

Das Wachstum von Nanodrähten

Halbleiter-Nanodrähte lassen sich durch kontrollierte Selbstorganisation herstellen

Margit Zacharias und Peter Werner

Seit Jahrhunderten sind feinste einkristalline Nadeln als spezielle Form des Kristallwachstums bekannt. Ähnliche Strukturen lassen sich aus den verschiedensten Materialien, z. B. Halbleitern, auch künstlich herstellen – allerdings in viel kleinerem Maßstab. Dabei gelingt es, die vielfältigsten Strukturen kontrolliert zu erzeugen, abhängig von den Ausgangsbedingungen und Herstellungsmethoden. Diese „Nanodrähte“ könnten faszinierende Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Seit der Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes) [1] haben sich Nanostrukturen in der Festkörperphysik als attraktives Forschungsgebiet etabliert. Weltweit wachsen die Aktivitäten in diesem Bereich geradezu exponentiell.¹⁾ Angetrieben sind diese Forschungen vom Wunsch, mikroelektronische Bauteile noch weiter zu verkleinern, um weitere technische Innovationen zu ermöglichen. Doch die fortschreitende Miniaturisierung gelangt mittlerweile in Bereiche, in denen herkömmliche Bauelemente wegen quantenmechanischer Effekte instabil werden oder gar nicht mehr funktionieren: Die immer dünneren Isolatorschichten in der MOS-Transistor-Technologie (MOS: Metal-Oxid-Semiconductor) werden z. B. durch quantenmechanische Tunneleffekte zunehmend für Ladungsträger „durchlässig“ – und damit leitfähig.

Mit zunehmender Miniaturisierung in der Mikroelektronik wachsen auch die Kosten für die nötigen ausgefeilten Lithographie-Methoden. Auch der Energieverbrauch und die Produktionskosten steigen bei diesen Technologien in wirtschaftlich unverträgliche Höhen. So verwundert es nicht, dass neue Wege gesucht werden, um geeignete Nanostrukturen herzustellen. Faszinierend ist die Aussicht auf ein „Nano-Lego“ zum direkten Wachstum und zur Kombination solcher Nanostrukturen.

Neben den intensiv untersuchten Carbon Nanotubes hat sich in den letzten Jahren das Interesse Nanodrähten aus technisch wohlbekanntem Halbleitermaterialien wie Silizium, Galliumarsenid oder Zinkoxid zugewandt. Hier möchten wir speziell Beispiele aus dem Bereich der

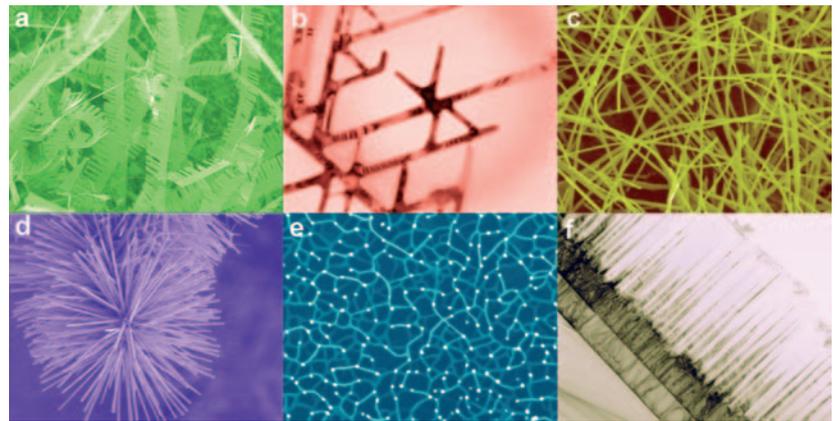


Abb. 1:

Nanostrukturen, die auf ZnO basieren, zeigen eine enorme Formvielfalt, z. B. „Sägeblätter“ (a), dendritische Strukturen (b), Nanodrähte aus ZnO-MgO (Kern-Hülle) (c), blumenartige Strukturen, die radial von einem zentralen Kerndraht

aus wachsen (d), Nanodrahnetze (die hellen Punkte sind senkrecht stehende Nanodrähte) (e). In einer Querschnittsansicht (f) sind Nanodrähte zu sehen, die aus einer ZnO-Schicht herauswachsen. (Quelle: H. J. Fan, M. Zacharias)

Halbleiter-Nanodrähte behandeln. Die Herstellungsmethoden, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten lassen sich aber auch auf andere Materialien übertragen.

