiert wird ( $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ), und die Nassoxidation, bei der Wasserdampf die Rolle des Oxidationsmittels übernimmt ( $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ). Zur Untersuchung der Oxidationseigenschaften der Nanodrähte wurde in Verlauf der vorliegenden Arbeit das Verfahren der Trockenoxidation angewandt.

#### 8.1.1. Das Deal-Grove-Modell

Das erfolgreichste Modell zur Beschreibung des Oxidationsvorgangs von Silizium ist das sogenannte Deal-Grove-Modell, welches 1965 von B. E. Deal und A. S. Grove vorgestellt wurde [116]. Hier diffundiert das Oxidationsmittel (Sauerstoff oder Wasserdampf) durch die (bereits bestehende) Oxidschicht bis zur Oxid-Silizium-Grenzfläche, wo die eigentliche Oxidation des Siliziums stattfindet. In diesem Abschnitt soll nur die Oxidation durch Sauerstoff nach [115] beschrieben werden, der grundlegende Mechanismus für die Oxidation durch Wasserdampf ist qualitativ vergleichbar.

Die umgebende Sauerstoffatmosphäre mit einer Konzentration von  $c_G$  führt zu einer Sauerstoffkonzentration  $c_{GS}$  nahe der Oberfläche des Oxids. Die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs im Oxid beträgt  $c^*$ , die Sauerstoffkonzentration an der inneren Oberfläche des Oxids  $c_0$ . Für den Sauerstofftransport in das Oxid ergibt sich mit dem Massentransportkoeffizienten für die Gasphase  $h$ :

$$F_1 = h (c^* - c_0) \quad (8.1)$$

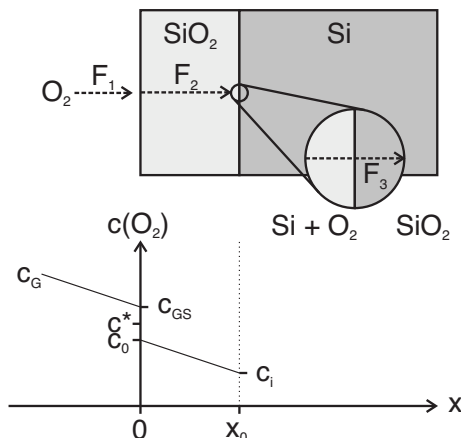


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung des Deal-Grove-Modells, nach [33] und [115].

Der Sauerstoff diffundiert durch die Oxidschicht bis zur Grenzfläche zwischen Silizium und Oxid, an der die Sauerstoffkonzentration  $c_i$  beträgt. Mithilfe der Diffusionskonstante  $D$  kann der Sauerstofffluss  $F_2$  dargestellt werden als:

$$F_2 = D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{D_{\text{eff}} \cdot (c_0 - c_i)}{x_0}. \quad (8.2)$$

Der Vorgang der Oxidation an der Grenzfläche zwischen Silizium und Oxid führt ebenfalls zu einem "Fluss", nämlich des Sauerstoffs in das Silizium (welches damit oxidiert wird). Dies lässt sich darstellen als:

$$F_3 = k_s \cdot c_i, \quad (8.3)$$

wobei  $k_s$  die Reaktionskonstante für die stattfindende Oxidationsreaktion ist<sup>1</sup>. Im Falle des dynamischen Gleichgewichts ("steady state") ist  $F_1 = F_2 = F_3$ . Mit der notwendigen Anzahl der  $\text{O}_2$ -Moleküle für die Herstellung von  $1 \text{ cm}^3$ ,  $N_1$ , lässt sich die Wachstumsrate der Oxidschicht berechnen zu:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s \frac{c^*}{N_1}}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}}. \quad (8.4)$$

Das Lösen dieser Differentialgleichung liefert die Oxiddicke nach Ablauf einer Zeit  $t$  mit ggf. einer Verschiebung der Zeitachse um  $\tau$ , um ein anfänglich vorhandenes Oxid der Dicke  $x_i$  zu berücksichtigen:

$$x_0^2 + A x_0 = B(t + \tau) \quad (8.5)$$

$$A = 2D \left( \frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right), \quad (8.6)$$

$$B = \frac{2 D_{\text{eff}} \cdot c^*}{N_1}, \quad (8.7)$$

<sup>1</sup>Die Reaktionskonstante  $k_s$  ist von der Kristallorientierung des Si abhängig ist, so dass sich für unterschiedliche Orientierungen unterschiedliche Oxidationsraten ergeben.

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B}. \quad (8.8)$$

Häufig werden zwei Grenzfälle dieses Ausdrucks betrachtet. Für kurze Zeiten  $t + \tau \ll \frac{A^2}{4B}$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

$$x_0 \approx \frac{B}{A} \cdot (t + \tau). \quad (8.9)$$

Für lange Zeiten  $t + \tau \gg \frac{A^2}{4B}$  und  $t \gg \tau$  erhält man eine Wurzelfunktion:

$$x_0 \approx \sqrt{B \cdot t}. \quad (8.10)$$

Für kurze Zeiten spielt die Diffusion eine untergeordnete Rolle, da wenig Oxid vorhanden ist, durch das der Sauerstoff diffundieren müsste, hier stellt die eigentliche Oxidationsreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Für lange Zeiten tritt die Oxidationsreaktion in den Hintergrund, die Diffusion des Sauerstoffs durch die (dicke) Oxidschicht bestimmt den Ablauf der Oxidation: je dicker die Oxidschicht, desto langsamer geht die Oxidation des Siliziums vonstatten.

### 8.1.2. Oxidation zylindrischer Strukturen

Während das beschriebene Deal-Grove-Modell für das Oxidwachstum auf einer ebenen Siliziumfläche gültig ist, müssen für die Oxidation zylindrischer Strukturen (z.B. Nanodrähte) einige Modifikationen vorgenommen werden [117]. Die Konzentration des Sauerstoffs im  $\text{SiO}_2$  wird nun mithilfe der Laplace-Gleichung  $\nabla^2 c = 0$  in Zylinderkoordinaten bestimmt. Mit den Randbedingungen für die  $\text{O}_2$ - $\text{SiO}_2$  Grenzfläche:

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = h(c^* - c_0), \quad (8.11)$$

und für die Si- $\text{SiO}_2$  Grenzfläche:

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = k_s c \quad (8.12)$$

ergibt sich eine Konzentration von

$$c(r) = \frac{c^* r_{\text{Si}} r_{\text{nw}} h k_s}{r_{\text{Si}} r_{\text{nw}} h k_s \log\left(\frac{r_{\text{nw}}}{r_{\text{Si}}}\right) + D h r_{\text{nw}} + D k_s r_{\text{Si}}} \cdot \left( \frac{D}{r_{\text{Si}} k_s} + \log\left(\frac{r}{r_{\text{Si}}}\right) \right). \quad (8.13)$$

Die Wachstumsrate des Oxids beträgt:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{N_1} \frac{c^*}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \frac{r_{\text{Si}}}{r_{\text{nw}}} + \frac{1}{D} r_{\text{Si}} \log\left(\frac{r_{\text{nw}}}{r_{\text{Si}}}\right)}, \quad (8.14)$$

wobei der Term  $1/h$  aufgrund seiner Kleinheit vernachlässigt werden kann.

### 8.1.3. Selbstlimitierende Oxidation

Bei der Oxidation von zylindrischen Strukturen mit kleinen Radien wird beobachtet, dass die Oxidationsrate stark vom Radius des Rest-Si-Kerns abhängt [118]. Die Oxidation kann dabei sogar vollends zum Stillstand kommen [119, 120]. Dieser Effekt wird als selbstlimitierende Oxidation bezeichnet.

Als Ursache für dieses Verhalten werden in der Literatur das Auftreten von Spannungen und eines Druckgradienten in der Oxidschicht diskutiert. Es wird angenommen, dass sich diese Einflüsse auf die Reaktionsrate der Oxidationsreaktion auswirken, die Löslichkeit des Oxidationsmittels an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche verändern oder die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion beeinflussen [117, 121]. Da bei der Oxidation Silizium-Zwischengitteratome in das Silizium injiziert werden [122], könnte auch eine Übersättigung des Siliziums an Zwischengitteratomen für eine reduzierte Oxidationsrate bei kleinen Durchmessern verantwortlich sein.

Nach [120] hängt der Radius des verbleibenden Siliziumkerns vom Anfangsradius und von der Oxidationstemperatur ab. Dies könnte die Anwendung der selbstlimitierenden Oxidation für die kontrollierte und reproduzierbare Herstellung von dünnsten Si-Nanodrähten ermöglichen.

## 8.2. Oxidationsverhalten der Nanodrähte

### 8.2.1. Durchführung der Oxidationsexperimente

Zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens der Nanodrähte mit dem Ziel der Verringerung des Si-Kernradius wurden Oxidationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeitdauern durchgeführt. Die Nanodrähte wurden nach dem Standardverfahren (siehe Abschnitt 4.4, ca. 45 min–1 h Wachstumszeit) hergestellt. Danach wurde die Oxidhülle der Nanodrähte durch Eintauchen der gesamten Probe in verdünnte Flusssäure entfernt. Die Nanodrähte verbleiben hierbei auf der Probe, was gleichzeitig demonstriert, daß sie mit dem Substrat direkt oder über Gold verbunden sind. Direkt danach wurde die Probe in der Mitte des Quarzrohrs des Versuchsaufbaus positioniert. Der Aufbau wurde evakuiert und nach Erreichen des gewünschten Vakuums ( $<10^{-5}$  mbar) mit Stickstoff bis zu einem Druck von 1000 mbar gefüllt.

Für die Experimente zur Temperaturabhängigkeit (Abbildung 8.3) wurde der Ofen unter einem Stickstofffluss von 50 sccm mit einer Rate von 20 K/min auf die Solltemperatur gebracht. Danach wurde zum Stickstofffluss ein Sauerstofffluss von 15 sccm (entsprechend einem Sauerstoffgehalt von ca. 23%) zugeschaltet und nach Ablauf der vorgesehenen Oxidationszeit wieder abgeschaltet. Der Ofen wurde sodann ebenfalls abgeschaltet. Die relativ niedrige Sauerstoffkonzentration wurde verwendet, um bei längeren Oxidationszeiten eine vollständige Oxidation der Nanodrähte zu vermeiden.

Zur Untersuchung der selbstlimitierenden Oxidation wurde eine höhere Sauerstoffkonzentration gewählt. Hierbei wurde ein Gasfluss von 100 sccm Stickstoff verwendet, der bei Erreichen der Solltemperatur auf 100 sccm Sauerstoff umgeschaltet wurde. Die 100%ige O<sub>2</sub>-Atmosphäre kam hier zur Anwendung, um den Oxidations-

vorgang zu beschleunigen. Nach Ablauf der Oxidationszeit wurde anstelle des Sauerstoffs der Stickstofffluss aktiviert und der Ofen nach weiteren 15 min abgeschaltet.

### 8.2.2. Mögliches Oxidationsverhalten

Der Oxidationsverlauf der Nanodrähte mit ihrer anfänglichen Durchmesserverteilung ist in Abbildung 8.2 für unterschiedliche Zusammenhänge zwischen Oxidationsrate und Kernradius dargestellt. Die grauen Balken symbolisieren die Durchmesserverteilung der Nanodrähte, die zusätzlich eingetragenen Kurven verdeutlichen den Verlauf der Oxidation. Sie geben Oxiddicke und Rest-Si-Kernradius bei Ausgangsradien der Si-Nanodrähte von 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 70 nm an. Der Zusammenhang lässt sich durch einfache geometrische Überlegungen leicht herleiten, wenn man von der Inkompressibilität des  $\text{SiO}_2$  ausgeht. Der Zusammenhang zwischen Ausgangsradius des (ursprünglich oxidfreien) Siliziumnanodrahtes  $r_{\text{nw},0}$ , Rest-Si-Kernradius  $r_{\text{Si}}$  und zugehöriger Gesamtdicke  $r_{\text{nw}}$  (mit Oxiddicke  $r_{\text{Ox}} = r_{\text{nw}} - r_{\text{Si}}$ ) lautet:

$$r_{\text{nw},0}^2 = \frac{\Omega_{\text{Si}}}{\Omega_{\text{SiO}_2}} \left( r_{\text{nw}}^2 - r_{\text{Si}}^2 + \frac{\Omega_{\text{SiO}_2}}{\Omega_{\text{Si}}} r_{\text{Si}}^2 \right), \quad (8.15)$$

wobei  $\Omega_{\text{Si}}$  das Atomvolumen von Silizium und  $\Omega_{\text{SiO}_2}$  das Molekylvolumen von  $\text{SiO}_2$  darstellt. Aufgelöst nach  $r_{\text{Ox}}$  ergibt sich:

$$r_{\text{Ox}} = -r_{\text{Si}} + \sqrt{\left(1 - \frac{\Omega_{\text{SiO}_2}}{\Omega_{\text{Si}}}\right) r_{\text{Si}}^2 + \frac{\Omega_{\text{SiO}_2}}{\Omega_{\text{Si}}} r_{\text{nw},0}^2}. \quad (8.16)$$

Sollte die Oxidationsrate nicht vom Kernradius abhängen, so würde sich ein Diagramm wie in 8.2a ergeben. Durch die Oxidation steigt (für alle Ausgangsradien gleich) die Oxiddicke, während der Siliziumkern verbraucht wird, es ergibt sich eine Parallelverschiebung der Verteilung. Am unteren Ende der Durchmesserverteilung verschwindet der Siliziumkern durch Oxidation. Der Fall, dass die Oxidationsrate vom Kernradius unabhängig ist, wird in der Realität jedoch nicht beobachtet.