Wohl jeder hat schon einmal beobachtet, wie Kristalle (z. B. Salz) aus übersättigten Flüssigkeiten entstehen, wenn man etwa einen Faden zur Keimbildung anbietet. An der Grenze „flüssig/fest“ wird dann Material ausgeschieden. Unter bestimmten Umständen bilden sich dabei nadelförmige Strukturen. Wenn wir nun gezielt solche lokalisierten Wachstumsprozesse aus der gasförmigen oder flüssigen Phase beeinflussen, so kommt der Wahl des Substrates, auf der die Struktur wächst, eine große Rolle zu. Ein solcher eindimensionaler Ausscheidungsprozess lässt sich u. a. dadurch fördern, dass vorher auf der Substratoberfläche lokale Inhomogenitäten erzeugt wurden. Schon in den 1930er-Jahren beobachtete man, wie sich Strukturen, die streng periodisch sind, im Mikrometerbereich auf Kristalloberflächen bilden. Das zunächst noch als exotisch empfundene Verhalten wurde in den darauf folgenden Jahrzehnten intensiv experimentell und theoretisch analysiert, um die

KOMPAKT

- ▶ Sog. Nanodrähte lassen sich mit „kontrollierter Selbstorganisation“ gezielt aus der gasförmigen oder flüssigen Phase herstellen.
- ▶ Die dafür relevanten lokalisierten Wachstumsprozesse lassen sich durch die Wahl des Substrats beeinflussen.
- ▶ Lokale Inhomogenitäten (z. B. Metallpunkte) werden dafür auf der Substratoberfläche als katalytische Startpunkte für das Nanodrahtwachstum deponiert. Gesucht sind nun Deponierungsverfahren, die auch auf größeren Flächen effizient funktionieren.

1) Neben nationalen Programmen (z. B. dem DFG-Schwerpunktprogramm 1165) wird die Nanostrukturforschung mittlerweile auch durch EU-Projektinitiativen großzügig unterstützt.

Priv.-Doz. Dr. Margit Zacharias und Dr. Peter Werner, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120 Halle

Ordnungsprinzipien für diese komplexe Strukturbildung besser zu verstehen. In neuerer Zeit hat sich dafür der Terminus „Selbstorganisation“ etabliert. Auch die hier vorgestellte Bildung von Nanodrähten lässt sich in vielen, wenn auch nicht in allen, Fällen als ein Prozess der Selbstorganisation verstehen.

Nanodrähte aus Zinkoxid (Abb. 1), die bei unterschiedlichen Bedingungen mit thermischer Verdampfung und Oxidation hergestellt wurden, erinnern sehr an makroskopische „Whisker“²⁾, wie man sie in der Natur findet und wie sie schon vor über 300 Jahren beschrieben wurden. Diese feinen Kristalle – das bekannteste Beispiel dürften Asbestfasern sein – haben Längen im Mikrometer- bis Millimeter-Bereich, ihr Durchmesser beträgt jedoch nur einige 10 Nanometer. Die Synthese solcher anisotroper Kristalle aus einer Vielfalt möglicher Materialien gelingt, indem man die thermodynamischen und strukturellen Freiheitsgrade während ihres Wachstums beschränkt. Im Falle von ZnO genügen nur geringe Änderungen der Herstellungsparameter oder der Morphologie des Substrats, um höchst unterschiedliche Strukturen herzustellen. Wenn es darum geht, Halbleiter-Nanodrähte mit konstanten Längen und Durchmessern periodisch geordnet und auf vorgegebenen Stellen des Substrates entstehen zu lassen, so muss in den Prozess der „Selbstorganisation“ kontrollierend eingegriffen werden. Dies lässt sich durch eine Nanostrukturierung der Substratoberflächen erreichen, in einigen Fällen in Kombination mit einzelnen Prozessschritten aus den für die Mikroelektronik eingesetzten Technologien.

2) „whisker“: engl. für Barthaar

3) Dies ist u. a. auch eine Frage der verfügbaren photolithographischen Lacke, welche aus Makromolekülen bestehen und damit als „kleinste realisierbare Strukturgröße“ mit der Größe dieser Makromoleküle skalieren.

Die derzeit verwendeten Technologien, um Halbleiter (der dominierenden CMOS-Technologie) zu strukturieren, kombinieren Lithographie, das Abscheiden von dünnen Filmen und Ätzschritte. Diese Herangehensweise wird als „Top-Down“-Technologie bezeichnet. Strukturen größer als 300 nm lassen sich mit den normalen photolithographischen Methoden zuverlässig und stabil produzieren. Für Strukturgrößen zwischen 300 und 30 nm wird die Elektronenstrahlolithographie kommerziell eingesetzt. Strukturen unter 30 nm sind jedoch nicht so einfach mit der Standardmethode, also der Strukturierung mittels Lithographie, zugänglich.³⁾ Eine weitere Miniaturisierung dürfte sich mit der „Top-Down“-Technologie nur noch mit hohem finanziellen und technologischen Aufwand erreichen lassen. Eine wirtschaftliche Herstellungsweise von Strukturen im 10-nm-Bereich ist derzeit nicht in Sicht – eine wichtige Motivation für die Suche nach alternativen Strategien. Als erfolgversprechende Alternative bietet sich hier der „Bottom-Up“-Ansatz an: Strukturen mit Dimensionen im Nanometerbereich sollen dabei durch direktes Wachstum entstehen.

Abb. 2 zeigt Beispiele für die beiden unterschiedlichen Ansätze. Während für die Struktur in Abb. 2a fünf aufeinanderfolgende Prozessschritte notwendig sind, wachsen die Drähte in Abb. 2b in einem Schritt in einer Molekularstrahlepitaxieanlage. Die „Bottom-Up“-Ansätze gehen also vom direkten Wachstum kleinster Strukturen aus. Im Fall von Halbleiter-Nanodrähten strebt man Durchmesser von einigen zehn Nanometern bis herunter zu wenigen Nanometern an. Je nach phy-

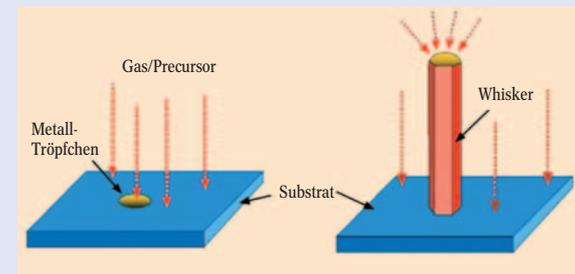
Wachstum von Nanodrähten mit dem VLS-Prozess

Beim so genannten „Dampf-Flüssigkeit-Festkörper“-Prozess (vapor-liquid-solid, VLS) wachsen kristalline Mikro- und Nanodrähte mittels kleinster Metalltröpfchen (Abb.). Der Prozess lässt sich in zwei Teilschritte zerlegen:

- a) in die Nukleation und das Wachstum des Legierungstropfen und
- b) in das eigentliche Wachstum des Nanodrahtes.