Bei einer Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Kernradius ergibt sich ein Diagramm ähnlich zu Abbildung 8.2b. Für kleinere Radien ist der Oxidationsprozess verlangsamt, daher "kippt" die Durchmesserverteilung. Auch hier kann eine vollständige Oxidation der Nanodrähte mit dem kleineren Kernradius stattfinden.

Der Fall der selbstlimitierten Oxidation stellt sich in Abbildung 8.2c für größere Kernradien als weitgehend vergleichbar dar. Für kleine Kernradien tritt jedoch keine vollständige Oxidation auf, die Durchmesserverteilung sollte sich der gestrichelten Linie annähern. Der genaue Verlauf dieser (temperaturabhängigen) Grenzlinie ist jedoch für Radien  $>25$  nm nicht bekannt. Unterhalb dieses Radius wurden im Diagramm die Datenpunkte aus [120] für  $875^\circ\text{C}$  angegeben.

### 8.2.3. Temperaturabhängigkeit

Für eine Oxidationszeit von 2 h wurde die Abhängigkeit der Oxiddicke von der Oxidationstemperatur und dem (Rest-)Kernradius des Nanodrahtes bestimmt. Wie er-

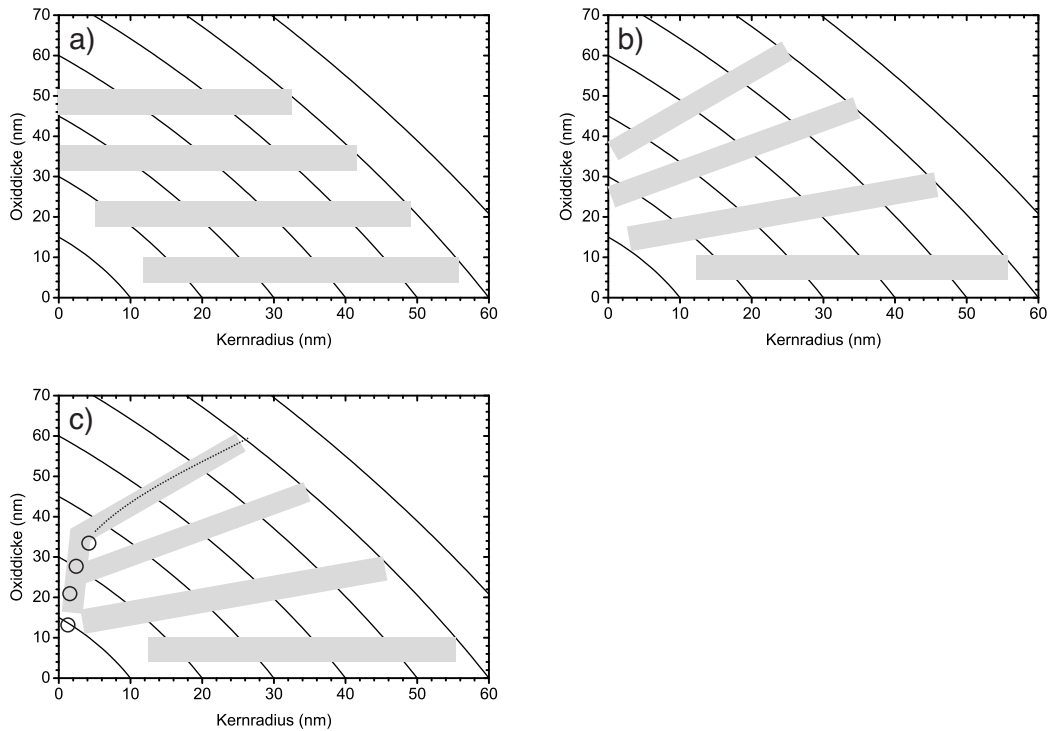


Abbildung 8.2.: Schematische Beispieldiagramme für unterschiedliches Oxidationsverhalten von Nanodrähten mit einer Durchmesserverteilung (graue Balken). Die Kurven im Hintergrund entsprechen dem Oxidationsverlauf von Rest-Kernradius und Oxiddicke für verschiedene Startradien. (a) Oxidationsrate unabhängig vom Kernradius, (b) Oxidationsrate radiusabhängig, (c) Selbstlimitierende Oxidation mit möglichem Verlauf des Grenzzadius (gepunktete Linie). Die Datenpunkte (Kreise) entsprechen den Ergebnissen von Liu et al. [120] für 875 °C.

wartet lässt sich Abbildung 8.3 entnehmen, dass bei höheren Temperaturen eine höhere Oxidationsrate auftritt, da sowohl die Rate der eigentlichen Oxidationsreaktion als auch die Diffusion des Sauerstoffs durch das Oxid zunehmen. Darüberhinaus erkennt man, dass vor allem bei höheren Oxidationstemperaturen die Nanodrähte mit einem größeren Kernradius – und damit mit einem größeren Ausgangsradius – eine dickere Oxidhülle aufweisen.

### 8.2.4. Selbstlimitierende Oxidation

Zur Untersuchung einer möglichen selbstlimitierenden Oxidation wurden Nanodrähte bei 925 °C für 1, 2, oder 3 h oxidiert. Nach [120] sollte für Anfangsradien <25 nm bereits nach einer Oxidationsdauer von 2 h der Oxidationsvorgang zum Stillstand kommen. Abbildung 8.4 zeigt Oxiddicke und Si-Kernradius in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer. Es zeigt sich, dass die Oxidation mit zunehmender Oxida-

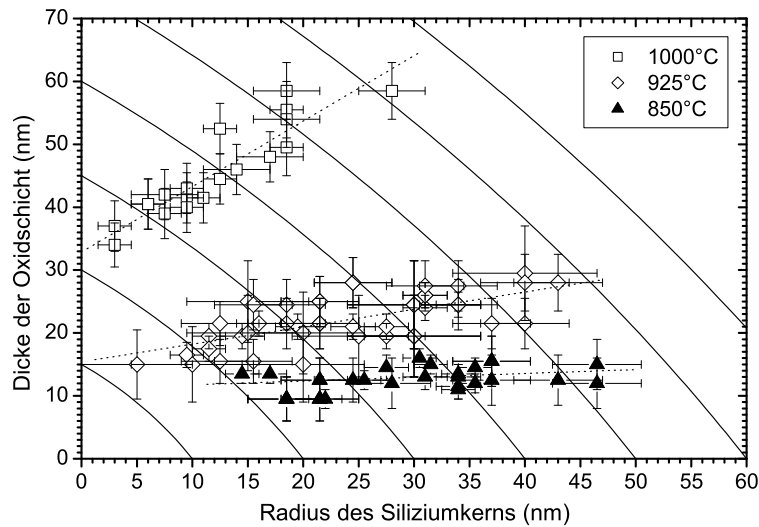


Abbildung 8.3.: Abhängigkeit der Oxiddicke von Temperatur und Kernradius mit Ausgleichsgeraden bei einer Oxidationszeit von 2 h mit 23%  $O_2$ .

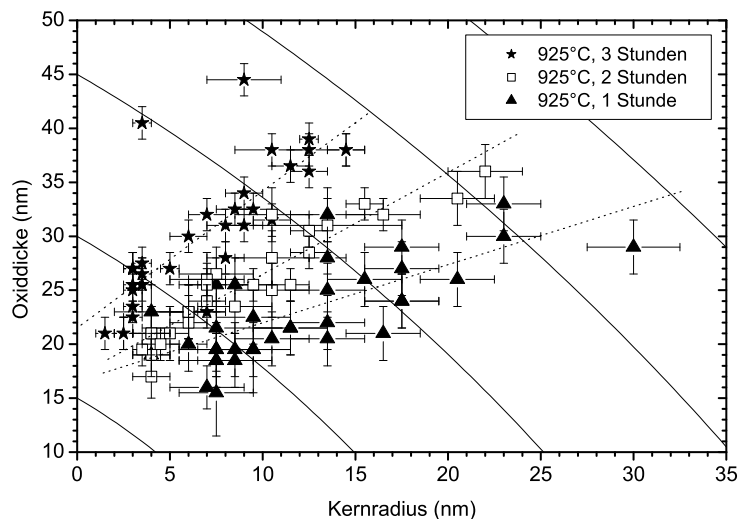


Abbildung 8.4.: Oxiddicke und Si-Kernradius in Abhängigkeit von der Oxidationszeit bei einer Oxidationstemperatur von 925 °C mit 100%  $O_2$ .

tionszeitdauer weiter fortschreitet. Für die Datenreihe der dreistündigen Oxidation ergibt sich jedoch bei einem Kernradius von ca. 3 nm eine Anhäufung von Datenpunkten mit jeweils unterschiedlicher Oxiddicke. Dies kann als Hinweis auf eine selbstlimitierende Oxidation aufgefasst werden. Allerdings sollte sich nach Liu et al. [120] bei einer Temperatur von 925 °C und einem Anfangsradius von 20 nm ein Grenzzadius von ca. 1,75 nm ergeben.

Betrachtet man Oxiddicke und Si-Kernradius nach einer Oxidationsdauer von 3 h und Temperaturen von 925 °C, 950 °C und 975 °C, so lässt sich für alle Temperaturen

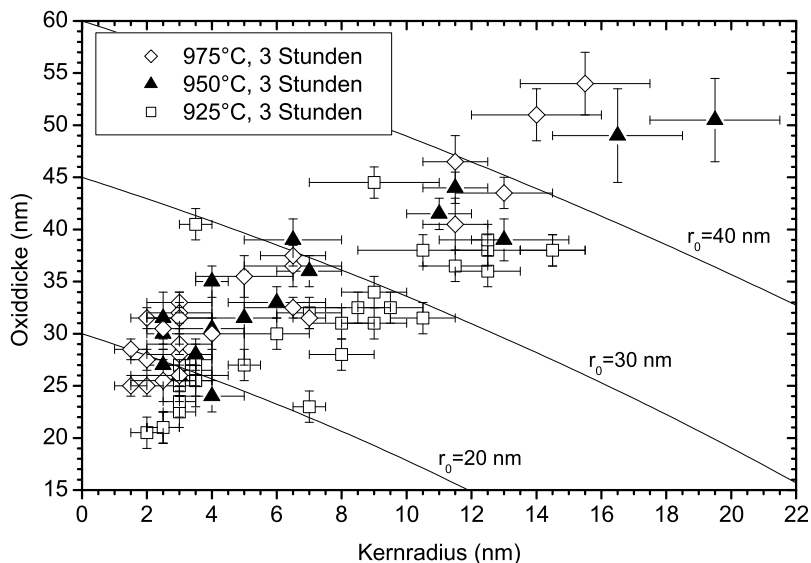


Abbildung 8.5.: Oxiddicke und Si-Kernradius für eine Oxidationszeit von 3 Stunden bei 925 °C, 950 °C und 975 °C mit 100% O<sub>2</sub>. Vergrößerter Ausschnitt siehe Abbildung 8.6.

am unteren Ende der Durchmesserverteilung eine Anhäufung von Datenpunkten mit gleichem Kernradius, aber unterschiedlicher Oxiddicke erkennen. Für 925 °C ergibt sich ein Grenzradius von ca. 2–3 nm, während sich für 950 °C etwa 2,5 nm, und für 975 °C etwa 1,5–2 nm ergibt. Die Temperaturabhängigkeit des Grenzradius deckt sich qualitativ mit den Ergebnissen von Liu et al., die ermittelten Werte liegen jedoch auch hier um einen Faktor 2 über denen von Liu et al [120].