Ausgangspunkt ist eine defektarme, saubere, einkristalline Substratoberfläche. Hierauf bringt man kleinste Metallteilchen (reine Metalle, Legierungen) mit unterschiedlichen Techniken auf. Über das so vorbehandelte Substrat wird bei hohen Temperaturen ein Gas geleitet, welches das Nanodrahtmaterial in atomarer Form oder als Bestandteil eines Molekülkomplexes enthält. Je nach Material müssen entsprechend dem Phasendiagramm Temperaturen (T_S) zwischen 300 °C und 1000 °C gewählt werden, um einen flüssigen Tropfen auf der Oberfläche zu erzeugen. Treffen die Atome bzw. Moleküle auf das Substrat,

so haften sie für eine Weile auf der Oberfläche bzw. können dort eine Strecke diffundieren, bevor ein großer Teil von ihnen wieder in den umgebenden Reaktorraum desorbiert wird. Nur ein geringer Teil wird wirklich in das Kristallgitter der Substratoberfläche eingebaut. Treffen die Atome



hingegen auf das flüssige Metalltröpfchen, so bleiben nahezu alle Atome auf dessen Oberfläche haften (Haftkoeffizient ≈ 1). Bei Molekülen, die als Vorstufe und Ausgangsstoff das gewünschte Nanodrahtmaterial gebunden haben, wirkt die Metalloberfläche wie ein Katalysator, das Molekül wird aufgebrochen unter Einbau der gewünschten Atome.

Im nächsten Schritt werden die Atome im flüssigen Legierungströpfchen gelöst. Kommt es bei der Wahl geeigneter Parameter, gesteuert z. B. über die Temperatur T_S und den Gasfluss, zu einer Übersättigung einer Komponente in der Legierung, so scheiden sich die Atome bevorzugt an der Grenzflä-

che „flüssig/fest“ aus. An der Grenzfläche zum Metalltröpfchen kommt es so zu einem epitaktischen Wachstum – es entsteht ein Draht, dessen kristallographische Orientierung mit der Unterlage übereinstimmt. Der Metalltropfen verbleibt auf der Spitze des wachsenden Drahtes.

Der Durchmesser eines so wachsenden Drahtes wird in erster Linie durch die Größe

des Metalltropfens bestimmt und variiert im Bereich zwischen 2 nm und einigen Mikrometern. Die Länge richtet sich nach der speziell verwendeten Wachstumstechnologie und kann einige 10 μm betragen.

Bei einem reinen VLS-Prozess zeigen Drähte mit einem größeren Durchmesser eine höhere Wachstumsrate, was sich mit dem „Gibbs-Thomson-Effekt“ erklären lässt: Die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ ist die treibende Kraft beim Wachstum. Diese Differenz verringert sich gegenüber dem Wachstum an einer planaren Oberfläche um einen invers vom Durchmesser d abhängigen Betrag:

$$\Delta\mu_{\text{Gas/Nanodraht}} = \Delta\mu_{\text{planar}} - \frac{4\Omega\alpha}{d}$$

wobei Ω das spezifische Atomvolumen und α die spezifische freie Oberflächenenergie ist. Dieses vereinfachte Modell ist jedoch nicht allgemeingültig, und weitere Prozesse, wie die Oberflächendiffusion, können maßgeblich den Wachstumsprozess beeinflussen.

sikalischen oder technologischen Bedürfnissen können deren Längen zwischen 20 nm und vielen μm betragen. Im weiteren Verlauf der Strukturbildung sollen dann diese Nanodrähte miteinander verknüpft und zu definierten Baugruppen verbunden werden. Mit diesem Ziel vor Augen suchen Forschungsgruppen weltweit nach entsprechenden Wachstumsmethoden. Dabei stellt nicht nur das Wachstum an sich, sondern auch die kontrollierte Positionierung der Nanodrähte neue Herausforderungen an die Forscher.