Für diese Diskrepanzen sind zwei Ursachen denkbar. Eine Abweichung der Oxidationstemperaturen könnte zu einem unterschiedlichen Grenzradius führen; allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der selbstlimitierenden Oxidation in diesem Bereich nicht stark genug ausgeprägt um eine solche Abweichung realistisch zu erklären. Weiter besteht die Möglichkeit, dass ein Sauerstofffluss von 100 sccm (der Maximalwert der Versuchsapparatur) nicht zu einer ausreichend hohen Konzentration  $c^*$  des Sauerstoffs im Oxid führt. Dies würde sich direkt auf die Oxidationsrate auswirken, da mit  $h \ll k_s$

$$\frac{B}{A} \approx \frac{k_s c^*}{N_1}. \tag{8.17}$$

### 8.3. Morphologische Instabilitäten

Auch nach dem Wachstum oxidierte Nanodrähte weisen gelegentlich eine morphologische Instabilität auf (Abbildung 8.7). Die amorphe Hülle des Nanodrahts zeigt eine periodische Verformung, welche an die in Kapitel 7 untersuchten Durchmesseroszillationen erinnern. Darüberhinaus lassen sich in dem amorphen Nanodraht kleine periodisch angeordnete Siliziumkristallite erkennen.



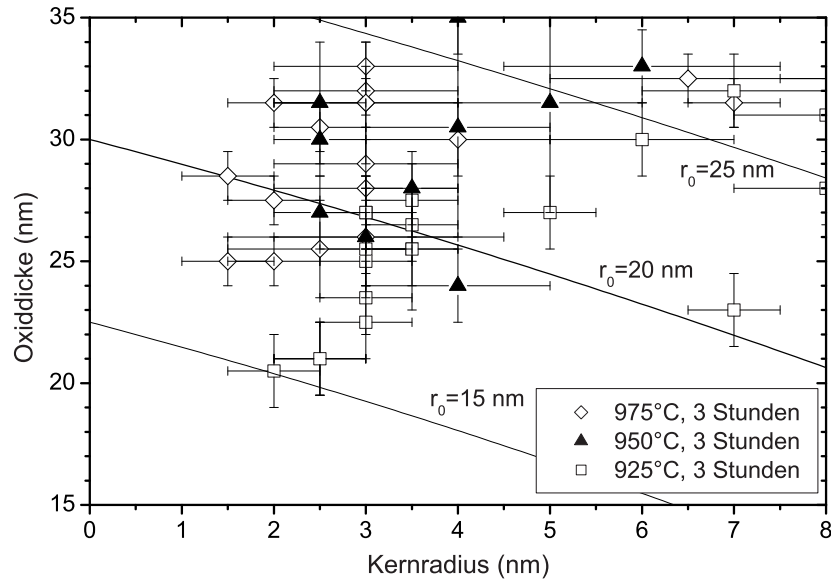


Abbildung 8.6.: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 8.5. Oxiddicke und Si-Kernradius für eine Oxidationszeit von 3 Stunden bei 925 °C, 950 °C und 975 °C mit 100% O<sub>2</sub>. Als kleinste Kernradien ergeben sich bei 925 °C ca. 2–3 nm, bei 950 °C ca. 2,5 nm, und bei 975 °C ca. 1,5–2 nm.

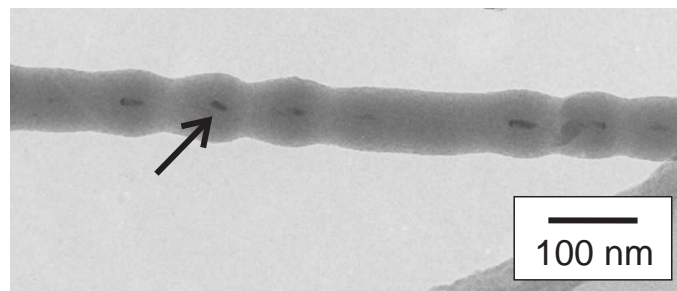


Abbildung 8.7.: TEM-Aufnahme eines oxidierten Nanodrahtes der eine morphologische Instabilität aufweist. Der Pfeil markiert die in den Nanodraht eingebetteten Siliziumkristallite.

Da dieses Phänomen erst nach der Oxidation der Nanodrähte und nicht während des Wachstums auftritt, kann eine Wachstumsinstabilität ausgeschlossen werden. Betrachtet man die in Abbildung 8.8a dargestellte Verteilung der mittleren Durchmesser der stabilen und instabilen Nanodrähte, so zeigt sich, dass im Gegensatz zur Wachstumsinstabilität nun die dünnsten Nanodrähte betroffen sind. Eine Verteilung, bei der nur die dünnsten Strukturen von einer Instabilität betroffen sind, kann als Hinweis auf eine Rayleigh-ähnliche Instabilität gedeutet werden.

Im Falle einer Rayleigh-Instabilität wäre auch eine Abhängigkeit der Instabilitätsperiode vom Durchmesser der zylindrischen Struktur zu beobachten. Für die hier betrachteten Nanodrähte ist eine solche Abhängigkeit in Abbildung 8.8b dargestellt. Eine Ausgleichsgerade durch die Messdaten ergibt eine Periodenlänge von

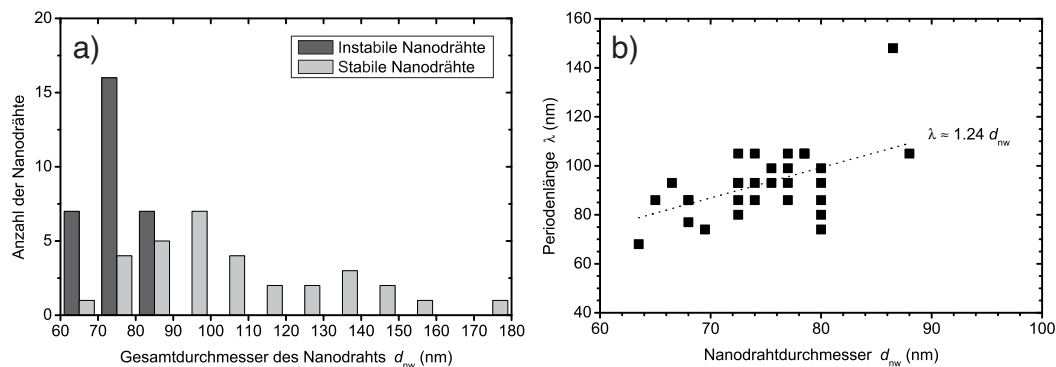


Abbildung 8.8.: Durchmesserverteilung oxidierter Nanodrähte mit (dunkelgrau) und ohne (hellgrau) morphologischer Instabilität.

$\lambda \approx 1,24 \cdot d_{nw}$ , allerdings zeigt sich eine recht große Streuung der Messwerte. Dieser Wert liegt deutlich unter den Werten  $4,508-12,96 \cdot d$  [105, 106], die für Rayleigh-Instabilitäten zylindrischer Strukturen berechnet wurden und weit unter den experimentellen Werten aus [123].

Die Ursache für die geringe Abhängigkeit der Periodenlänge vom Durchmesser könnte mit dem möglichen Entstehungsprozess der Instabilitäten zusammenhängen, für die folgendes Modell vorgeschlagen wird: Bei der Oxidation der (durch Flusssäure zunächst oxidfreien) Nanodrähte entsteht zu Beginn eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche des Nanodrahtes. Diese Oxidschicht könnte nun ähnlich einer Rayleigh-Instabilität eine periodische Variation des Durchmessers entwickeln, so dass sich dickere und dünnere Regionen der Oxidschicht abwechseln. Da nach dem Deal-Grove-Modell der Oxidation von Silizium die Oxidationsrate von der Dicke des bereits vorhandenen Oxids abhängt könnte die Oxidation an den Bereichen der dickeren Oxidschicht langsamer vonstatten gehen. Je nach Oxidationsdauer und -temperatur können die Nanodrähte in den Bereichen des dünneren Oxids vollständig durchoxidieren, während in den Bereichen des dickeren Oxids Reste des ursprünglichen Siliziumkerns verbleiben. Als Ursache nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann jedoch auch eine anisotrope Oxidation des Siliziums oder Auswirkungen der Volumenzunahme während der Oxidation.

## Kapitel 9.

# Nanodrähte mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln

Eine weitere, besonders auffällige Strukturmodifikation stellen Nanodrähte mit eingebetteten Nanopartikeln dar (Abbildung 9.1). Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Nanodrähten bestehen diese nicht aus einem kristallinen Kern und einer amorphen Hülle, sondern erscheinen abgesehen von den Nanopartikeln als vollständig amorph. Vergleichbare Nanodrähte wurden bereits von Wu et al. (2002) [124] sowie Wang et al. (2004) [125] beschrieben.

Bei den von Wu et al. beschriebenen Experimenten wurde eine Probe bestehend aus einer Schicht kristallinem Siliziums, einer Schicht amorphen Siliziums und einer Schicht Gold bei 1030 °C unter Stickstoffatmosphäre in einem Quarzglasrohr getempert. Nach dem Tempervorgang wurden Nanodrähte mit periodisch eingebetteten Nanopartikeln beobachtet. Diese Nanopartikel sollen durch einen Selbstoszillationsprozess während des Nanodrahtwachstums aus der Gold/Siliziumspitze des Nanodrahts entstehen. Die Zusammensetzung der Nanopartikel wurde von Wu et al. mit  $\text{Au}_2\text{Si}$  angegeben.

In der Arbeit von Wang et al. [125] entstehen die Nanodrähte bei der PLD eines Au/Si-Targets. Die beobachteten Nanopartikel sollen dabei vom Target stammen, zufällig an den Nanodrähten haften und teilweise in sie einsinken. Damit lässt sich jedoch nicht erklären, weshalb ein relativ gleichbleibender Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln beobachtet werden konnte.

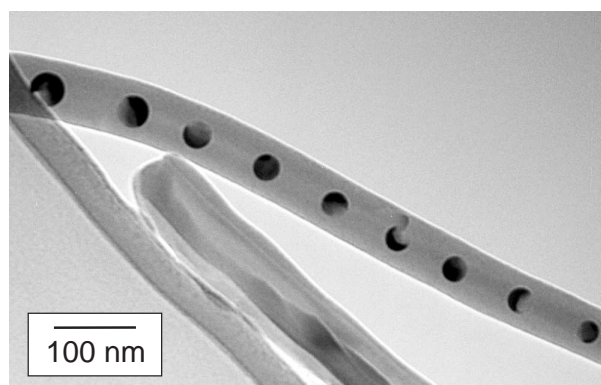


Abbildung 9.1.: TEM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Nanodrahts mit periodisch eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln.

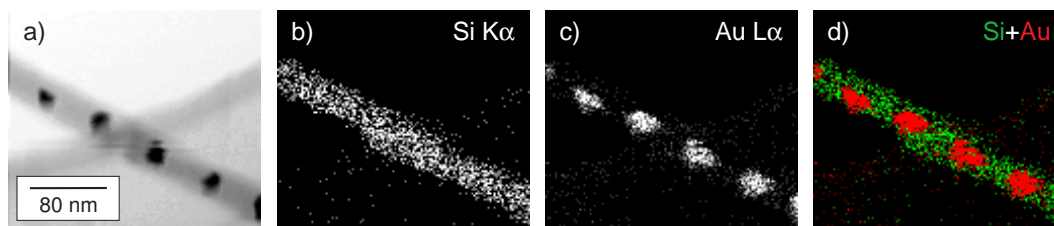


Abbildung 9.2.: STEM-Abbildung (a), sowie TEM-EDXS-Elementverteilungsbild für Si K $\alpha$  (b) und Au L $\alpha$  (c) eines SiO<sub>2</sub>-Nanodrahts mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln. Die Abbildung (d) wurde aus den eingefärbten Abbildungen (b) und (c) zusammengesetzt.

In diesem Kapitel werden die Struktur und chemische Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanodrähte mit eingebetteten Nanopartikeln analysiert. Davon ausgehend wird experimentell die entscheidende Rolle des Sauerstoffs bei der Entstehung der Strukturen nachgewiesen. Anhand der Beobachtungen wird ein auf dem SiO-VLS-Wachstumsmechanismus basierendes Entstehungsmodell aufgestellt, mit dessen Hilfe sich auch die von Wu et al. [124] und Wang et al. [125] vorgestellten Ergebnisse interpretieren lassen.