Wachstum von Nanodrähten

Der Vapor-Liquid-Solid-Prozess

Schon in den späten 1960ern zeigte Wagner [2], wie mikrometergroße Nanodrähte eindimensional wachsen. Die Grundlage des dazu verwendeten „Vapor-Liquid-Solid“-Wachstums (VLS, vgl. Infokasten) ist die Kontrolle einer Legierungsschmelze, die unter spezifischen Bedingungen in die Übersättigung geführt und so zum Ausscheiden einer der Legierungskomponenten gezwungen wird. Dies geschieht dann eindimensional in Form des Nanodrahtes, wobei der flüssige Legierungstropfen an der Spitze erhalten bleibt und durch die umgebende Gasphase weiter mit Material versorgt wird. Eine solche Legierungsschmelze kann z. B. Gold/Silizium sein, aber auch andere Metall-Halbleiter-Kombinationen sind möglich. In den 1990ern griff der japanische Elektrokonzern Hitachi diese Methode auf und entwickelte sie für das Wachstum von epitaktischen Drähten aus sogenannten III-V-Materialien (z. B. GaAs) mit Nanometerdimensionen weiter [3]. Basis dieser Arbeiten waren die Materialien Gallium, Indium und Arsen, als Katalysator diente ein dünner Goldfilm. Es gelang schon damals, Nanodrähte mit Fremdatomen zu dotieren. Sie erzeugten einen p-n-Übergang in Form einer Leuchtdiodenstruktur innerhalb der Nanodrähte und belegten damit, dass sich prinzipiell optische Eigenschaften in einer Qualität erreichen lassen, wie sie für Bauelemente nötig sind. Da diese Arbeiten ihrer Zeit weit voraus waren, wurden sie jedoch abgebrochen und erst von Lieber 1998 an der Harvard Universität wieder aufgegriffen [4]. Im Unterschied zu den vorherigen Arbeiten konzentrierte sich die Lieber-Gruppe zunächst auf das Wachstum unter Benutzung von katalytischen Nanopartikeln. Anschließend wurden die Nanodrähte wie Pilze vom Substrat „geerntet“ und nach Suspendierung in Flüssigkeiten zu selbstorganisierten Strukturen auf Oberflächen angeordnet.

In rascher Folge ließen sich dann – zumindest im Prinzip – eine ganze Reihe von Effekten und Anwendungen demonstrieren, etwa Logik-Bauelemente und hochsensible Biosensoren auf Basis von Nanodrähten. Arbeiten der Yang-Gruppe in Berkeley beschäftigten sich mit ZnO, das eine große Bandlücke besitzt, und berichteten u. a. über eine stark erhöhte Lichtemission und Lasereffekte [5]. Thermoelektrische Kühlungskonzepte unter Verwendung von Nanodrähten (z. B. basierend auf dem PbS/PbSe/PbTe-System) wurden vorgeschlagen, bei denen Quanteneffekte die Wärmeleitung in den Nanodrähten reduzieren und damit einen höheren Wirkungsgrad als in den üblichen Peltier-Elementen ermöglichen [6]. Die Samuelson-Gruppe in Lund wiederum konzentrierte sich auf das epitaktische Wachstum von III-V-Halbleitern, mit dem Ziel, nanoelektronische und optische Bauelemente zu realisieren [7]. Dabei wurde von vornherein versucht, die Nanodrähte am Wachstumsort zu funktionalisieren und die räumli-

che Anordnung zu kontrollieren. Dies gelang 2001 mit einer Anordnung von gröÙenselektierten Goldpartikeln, der Manipulation durch ein Kraftmikroskop und einem nachfolgendem Drahtwachstum. Innerhalb kurzer Zeit konnten mehrere Gruppen Quantenstrukturen innerhalb der Nanodrähte mit mehrfachen Heterogrenzflächen herstellen, die belegen, wie herausragend die atomare Qualität der Heterogrenzflächen von stark gitterfehlangepassten Systemen in solchen Nanodrähten ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, Materialien zu kombinieren, die bei einem ausgedehnten Schichtwachstum bisher nicht kombinierbar waren.