## 9.1. Struktur der Nanodrähte

Die in den amorphen Nanodraht periodisch eingebetteten Partikel weisen bei Beobachtung im TEM einen hohen Kontrast auf. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Nanopartikeln um Gold-Nanopartikel handelt. Zur Bestätigung wurden EDXS-Untersuchungen der Nanodrähte durchgeführt. Abbildung 9.2a zeigt die STEM-Aufnahme eines solchen Nanodrahtes. Ein EDXS-Elementverteilungsbild für die K $\alpha$ -Kante von Silizium (1,74 keV, Abb. 9.2b) zeigt deutlich, dass der Nanodraht aus Silizium bzw. einer siliziumhaltigen Verbindung besteht. Im EDXS-Elementverteilungsbild für die L $\alpha$ -Kante von Gold (9,711 keV, Abb. 9.2c) lassen sich deutlich die eingebetteten Nanopartikel als helle Punkte identifizieren. In Abbildung 9.2d wurden beide Elementverteilungsbilder farbcodiert überlagert (Silizium: grün, Gold: rot). Für die genaue Zusammensetzung der Nanopartikel bestehen somit drei Möglichkeiten: Die Nanopartikel könnten aus reinem Gold, einem metastabilen Goldsilizid oder aus einer Gold-Silizium-Legierung bestehen, bei der sich die beiden Phasen beim Abkühlen getrennt haben.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung 9.1 fällt auf, dass einige der eingebetteten Nanopartikel nicht vollständig kreisrund zu sein scheinen, sondern Bereiche geringeren Kontrasts auftreten, die ihnen das Aussehen eines Halbmonds verleihen. Diese Beobachtung lässt sich einfach erklären, wenn man davon ausgeht, dass die Nanopartikel nicht aus reinem Gold bestehen, sondern aus einer Gold-Silizium-Legierung hervorgegangen sind, die sich beim Abkühlen in die beiden Phasen Gold und Silizium aufgetrennt hat. Danach stellen die Bereiche hohen Kontrasts die des Goldes, die Bereiche geringen Kontrasts die des Siliziums dar.

Eine HRTEM-Aufnahme eines solchen Nanopartikels bestätigt diese Annahme.

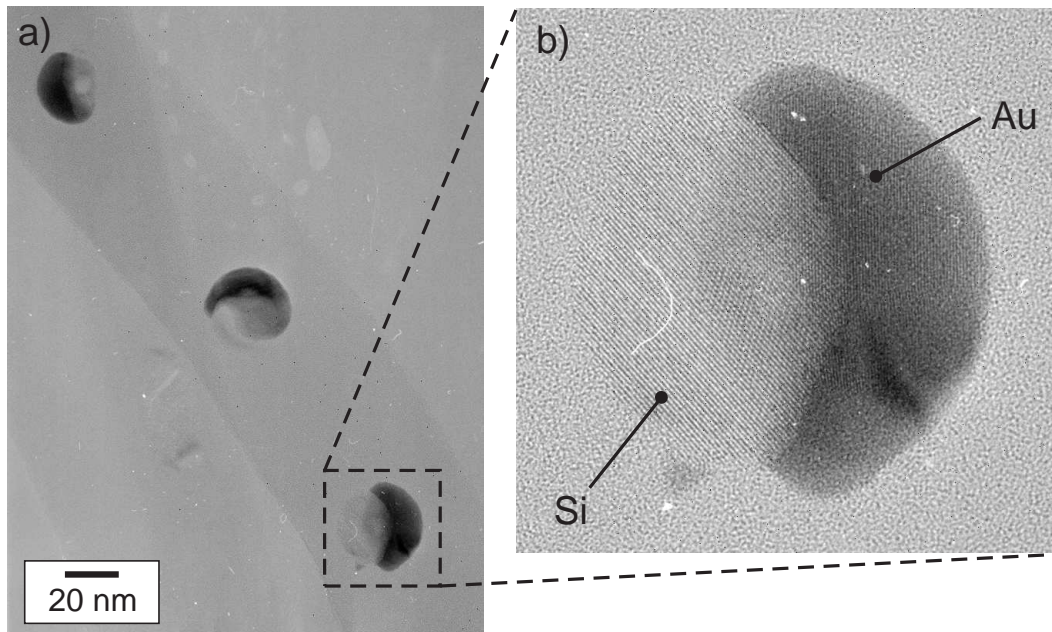


Abbildung 9.3.: HRTEM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Nanodrahts mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln (a). Die Vergrößerung (b) lässt die Netzebenen des Siliziums und des Goldes erkennen.

In Abbildung 9.3 erkennt man, dass die Nanopartikel in der Tat aus zwei Phasen bestehen. Der Netzebenenabstand in der linken Hälfte des Nanopartikels beträgt etwa 0,321 nm und liegt damit nahe am Wert für  $\text{Si}(111)$  von 0,3134 nm. Dieser Bereich stellt somit kristallines Silizium dar. In der rechten Hälfte des Nanopartikels ergibt sich ein Wert von 0,236 nm, welcher sehr gut mit dem Wert für  $\text{Au}(111)$  von 0,2355 nm übereinstimmt. Bei vielen der HRTEM-Aufnahmen ist zwar eine eindeutige Identifizierung des Goldes möglich, allerdings lässt sich kristallines Silizium nur in wenigen Fällen wie hier direkt nachweisen. Es lässt sich somit nicht ausschließen, dass das Silizium auch in amorpher Form vorliegen könnte.

Die chemische Zusammensetzung des amorphen Nanodrahts, sowie der Bereiche geringen Kontrasts der Nanopartikel wurde durch EELS einschließlich der ELNES untersucht. In Abbildung 9.4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Abbildung 9.4a zeigt eine STEM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Nanodrahts mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln mit den Messpunkten an denen EELS-Spektren aufgenommen wurden. In Abbildung 9.4b sind die aufgenommenen Spektren zusammen mit Referenzspektren von Silizium und  $\text{SiO}_2$  dargestellt.

Um die Zusammensetzung des amorphen umgebenden Nanodrahtes zu bestimmen wurde Messpunkt 1 in den Bereich zwischen den Gold/Silizium-Nanopartikeln gelegt. Das zugehörige Spektrum zeigt einen ersten Peak bei 108 eV, somit besteht der Nanodraht aus reinem  $\text{SiO}_2$ . Darüberhinaus ist in Abbildung 9.4a durch den Pfeil der Bereich markiert, an dem ein EELS-Linienscan durchgeführt wurde. Wie auch bei den früheren EELS-Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.1) beobachtet wurde, zersetzt sich das  $\text{SiO}_2$  unter Elektronenbestrahlung. Es handelt sich da-

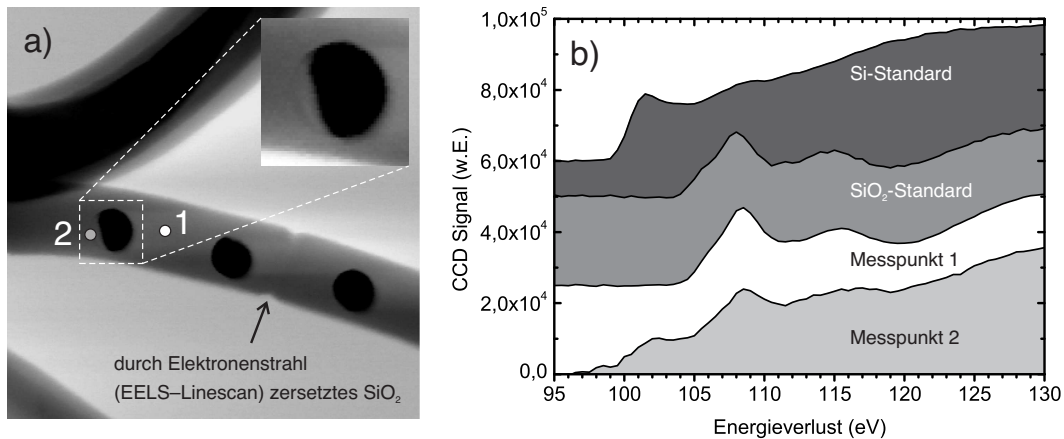


Abbildung 9.4.: STEM-Aufnahme (a) eines Nanodrahts mit eingebetteten Nanopartikeln mit zwei EELS-Messpunkten (1, 2). Die zu den Messpunkten gehörige EELS-Spektren, sowie Referenzspektren von Silizium und  $\text{SiO}_2$  sind in (b) dargestellt.

her mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls um instabiles  $\text{SiO}_2$  niedriger Dichte, vergleichbar zur Oxidhülle der gewöhnlichen Nanodrähte.

Messpunkt 2 wurde in den Bereich niedrigen Kontrasts des Nanopartikels gelegt. Das aufgenommene Spektrum unterscheidet sich deutlich von Spektrum 1: Zusätzlich zum Peak bei 108 eV tritt ein weitere Peak bei 103 eV auf, der auf die Existenz von  $\text{Si}$ -( $\text{Si}_4$ )-Tetraedern hindeutet. Es handelt sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Überlagerung eines  $\text{SiO}_2$ -Spektrums (vom ebenfalls durchstrahlten Oxid) mit einem Siliziumspektrum.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die beobachteten Nanopartikel aus einer Gold-Silizium-Legierung entstanden sind, bei der während des Abkühlens eine Phasentrennung stattgefunden hat. Es ist jedoch nicht vollkommen sicher, ob das Silizium stets in kristalliner Form vorliegt, oder ob auch die amorphe Form möglich ist.

## 9.2. Periodizität der Nanopartikelbildung

Bei einigen der hergestellten Nanodrähte verkleinert sich der Durchmesser der Nanopartikel kontinuierlich, gleichzeitig sinkt der Durchmesser des umgebenden Nanodrahtes (Abbildung 9.5). Mit kleiner werdenden Nanopartikeln verringert sich aber auch der Abstand zwischen den Nanopartikeln. In Abbildung 9.6 sind Abstand und Durchmesser der Nanopartikel für mehrere ausgewertete Nanodrähte gegeneinander aufgetragen. Für jeden der Datensätze zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, allerdings mit teilweise beträchtlicher Streuung. Für die Datenreihe aus TEM-Aufnahme 4b1229 ergibt sich eine Ausgleichsgerade mit einer Steigung von etwa 3,4. Dies entspricht recht gut der minimalen Wellenlänge einer Störung  $\lambda_{\min} = \pi \cdot 2 r_0$ , ab der die Rayleigh-Instabilität eines Zylinders auftritt.



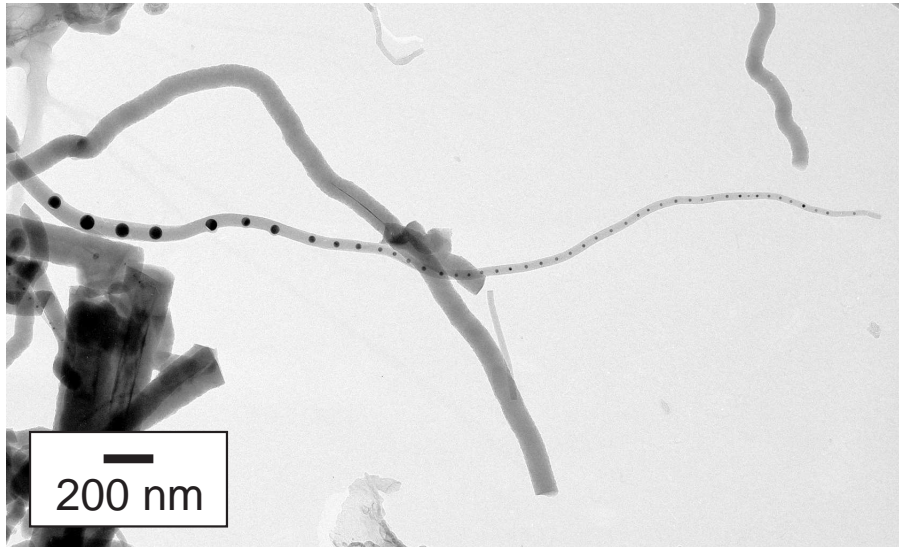
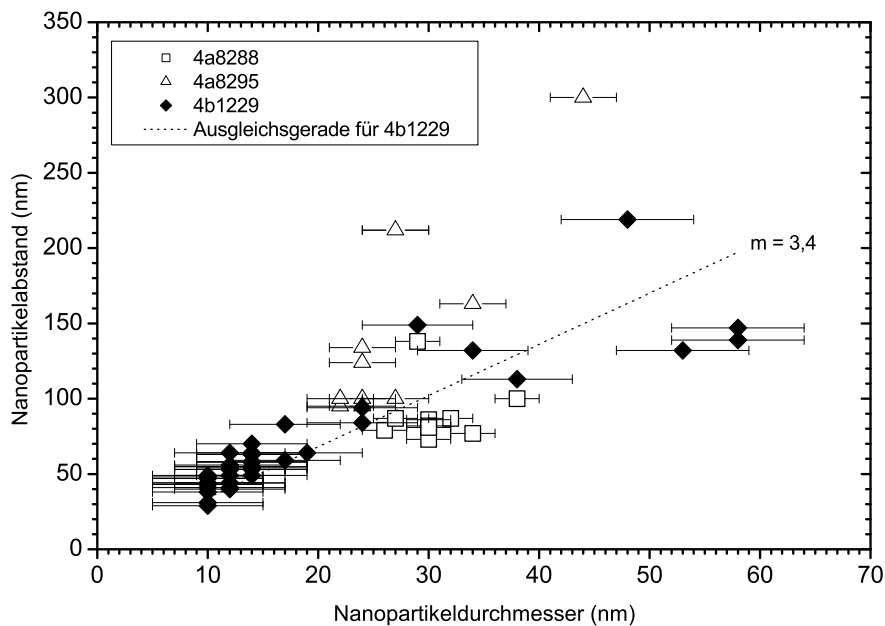


Abbildung 9.5.: TEM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Nanodrahts mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln, deren Durchmesser und Abstand sich kontinuierlich verringern. Dieser Nanodraht entstand während eines Oxidationsexperiments, vermutlich während der Heizphase unter Inertgas.



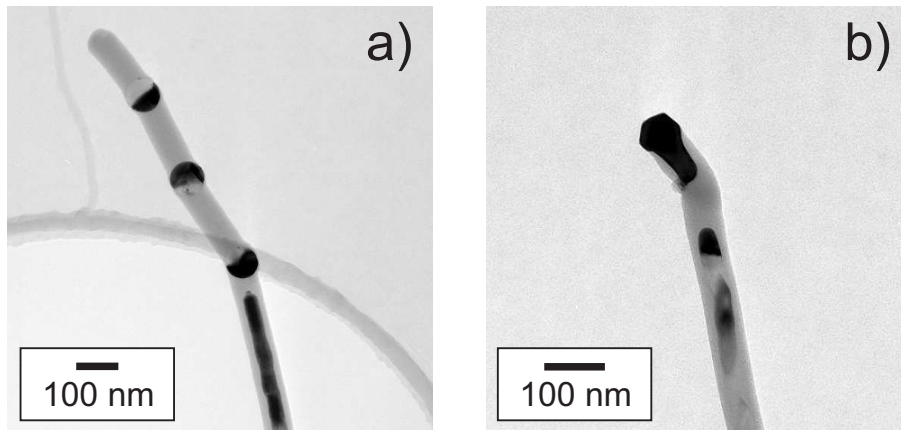


Abbildung 9.7.: Einfluss der Zugabe von Sauerstoff auf das Wachstum der Nanodrähte. TEM-Aufnahmen von Nanodrähten nach Zugabe von (a)  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s und (b)  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s Sauerstoff.

ten kann. Man kann daher annehmen, dass bei der Entstehung der Nanopartikel die Rayleigh-Instabilität eine wichtige Rolle spielt.

### 9.3. Einfluss des Sauerstoffs auf das Wachstum

Die geringfügige Zugabe von Sauerstoff scheint entscheidend für die Entstehung der Nanodrähte mit eingebetteten Nanopartikeln zu sein. Die Versuchsanordnung zur Nanodrahtherstellung wurde zur Untersuchung dieses Zusammenhangs mit einem zusätzlichen elektronisch gesteuerten Nadelventil EVR116 der Firma Pfeiffer ausgerüstet. In Verbindung mit dem Steuergerät RVC300 erlaubt dieses Ventil eine äußerst fein dosierte Zugabe von Sauerstoff während des Nanodrahtwachstums, weit unterhalb des Einsatzbereiches herkömmlicher Massenflussregler.

Mithilfe des Nadelventils wurden nach 15 Minuten regulärem Nanodrahtwachstum Sauerstoffflüsse von  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s oder  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s für zwei Minuten zugegeben<sup>1</sup>. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr für zwei Minuten unterbrochen. Es folgte eine weitere Zugabe von Sauerstoff mit den jeweiligen Flüssen für vier Minuten, gefolgt von fünf Minuten regulärem Wachstum ohne Sauerstoffzugabe.

Abbildung 9.7 zeigt TEM-Aufnahmen von typischen Nanodrähten, die bei verschiedenen Sauerstoffflüssen hergestellt wurden. Allen Beispielen gemeinsam ist der Wechsel von regulärem Nanodrahtwachstum mit seinem kristallinen Kern hin zu den in  $\text{SiO}_2$  eingebetteten Nanopartikeln. In Abbildung 9.7b hat sich ein langgestreckter, vollständig von einer  $\text{SiO}_2$ -Hülle umgebener Gold/Silizium-Tropfen vom restlichen Nanodraht abgespalten. Abbildung 9.7a zeigt die Spitze eines Nanodrahtes mit mehreren eingebetteten Nanopartikeln. Bei einem Sauerstofffluss von  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s ergab sich ein ähnliches Bild wie bei einem Fluss von  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar l/s.

<sup>1</sup>Die Einheit 1 mbar l/s entspricht etwa 0,99 sccm.



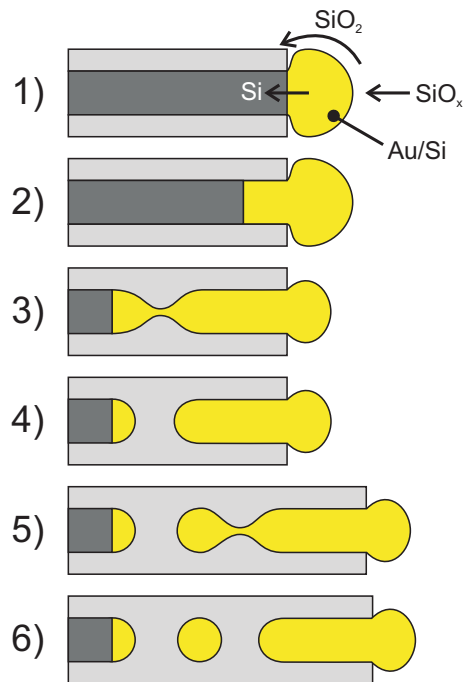


Abbildung 9.8.: Schematische Darstellung des Entstehungsmechanismus der SiO<sub>2</sub>-Nanodrähte mit eingebetteten Gold/Silizium-Nanopartikeln.

## 9.4. Entstehungsmechanismus

Die vorgestellten Ergebnisse lassen sich recht gut auf Basis des SiO-VLS-Modells verstehen (siehe Kapitel 6). In Abbildung 9.8 ist der Entstehungsmechanismus schematisch dargestellt.

Die Anwesenheit von Sauerstoff während des Nanodrahtwachstums führt dazu, dass sich die Stöchiometrie des am Nanodraht ankommenden SiO<sub>x</sub> in Richtung größerer  $x$  verschiebt ( $x > 1$ ) [53]. Bei der an der Gold/Silizium-Spitze des Nanodrahtes stattfindenden Disproportionierung des SiO<sub>x</sub> entsteht nunmehr ein größerer Anteil von SiO<sub>2</sub> im Vergleich zum Silizium. Damit wächst die Oxidhülle des Nanodrahtes schneller als der Siliziumkern. Dies hat zur Folge, dass der flüssige Gold/Silizium-Legierungstropfen an der Spitze des Nanodrahtes in eine zunächst birnenförmige, dann zylindrische Form gezwungen wird. Ab einer bestimmten kritischen Länge (bzw. einem Längen- zu Durchmesser Verhältnis [126]) wird die langgestreckte Form der Gold/Silizium-Legierung instabil, ein Teil der Legierung schnürt sich in Form eines Nanopartikels ab. Die Länge des Legierungs-„Tropfens“ liegt nun wieder unterhalb der kritischen Länge.

Die weitere Zufuhr von SiO<sub>x</sub> führt nun wieder dazu, dass Kern und Hülle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit wachsen. Der Tropfen wird wieder in die Länge gezogen, bis sich ein weiterer Nanopartikel abschnürt. Dieser Vorgang kann sich mehrere Male wiederholen und führt zur periodischen Ausbildung von eingebetteten Nanopartikeln. Gleichzeitig sinkt jedoch die in der Gold/Silizium-Legierung verbleibende Menge an Gold. Während durch das SiO<sub>x</sub> weiter Silizium zugeführt

wird und so der mit dem Abschnüren der Nanopartikel einhergehende Verlust an Silizium ausgeglichen wird, fehlt das in Form der Nanopartikel abgelagerte Gold in der Legierung. Damit verringert sich das Volumen des Tropfens im Laufe der Zeit, der Durchmesser des Nanodrahtes wird kleiner. Ist das Gold vollständig verbraucht endet das Wachstum des Nanodrahtes.

Tabelle 9.1.: Gasfluss und Sauerstoffpartialdruck, sowie nach [53] resultierende ungefähre  $\text{SiO}_x$ -Stöchiometrie.

Sauerstofffluss	Sauerstoffpartialdruck	Stöchiometrie
$1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s	$1,4 \cdot 10^{-5}$ mbar	ca. $\text{SiO}_{1,6}$
$2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s	$3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar	ca. $\text{SiO}_{1,7}$
$5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s	$4,6 \cdot 10^{-5}$ mbar	ca. $\text{SiO}_{1,8}$

Die in Abbildung 9.7 dargestellten Nanodrahtmorphologien bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen und damit  $\text{SiO}_x$ -Stöchiometrien (siehe Tabelle 9.1) können anhand dieses Modells wie folgt verstanden werden: Bei einem geeigneten Sauerstoffpartialdruck (Abbildung 9.7a) entstehen in Übereinstimmung mit dem Modell periodische Ketten von Gold/Silizium-Nanopartikeln. Bei höheren Partialdrücken verschiebt sich die Stöchiometrie des  $\text{SiO}_x$  weiter in Richtung  $x = 2$ . Es bilden sich nur wenige Nanopartikel, da nur geringe Mengen an Silizium zur Verfügung stehen. Bei noch höheren Partialdrücken endet das Wachstum noch vor Ausbildung der ersten Nanopartikel (Abbildung 9.7b).

Die Eingangs erwähnten Beobachtungen von Wu et al. [124] und Wang et al. [125] lassen sich ebenfalls auf diesen Entstehungsmechanismus der Nanopartikel zurückführen. Eine Quelle für gasförmiges  $\text{SiO}$  ist immer dann vorhanden, wenn Silizium in Kontakt mit  $\text{SiO}_2$  bei geringen Sauerstoffpartialdrücken erhitzt wird [127]. Es tritt eine Komproportionierung ein, bei der  $\text{SiO}$  entsteht<sup>2</sup>. Bei der Arbeit von Wu et al. wurde die a-Si-Schicht bei der Probenherstellung kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt, es kann sich dabei eine dünne Oxidschicht auf dem Silizium gebildet haben. Wang et al. stellen das Au/Si-Target aus Pulver des jeweiligen Materials her. Sofern dies nicht unter sauerstofffreien Bedingungen geschieht besitzt jedes der verwendeten Si-Körnchen eine dünne Oxidschicht. Da sich das Target innerhalb des Ofens befindet, ist somit die Entstehung gasförmigen Siliziummonoxids sehr wahrscheinlich. Mögliche Sauerstoffquellen für die Verschiebung der  $\text{SiO}_x$ -Stöchiometrie sind das Vorhandensein von Restsauerstoff aus der Umgebungsluft oder den verwendeten Transportgasen. Am wahrscheinlichsten erscheinen jedoch Undichtigkeiten im Versuchsaufbau, da die notwendigen Sauerstoffflüsse in der gleichen Größenordnung wie Leckraten bei Hochvakuumapparaturen liegen [128]. Es ist anzunehmen, dass diese Nanostrukturen bei vielerlei Experimenten entstehen können, wenn Gold in Kontakt mit Silizium und  $\text{SiO}_2$ , wie Quarzglasrohre oder Oberflächenoxide, erhitzt wird (siehe z.B. Abbildung 9.5).

<sup>2</sup>Dieser Effekt wird beispielsweise angewandt um Si-Wafer im Vakuum von ihrer natürlichen Oxidschicht zu befreien.

# Kapitel 10.

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik eine Apparatur zur Herstellung von Nanodrähten aufgebaut und erfolgreich Silizium/SiO<sub>2</sub>-Nanodrähte auf goldbeschichteten Siliziumsubstraten hergestellt. Die aus einer Kombination von Siliziummonoxidverdampfung mit dem Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus entstehenden Nanodrähte wurden erstmalig im Detail analysiert und das Modell für den VLS-Wachstumsmechanismus erweitert.

In *Kapitel 5* wurde zunächst die Struktur der Nanodrähte untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Nanodrähte aus einem kristallinen Siliziumkern von ca. 15–75 nm Durchmesser und einer ca. 7–35 nm dicken amorphen Oxidhülle bestehen. Der Kern der Nanodrähte kann über mehrere Mikrometer einkristallin sein, es treten jedoch gelegentlich auch Defekte wie Stapelfehler oder Zwillinge auf. Die chemische Zusammensetzung der Oxidhülle wurde zu reinem SiO<sub>2</sub> bestimmt. Die Durchmesser-Verteilung mit ihrem linearen Zusammenhang zwischen Kernradius und Hüllendicke zeigt, dass die Nanodrähte aus der Disproportionierung von SiO entstehen. Die Dichte der Oxidhülle wurde ebenfalls aus der Durchmesser-Verteilung bestimmt, sie liegt niedriger als bei durch thermische Oxidation erzeugtem SiO<sub>2</sub>. An der Spitze der Nanodrähte konnte durch verschiedene Verfahren der Elektronenmikroskopie ein Goldtropfen nachgewiesen werden, was auf einen dem VLS-Mechanismus verwandten Wachstumsprozess schließen ließ. Die Analyse der kristallographischen Wachstumsrichtungen konnte diese Annahme weitgehend bestätigen, da auch bei den hier untersuchten Nanodrähten ein Wechsel der Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$  bei dünnen, zu  $\langle 111 \rangle$  bei dickeren Nanodrähten stattfand. Eine Ausnahme bildet jedoch die Gruppe der dicksten Nanodrähte, für die eine Wachstumsrichtung von  $\langle 110 \rangle$  festgestellt wurde. Dies lässt auf eine Verwandtschaft mit den Nanodrähten mit Durchmesserinstabilität schließen.

In *Kapitel 6* wurden einige Eigenschaften des Wachstumsmechanismus untersucht. Es zeigte sich, dass nur innerhalb eines Temperaturbereichs von 800–925 °C ein Nanodrahtwachstum möglich ist. Außer mit Gold als wachstumsförderndem Metall lassen sich Nanodrähte auch mit Nickel und Chrom herstellen, mit Aluminium hingegen ist kein Nanodrahtwachstum zu beobachten. Die Position des Nanodrahtwachstums konnte durch Verwendung einer Maske bei der Goldbeschichtung kontrolliert werden. Aus den Ergebnissen dieses und des vorherigen Kapitels wurde ein Modell eines Wachstumsmechanismus konzipiert, welches SiO-Verdampfung und VLS-Mechanismus kombiniert.

Neben den regulären Nanodrähten treten auch Nanodrähte mit einer Durchmes-

serinstabilität auf. Dieses Phänomen wurde in *Kapitel 7* behandelt. Für die Rayleigh-Instabilität wurde ein Kriterium entwickelt, um das Auftreten dieser Instabilität nachzuweisen. Die Anwendung dieses Kriteriums auf die hergestellten Nanodrähte konnte einen Einfluss der Rayleigh-Instabilität ausschließen, so dass ein Selbstoszillationsprozess als Ursache für die morphologische Instabilität nachgewiesen werden konnte. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich diese Nanodrähte von den regulären nur in ihrer äußeren Form, nicht jedoch in ihrem inneren Aufbau aus kristallinem Kern und amorpher Oxidhülle unterscheiden. Die Quantifizierung der Oszillation erlaubte den Vergleich mit existierender Literatur zu diesem Thema. Abschließend wurde die Möglichkeit des Auftretens von deterministischem Chaos erörtert.

Um den Durchmesserbereich der Quanteneffekte zu erreichen ist eine weitere Verkleinerung des Nanodrahtdurchmessers nötig. Dies ist mit der thermischen Oxidation der Nanodrähte möglich, welche in *Kapitel 8* untersucht wurde. Wie für zylindrische Strukturen vorausgesagt trat auch bei den hier untersuchten Nanodrähten eine Verlangsamung des Oxidwachstums für kleine Durchmesser auf. Ebenfalls waren Anzeichen für eine selbstlimitierende Oxidation zu beobachten. Die dünnsten Nanodrähte weisen bei der Oxidation eine mit der Rayleigh-Instabilität vergleichbare morphologische Instabilität auf.

Eine weitere Besonderheit beim Nanodrahtwachstum stellen die Nanodrähte mit periodisch eingebetteten Gold/Silizium-Nanokristallen dar. Die Zusammensetzung der Nanokristalle wurde in *Kapitel 9* durch analytische Elektronenmikroskopie bestimmt und deren Entstehung aufgrund eines erhöhten Sauerstoffpartialdrucks anhand einer Erweiterung des SiO-VLS-Wachstumsmechanismus erklärt.

Die hier zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass eine Herstellung von Siliziumnanodrähten durch Kombination von SiO-Verdampfung und dem VLS-Mechanismus möglich ist. Die Struktur der Nanodrähte wurde erstmals untersucht und ihre Entstehung nach dem VLS-Mechanismus und die Rolle des Metalls zweifelsfrei nachgewiesen. Im Gegensatz zur Herstellung von Nanodrähten mittels MBE oder CVD zeichnet der geringe apparative Aufwand und die relative Einfachheit des Prozesses dieses Verfahren aus.

Weiterer Untersuchung bedürfen die Möglichkeiten der Durchmesser-, Positions- und Längenkontrolle der Nanodrähte, um zum konventionellen VLS-Wachstum aufzuschließen. Hierfür ist neben einer Positionskontrolle der Goldinseln durch geeignete Strukturen auch die Verbesserung der Versuchsanlage nötig, idealerweise in Kombination mit epitaktischem Wachstum der Nanodrähte. Es ist jedoch momentan nicht klar, ob ein epitaktisches Wachstum durch verbessertes Reaktordesign und weiter optimierte Versuchsparameter möglich sein wird, oder ob aufgrund des immer anwesenden SiO<sub>2</sub> ein epitaktisches Wachstum prinzipiell verhindert wird.

Die direkte Herstellung von Nanodrähten mit einem Kerndurchmesser von wenigen Nanometern ist ein weiteres Ziel, welches es zu erreichen gilt. Hierzu müsste das bislang schlecht reproduzierbare Wachstum der Nanodrähte mit Goldnanokristallen optimiert werden, oder andere Arten von kleinsten Wachstumskeimen, etwa Aerosolpartikel, verwendet werden.

Von großem Interesse sind außerdem die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte. Hierzu wurden bereits erste Versuche zur Kontaktierung mittels Elektro-

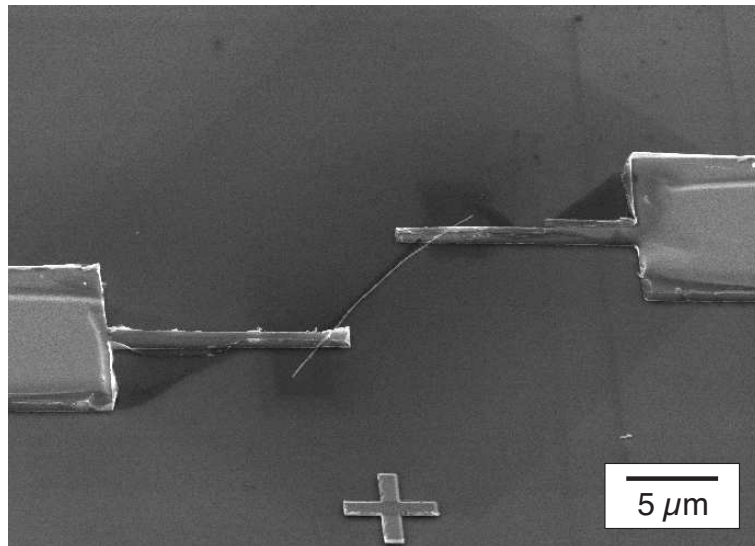


Abbildung 10.1.: REM-Aufnahme eines durch Elektronenstrahlolithographie kontaktierten Nanodrahtes, bei dem die Oxidhülle durch Fluss säure entfernt wurde.

nenstrahlolithographie durchgeführt (Abbildung 10.1). Die Rolle der Metallpartikel auf die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte, der Einfluss der Quanteneffekte bei dünnsten Nanodrähten und die mögliche Anwendung als Sensoren stellen vielversprechende Forschungsgebiete dar.



# Anhang A.

## Abkürzungen und Formelzeichen

### A.1. Abkürzungen

**CBE** Chemical Beam Epitaxy, Molekularstrahlepitaxie mit Precursorstrahl.

**CVD** Chemical Vapor Deposition, Gasphasenabscheidung.

**EELS** Electron Energy Loss Spectroscopy, Elektronen-Energieverlust Spektroskopie.

**ELNES** Energy Loss Near Edge Structure, kantennahe Feinstruktur des Elektronen-Energieverlust-Spektrums (EELS).

**HRTEM** Hochauflösungs- (High Resolution) Transmissionselektronenmikroskop.

**ICM** Interface Clusters Mixture (-Modell).

**LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbit, energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital.

**MBE** Molecular Beam Epitaxy, Molekularstrahlepitaxie.

**OA** Oxide assisted growth, oxidgefördertes Wachstum.

**PLD** Pulsed Laser Deposition,

**RB** Random Bonding (-Modell).

**REM** Rasterelektronenmikroskop.

**RM** Random Mixture (-Modell).

**sccm** Standard-Kubikzentimeter pro Minute, bei 20 °C und 1013 mbar Druck.

**STEM** Scanning-TEM.

**TEM** Transmissionselektronenmikroskop.

**TBA**s Tributylarsin.

**TEGa** Triethylgallium.

**TMGa** Trimethylgallium.

**TMIn** Trimethylindium.

**VLS** Vapor-Liquid-Solid (-Wachstumsmechanismus).

**XANES** X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy.

## A.2. Formelzeichen

*a* Gitterkonstante.

$c_{GS}$  Sauerstoffkonzentration nahe der Oxidoberfläche.

$c^*$  Gleichgewichtssauerstoffkonzentration im Oxid.

$c_0$  Sauerstoffkonzentration an der inneren Oberfläche des Oxids.

$c_i$  Sauerstoffkonzentration an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche.

$D_s$  Diffusionskonstante der Oberflächendiffusion.

$G$  Gibbs Freie Energie.

$h$  Massentransportkoeffizient der Gasphase.

$I_n$  Modifizierte Bessel-Funktion 1. Art und Ordnung  $n$ .

$J_n$  Bessel-Funktion 1. Art und Ordnung  $n$ .

$K$  Oberflächenkrümmung  $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ .

$K_n$  Modifizierte Bessel-Funktion 2. Art und Ordnung  $n$ .

$\alpha$  Störungsamplitude der Rayleigh-Instabilität

$\sigma$  Spezifische Oberflächenenergie.

$\mu$  Chemisches Potential.

$\nu$  Anzahl diffundierender Atome pro Flächeneinheit

$\Omega$  Spezifisches Atomvolumen.

$\rho$  Dichte.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore. No exponential is forever. Technischer Bericht, Intel (USA) (2003). URL [ftp://download.intel.com/research/silicon/Gordon\\_Moore\\_ISSCC\\_021003.pdf](ftp://download.intel.com/research/silicon/Gordon_Moore_ISSCC_021003.pdf).
- [2] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert und L. Samuelson. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. *Nano Lett.* (2004).
- [3] G. W. Sears. A mechanism of whisker growth. *Acta Metal.* **3**, 367–369 (1955).
- [4] E. S. Greiner, J. A. Gutowski und W. C. Ellis. Preparation of silicon ribbons. *J. Appl. Phys.* **32**, 2489–2490 (1961).
- [5] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson und S. M. Arnold. Study of the filamentary growth of silicon crystals from the vapor. *J. Appl. Phys.* **35**(10), 2993–3000 (1964).
- [6] R. S. Wagner und W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* **4**(5), 89–90 (1964).
- [7] E. I. Givargizov. *Highly Anisotropic Crystals* (D. Reidel, 1987).
- [8] E. I. Givargizov. Growth of whiskers by the vapor-liquid-solid mechanism. In: E. Kaldis (Herausgeber), *Current Topics in Materials Science*, 79–145 (North-Holland, 1978), 1. Auflage.
- [9] R.-Q. Zhang, Y. Lifshitz und S.-T. Lee. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires. *Adv. Mater.* **15**(7-8), 635–640 (2003).
- [10] E. I. Givargizov und A. A. Chernov. Rate of whisker growth by the vapor-liquid-crystal mechanism and the role of surface energy. *Sov. Phys. Crystallogr.* **18**(1), 89–92 (1973).
- [11] E. I. Givargizov. Periodic instability in whisker growth. *J. Crystal Growth* **20**, 217–226 (1973).
- [12] Y. Cui, Q. Wei, H. Park und C. M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* **293**, 1289–1292 (2001).
- [13] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee und S. T. Lee. Silicon nanowires as chemical sensors. *Chem. Phys. Lett.* **369**, 220–224 (2003).

- [14] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim und C. M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science* **294**, 1313–1317 (2001).
- [15] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal und C. M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature* **421**, 241–245 (2003).
- [16] G. D. Sanders und Y.-C. Chang. Optical properties of free-standing silicon quantum wires. *Appl. Phys. Lett.* **60**(20), 2525–2527 (1992).
- [17] K. W. Adu, H. R. Gutiérrez, U. J. Kim, G. U. Sumanasekera und P. C. Eklund. Confined phonons in Si nanowires. *Nano Lett.* **5**(3), 409–414 (2005).
- [18] G. Radnoczi, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, S. F. Gong und M.-A. Hasan. Al induced crystallization of a-Si. *J. Appl. Phys.* **69**(9), 6394–6399 (1991).
- [19] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg und L. Samuelson. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. *Appl. Phys. Lett.* **80**(6), 1058–1060 (2002).
- [20] N. Panev, A. I. Persson, N. Sköld und L. Samuelson. Sharp exciton emission from single InAs quantum dots in GaAs nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **83**(11), 2238–2240 (2003).
- [21] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, C. Thelander, A. I. Persson, K. Deppert, L. R. Wallenberg und L. Samuelson. Nanowire resonant tunneling diodes. *Appl. Phys. Lett.* **81**(23), 4458–4460 (2002).
- [22] C. Thelander, T. Martensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg und L. Samuelson. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **83**(10), 2052–2054 (2003).
- [23] A. Imamoglu und Y. Yamamoto. Turnstile device for heralded single photons: Coulomb blockade of electron and hole tunneling in quantum confined p-i-n heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **72**(2), 210–213 (1994).
- [24] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu und A. Imamoglu. A quantum dot single-photon turnstile device. *Science* **290**, 2282–2285 (2000).
- [25] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie und M. Pepper. Electrically driven single-photon source. *Science* **295**, 102–105 (2002).
- [26] O. Benson, C. Santori, M. Pelton und Y. Yamamoto. Regulated and entangled photons from a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **84**(11), 2513–2516 (2000).
- [27] Y. Wu, R. Fan und P. Yang. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires. *Nano Lett.* **2**(2), 83–86 (2002).

- [28] A. M. Morales und C. M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* **279**, 208–211 (1998).
- [29] B. J. Ohlsson, M. T. Björk, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson und L. R. Wallenberg. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nano-whiskers. *Appl. Phys. Lett.* **79**(20), 3335–3337 (2001).
- [30] S. T. Lee, N. Wang, Y. F. Zhang und Y. H. Tang. Oxide-assisted semiconductor nanowire growth. *MRS Bull.* **24**, 36–42 (1999).
- [31] H. Y. Peng, Z. W. Pan, L. Xu, X. H. Fan, N. Wang, C.-S. Lee und S.-T. Lee. Temperature dependence of si nanowire morphology. *Adv. Mater.* **13**(5), 317–320 (2001).
- [32] N. Wiberg. *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin, 1995), 101. Auflage.
- [33] S. M. Sze. *Semiconductor Devices - Physics and Technology* (John Wiley & Sons, 1985).
- [34] J. Heitmann. *Größenkontrollierte Herstellung von Silizium-Nanokristallen und ihre Charakterisierung*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle (Saale) (2003).
- [35] M. L. Cohen und T. K. Bergstresser. Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures. *Phys. Rev.* **141**(24), 789–796 (1966).
- [36] H. Kohno, T. Iwasaki und S. Takeda. Growth, structure and properties of chains of crystalline-Si nanospheres. *Mat. Sci. Eng. B* **96**, 76–79 (2002).
- [37] S. K. Ghandhi. *VLSI Fabrication Principles* (John Wiley & Sons, 1994), 2. Auflage.
- [38] A. Weiss und A. Weiss. Über eine neue Siliziumdioxid-Modifikation mit Faserstruktur und Kettenmolekeln. *Naturwissenschaften* **41**(1), 12 (1954).
- [39] H. Karttunen, P. Kröger, H. Oja, M. Poutanen und K. J. Donner (Herausgeber). *Fundamental Astronomy* (Springer-Verlag, 1996), 3. Auflage.
- [40] I. Elhofer. *Reaktivität und Struktur von festem Siliciummonoxid*. Dissertation, Technische Universität Wien (2000).
- [41] H.-D. Klein und F. König. Production, properties and application of silicon monoxide. In: R. Corriu und P. Jutzi (Herausgeber), *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds*, 141–145 (Vieweg, 1996).
- [42] X. Huang, K. Terashima und K. Hoshikawa. SiO vapor pressure in an SiO<sub>2</sub> glass/Si melt/SiO equilibrium system. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1153–L1155 (1999).
- [43] T. Carlberg. Calculated solubilities of oxygen in liquid and solid silicon. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1940–1942 (1986).

- [44] H. N. Potter. Trans. Electrochem. Soc. **12**, 191 (1907).
- [45] U. Schubert und T. Wieder. Structure and reactivity of solid SiO. In: P. Jutzi und U. Schubert (Herausgeber), *Silicon Chemistry* (Wiley-VCH, 2003).
- [46] A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer und H. Fuess. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO). J. Non-Cryst. Solids **320**, 255–280 (2003).
- [47] R. J. Temkin. An analysis of the radial distribution function of SiO<sub>x</sub>. J. Non-Cryst. Solids **17**, 215–230 (1975).
- [48] H. R. Philipp. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. Solids **32**, 1935–1945 (1971).
- [49] H. R. Philipp. Optical and bonding model for non-crystalline SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> materials. J. Non-Cryst. Solids **8-10**, 627–632 (1972).
- [50] G. W. Brady. A study of amorphous SiO. J. Phys. Chem. **63**, 1119–1120 (1959).
- [51] C. F. George und P. D'Antonio. An electron diffraction study of amorphous silicon oxide films. J. Non-Cryst. Solids **34**, 323–334 (1979).
- [52] K. Schulmeister und W. Mader. TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide. J. Non-Cryst. Solids **320**, 143–150 (2003).
- [53] U. Kahler. *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO<sub>2</sub>*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000).
- [54] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle und G. Lucovsky. Study of SiO<sub>x</sub> decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO<sub>2</sub> matrix. J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 507–512 (1998).
- [55] S. Mukherjee und B. R. Cooper. Coarsening in the presence of vacancies. Mat. Sci. Eng. A **248**, 101–114 (1998).
- [56] C. Spinella, S. Lombardo und F. Priolo. Crystal grain nucleation in amorphous silicon. J. Appl. Phys. **84**, 5383–5414 (1998).
- [57] H. Okamoto und T. B. Massalski. Au-Si (Gold-Silicon). In: T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian und L. Kacprzak (Herausgeber), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 1, 428–431 (ASM International, 1990).
- [58] E. R. Weber. Solubility of Au in Si. In: *Properties of Silicon* (INSPEC, 1988).
- [59] W. M. Bullis. Properties of gold in silicon. Solid State Elec. **9**, 143 (1966).
- [60] T. I. Kamins, R. S. Williams, T. Hesjedal und J. S. Harris. Chemically vapor deposited Si nanowires nucleated by self-assembled Ti islands on patterned and unpatterned Si substrates. Physica E **13**, 995–998 (2002).

- [61] R. S. Wagner und W. C. Ellis. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 1053–1064 (1965).
- [62] L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström und P. A. Psaras. Crystallization of amorphous silicon during thin-film gold reaction. *J. Appl. Phys.* **62**(9), 3647–3655 (1987).
- [63] Y. Wakayama und S.-I. Tanaka. Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale. *Surf. Sci.* **420**, 190–199 (1999).
- [64] G. A. Bootsma und H. J. Gassen. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. *J. Crystal Growth* **10**, 223–234 (1971).
- [65] J. Kasahara, K. Kajiwara und T. Yamada. GaAs whiskers grown by a thermal decomposition method. *J. Crystal Growth* **38**, 23–28 (1977).
- [66] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. K. M. Koguchi und H. Kikibayashi. GaAs free-standing quantum-size wires. *J. Appl. Phys.* **74**(5), 3162–3171 (1993).
- [67] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele und T. Y. Tan. Silicon nanowhiskers grown on  $\langle 111 \rangle$  Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **84**(24), 4968–4970 (2004).
- [68] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber und P. Yang. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Adv. Mater.* **13**(2), 113–116 (2001).
- [69] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg und L. Samuelson. One-dimensional steeplechase for electrons realized. *Nano Lett.* **2**(2), 87–89 (2002).
- [70] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui und H. Ruda. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**(3), 554–557 (1997).
- [71] J. L. Liu, S. J. Cai, G. L. Jin, S. G. Thomas und K. L. Wang. Growth of Si whiskers on Au/Si(111) substrate by gas source molecular beam epitaxy (MBE). *J. Crystal Growth* **200**, 106–111 (1999).
- [72] X. Duan und C. M. Lieber. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Adv. Mater.* **12**(4), 298–302 (2000).
- [73] M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian und E. C. Dickey. Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method. *Appl. Phys. Lett.* **79**(10), 1546–1548 (2001).

- [74] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith und C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* **415**, 617–620 (2002).
- [75] B. J. Ohlsson, M. T. Björk, A. I. Persson, C. Thelander, L. R. Wallenberg, M. H. Magnusson, K. Deppert und L. Samuelson. Growth and characterization of GaAs and InAs nano-whiskers and InAs/GaAs heterostructures. *Physica E* **13**, 1126–1130 (2002).
- [76] H. Kohno und S. Takeda. Periodic instability in growth of chains of crystalline-silicon nanospheres. *J. Crystal Growth* **216**, 185–191 (2000).
- [77] D. V. Ragone. *Thermodynamics of Materials*, Band 2 (John Wiley & Sons, 1995).
- [78] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell und C. M. Lieber. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.* **4**(3), 433–436 (2004).
- [79] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang und C. M. Lieber. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **78**(15), 2214–2216 (2001).
- [80] V. Schmidt, S. Senz und U. Gösele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Lett.* (in Druck) (2005).
- [81] Q. Tang, X. Liu, T. I. Kamins, G. S. Solomon und J. S. Harris. Nucleation of Ti-catalyzed self-assembled kinked Si nanowires grown by gas source MBE. *J. Crystal Growth* **251**, 662–665 (2003).
- [82] R. S. Wagner und C. J. Doherty. Mechanism of branching and kinking during VLS crystal growth. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* **115**(1), 93–99 (1968).
- [83] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello und S. T. Lee. One-dimensional growth mechanism of crystalline silicon nanowires. *J. Crystal Growth* **197**, 136–140 (1999).
- [84] C. P. Li, C. S. Lee, X. L. Ma, N. Wang, R. Q. Zhang und S. T. Lee. Growth direction and cross-sectional study of silicon nanowires. *Adv. Mater.* **15**(7-8), 607–609 (2003).
- [85] T. Y. Tan, S. T. Lee und U. Gösele. A model for growth directional features in silicon nanowires. *Appl. Phys. A* **74**, 423–432 (2002).
- [86] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. Lam, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello und S. T. Lee. Bulk-quantity Si nanowires synthesized by SiO sublimation. *J. Crystal Growth* **212**, 115–118 (2000).
- [87] W. S. Shi, Y. F. Zheng, N. Wang, C. S. Lee und S. T. Lee. Microstructures of gallium nitride nanowires synthesized by oxide-assisted method. *Chem. Phys. Lett.* **345**(5-6), 377–380 (2001).

- [88] W. S. Shi, Y. F. Zheng, N. Wang, C. S. Lee und S. T. Lee. A general synthetic route to III-V compound semiconductor nanowires. *Adv. Mater.* **13**(8), 591–594 (2001).
- [89] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy* (Springer-Verlag, 1985).
- [90] B. Fultz und J. M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (Springer-Verlag, 2002), 2. Auflage.
- [91] J. W. Eddington. *Practical Electron Microscopy in Materials Science* (Philips, Eindhoven, 1976).
- [92] G. S. Chen, C. B. Boothroyd und C. J. Humphreys. Novel fabrication method for nanometer-scale silicon dots and wires. *Appl. Phys. Lett.* **62**(16), 1949–1951 (1993).
- [93] P. B. Moynagh und P. J. Rosser. Thermal oxidation of Si. In: *Properties of Silicon*, Kapitel 16, 469–479 (INSPEC, 1988).
- [94] Y. Wakayama, H. Fujinuma und S. ichiro Tanaka. Nanoscale liquid phase epitaxy between Si and Au nanoparticles. *J. Mater. Res.* **13**(6), 1492–1496 (1998).
- [95] D. Tham. Determination of nanowire growth direction by electron diffraction (Konferenzbeitrag MRS Fall Meeting 2004, Boston) (2004).
- [96] X. L. Ma, Y. L. Zhu und Z. Zhang. Growth orientation of one-dimensional silicon nanowires prepared by thermal evaporation. *Phil. Mag. Lett.* **82**(8), 461–468 (2002).
- [97] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya und D. C. Jacobson. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.* **70**(11), 1643–1646 (1993).
- [98] M. Zacharias und P. Streitenberger. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. *Phys. Rev. B* **62**(12), 8391–8396 (2000).
- [99] W. G. Pfann. *Zone Melting*, 198–208 (John Wiley & Sons, 1958).
- [100] J. L. Murray und A. J. McAlister. Al–Si (Aluminium–Silicon). In: T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian und L. Kacprzak (Herausgeber), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 1, 211–213 (ASM International, 1990), 2. Auflage.
- [101] A. B. Gokhale und G. J. Abbaschian. Cr–Si (Chromium–Silicon). In: T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian und L. Kacprzak (Herausgeber), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 2, 1333–1335 (ASM International, 1990), 2. Auflage.
- [102] P. Nash und A. Nash. Ni–Si (Nickel–Silicon). In: T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian und L. Kacprzak (Herausgeber), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 3, 2859–2861 (ASM International, 1990), 2. Auflage.

- [103] H. Hofmeister, P. Ködderitzsch und J. Dutta. Structure of nanometersized silicon particles prepared by various gas phase processes. *J. Non-Crystalline Solids* **232-234**, 182–187 (1998).
- [104] J. A. F. Plateau. *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires* (Gauthier–Villars, Paris, 1873).
- [105] Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.* **10**(4), 4–13 (1878).
- [106] F. A. Nichols und W. W. Mullins. Surface- (interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity. *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 1840–1848 (1965).
- [107] R. F. Sekerka und T. F. Marini. Dynamics of morphological change during solid-solid transformations. In: H. Aaronson, D. Laughlin, R. Sekerka und C. Wayman (Herausgeber), *Solid–Solid Phase Transformations*, 67–84 (The Metallurgical Society of AIME, 1982).
- [108] J.-H. Choy, S. A. Hackney und J. K. Lee. Nonlinear stability analysis of the diffusional spheroidization of rods. *J. Appl. Phys.* **77**(11), 5647–5654 (1995).
- [109] Q. Ma. A model for the breakup of rod morphologies. *Scripta Mater.* **36**(1), 77–82 (1997).
- [110] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun und Y. Homma. Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys. *J. Appl. Phys.* **93**(7), 3886–3892 (2003).
- [111] C. Bischof und W. Possart. *Adhäsion* (Akademie-Verlag, Berlin, 1983).
- [112] H. Y. Peng, N. Wang, W. S. Shi, Y. F. Zhang, C. S. Lee und S.-T. Lee. Bulk-quantity Si nanosphere chains prepared from semi-infinite length Si nanowires. *J. Appl. Phys.* **89**(1), 727–731 (2001).
- [113] H. Kohno und H. Yoshida. Lévy-type complex diameter modulation in semiconductor nanowire growth. *Solid State Comm.* **132**, 59–62 (2004).
- [114] H. Schuster. *Deterministic Chaos* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995), 3. Auflage.
- [115] C. L. Claeys, R. F. D. Keersmaecker und G. J. Declerck. Technology and kinetics of SiO<sub>2</sub> growth. In: P. Balk (Herausgeber), *The Si–SiO<sub>2</sub> System*, Kapitel 2, 21–75 (Elsevier, 1988).
- [116] B. E. Deal und A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.* **36**(12), 3770–3778 (1965).
- [117] D. B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix und K. C. Saraswat. Two-dimensional thermal oxidation of silicon–II. Modeling stress effects in wet oxides. *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-35**(1), 25–37 (1988).



- [118] D. B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix und K. C. Saraswat. Two-dimensional thermal oxidation of silicon–I. Experiments. *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-34**(5), 1008–1017 (1987).
- [119] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, N. M. Johnson, F. A. Ponce und R. F. W. Pease. Self-limiting oxidation of Si nanowires. *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**(6), 2532–2537 (1993).
- [120] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson und R. F. W. Pease. Self-limiting oxidation for fabricating sub-5 nm silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **64**(11), 1383–1385 (1994).
- [121] J. D. Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin und P. Mur. Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations. *J. Appl. Phys.* **92**(2), 1084–1094 (2002).
- [122] T. Y. Tan und U. Gösele. Growth kinetics of oxidation-induced stacking faults in silicon: A new concept. *Appl. Phys. Lett.* **39**(1), 86–88 (1981).
- [123] A. M. Glaeser. Model studies of Rayleigh instabilities via microdesigned interfaces. *Interface Sci.* **9**, 65–82 (2001).
- [124] J. S. Wu, S. Dhara, C. T. Wu, K. H. Chen, Y. F. Chen und L. C. Chen. Growth and optical properties of self-organized Au<sub>2</sub>Si nanospheres pea-podded in a silicon oxide nanowire. *Adv. Mater.* **14**(24), 1847–1850 (2002).
- [125] K. Wang, S. Chung und D. Kim. Morphology of Si nanowires fabricated by laser ablation using gold catalysts. *Appl. Phys. A* **79**(4-6), 895–897 (2004).
- [126] F. A. Nichols. On the spheroidization of rod-shaped particles of finite length. *J. Mater. Sci.* **115**, 1077–1082 (1976).
- [127] J. J. Lander und J. Morrison. Low voltage electron diffraction study of the oxidation and reduction of silicon. *J. Appl. Phys.* **33**, 2089–2092 (1962).
- [128] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* (Vieweg, Braunschweig, 1988), 4. Auflage.



# Danksagung

All denjenigen die dazu beigetragen haben, dass diese Dissertation die vorliegende Form angenommen hat, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Ich danke Herrn Prof. Ulrich Gösele für die Gelegenheit zur Promotion am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und die vielen Diskussionen, sowie für ein stets offenes Ohr bei Fragen und Problemen. Bei Frau Dr. habil. Margit Zacharias bedanke ich mich für die Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit und für viele hilfreiche Anregungen.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Herbert Hofmeister für das Anfertigen vieler HR-TEM-Aufnahmen, die Einweisung in die faszinierende Welt der Elektronenmikroskopie und zahlreiche Diskussionen, sowie bei Herrn Dr. Roland Scholz insbesondere für die Hilfe bei der Kalibrierung der TEM-Bildrotation. Für das Anfertigen von Aufnahmen und Messungen mittels analytischer Elektronenmikroskopie und hilfreiche Diskussionen zu diesem Thema bedanke ich mich bei Herrn Dr. Andreas Berger, Herrn Dr. Eckard Pippel und Herrn Dr. Heinz Stenzel. Frau Sigrid Hopfe danke ich für die TEM-Präparation mancher Probe.

Ich bedanke mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Zacharias für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielen Gespräche und Diskussionen und vielfältige experimentelle Unterstützung. Ganz besonders danken möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Johannes Heitmann, Herrn Dr. Stefan Richter, Herrn Dr. Hong-Jin Fan und Herrn Frank Fleischer.

Ohne die Unterstützung durch Herrn Günter Kroder, Herrn Klaus-Peter Meyer und Herrn Wolfgang Ilbrig, Frau Kornelia Sklarek und Frau Sina Swatek, Herrn Dr. Wilfried Erfurth, Herrn Kai-Uwe Assmann und Frau Ursel Doss, hätte diese Arbeit in der gegebenen Zeit nicht in der vorliegenden Form angefertigt werden können. Ich danke auch der Haustechnik für die technische Unterstützung in Fragen der Gasversorgung und Umbaumaßnahmen, der mechanischen Werkstatt für viele angefertigte Bauteile, und den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt. Nicht unerwähnt bleiben sollen die anderen Mitarbeiter der Infrastruktur, der Computerabteilung und der Verwaltung, für ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe, wenn Fragen auftauchten. Frau Andrea Amm, Frau Annelies Kroder, Frau Elisabeth Pätzold und Herrn Matthias Schiffner vom Fotolabor danke ich für die vielen Posterausdrucke und entwickelten und bearbeiteten TEM-Negative.

Frau Karin Scheerschmidt und Herrn Dr. Hellmut Höche danke ich für ihre Hilfe bei der Beschaffung selbst ältester Bücher und Zeitschriftenartikel.

Ich danke den anderen Doktoranden und allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für die angenehme Atmosphäre; insbesondere Torsten Geppert, Ulrike Rehn, Franz Reischer und Carsten Tieg. Dr. Stephan Senz, Volker Schmidt, Luise Schubert

und Dr. Peter Werner danke ich für viele Diskussionen und Gespräche zum Thema Nanodrähte.

Meinen Studienkollegen in Stuttgart und Eugene sowie meinen ehemaligen Mitarbeitern und Betreuern am 4. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart möchte ich ganz herzlich danken, insbesondere Alexander Batär, Thomas Classen, David Grellscheid, Heiko Pittner, Dr. Rainer Butendeich, Markus Ost, Daniel Zügel und Prof. Dr. Ferdinand Scholz, sowie Prof. Dr. John Toner.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie, besonders an meine Eltern und Großeltern, die mir das Studium ermöglicht hatten und mich in vielfältiger Weise immer unterstützt haben, und an Melinda Palmer.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, 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.

Florian Michael Kolb,  
Halle (Saale), April 2005

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name, Vorname: Kolb, Florian Michael  
Geburtsdatum: 25. März 1975  
Geburtsort: Stuttgart  
Staatsbürgerschaft: deutsch  
Familienstand: ledig

## Werdegang

1985 – 1994 Friedrich–Schiller–Gymnasium, Marbach am Neckar;  
Abschluß: Abitur  
1994 – 1995 Zivildienst  
  
1995 – 2001 Studium der Physik an der Universität Stuttgart  
1997 Abschluß des Vordiploms in Physik  
02/1998 – 04/1998 Praktikum beim Wuppertal–Institut für Klima, Umwelt,  
Energie; Abteilung Stoffströme und Strukturwandel  
08/1998 – 07/1999 Auslandsstudium an der University of Oregon, Eugene (USA)  
09/2000 – 09/2001 Diplomarbeit am 4. Physikalischen Institut der Universität  
Stuttgart bei Prof. M. H. Pilkuhn,  
Thema: “Untersuchungen zu Bragg–Spiegeln für rot-  
oberflächenemittierende Laserdioden”  
09/2001 – 12/2001 wissenschaftliche Hilfskraft am 4. Physikalischen Institut der  
Universität Stuttgart  
  
seit 03/2002 Dissertation am Max–Planck–Institut für Mikrostrukturphysik,  
Halle(Saale),  
Thema: “Wachstum und Charakterisierung von  
Siliziumnanodrähten”

Florian Michael Kolb,  
Halle (Saale), April 2005