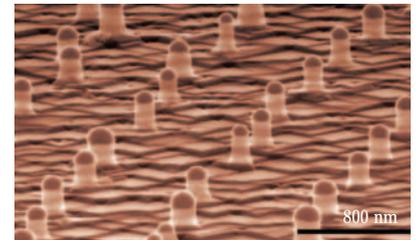
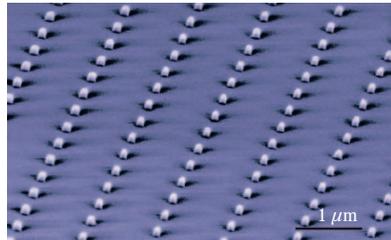


Abb. 2:

► a) „Top-down-Ansatz“: SiO_2 -Säulen (helle Punkte) auf einer Si-Waferoberfläche werden mittels Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlätzen erzeugt.
► b) „Bottom-up-Ansatz“: Anfangsstadium des Wachstums von Si-Drähten auf

einem Siliziumwafer. Die halbrunden Kappen auf den Spitzen sind wachstumsfördernde Goldpunkte. (Quelle: W. Erfurth (a), L. Schubert, MPI Halle, F. Syrowatka, MLU Halle (b))

Der Vapor-Solid-Prozess

In speziellen Fällen kann man auch auf die beim VLS-Prozess verwendeten Metallpartikel verzichten. Eine solche Variante des Wachstums, die ohne zusätzlichen Katalysator arbeitet, wird als Vapor-Solid-Prozess [8] bezeichnet. Er ähnelt noch immer sehr stark dem VLS-Prozess, jedoch übernimmt hier eine Komponente der gasförmigen Ausgangsstoffe die Rolle des Katalysators. Bekannte Beispiele sind die Bildung von ZnO- und GaN-Nanodrähten. Zn und Ga zeichnen sich durch besonders niedrige Schmelz- und Sublimationspunkte aus. Sie werden jeweils als Gas in einen Reaktor zugeführt, in dem sich das zu bedampfende Substrat befindet. Ausgangspunkt des beginnenden Wachstums können dann strukturelle Defekte auf der Oberfläche sein, die zu einer früher einsetzenden Sublimation der Niedertemperaturkomponente aus der Gasphase führen. Gleichzeitig wird dem Reaktor z. B. Sauerstoff zugeführt, welcher das Zink oxidiert – es bilden sich ZnO-Nadeln. Eine solche Dekorierung von Defekten mit Nanodrähten ist in Abb. 3 gezeigt, wobei eine Übereinstimmung der Defektdichte des GaN/Si-Substrates mit der Dichte der ZnO-Nanodrähte gefunden wurde [9].

Physikalisch-chemische Verfahren

Alternativ lassen sich Nanodrähte auch auf elektrochemischen Weg herstellen. Traditionell dienten solche Verfahren dazu, dünne Filme auf leitfähigen Oberflächen zu präparieren. Da bei der Elektrodeposition das Wachstum normalerweise senkrecht zur Oberfläche erfolgt, ist diese Methode besonders geeignet, null- oder eindimensionale Strukturen innerhalb von Poren eines geeigneten Templates zu erzeugen. Grundvoraussetzung ist also die Herstellung von porösen Templates (vgl. unten). Hat man ein solches Porentemplat, so wird zu Prozessbeginn ein Ende der Poren mit einem dünnen Metallfilm beschichtet, der dann als Rückseitenkontakt für den nachfolgenden Prozess der sog. Elektroplattierung dient. Die Länge der Nanodrähte

lässt sich über die Prozesszeit steuern. Diese Methode wurde weltweit eingesetzt, um Nanomaterialien aus Polymeren, Metallen, Supraleitern und Halbleitern herzustellen. Da die verwendeten Porenmembranen meist zylindrische Poren mit gleichmäßigen Durchmessern besitzen, bekommt man nahezu monodisperse Nanoröhren oder Nanostäbe des gewünschten Materials [10]. In Bezug auf Halbleiter wurden z. B. Drähte aus Cadmiumselenid (CdS), aber auch aus anderen Materialien, erzeugt. Die resultierenden Nanodrähte sind bei einem solchen Prozess der Poreneinfiltration zumeist polykristallin, was vielfältige Defekte und Grenzflächen bedeutet und problematisch für optische Anwendungen ist.

Katalytische Startpunkte und ihre Kontrolle

Von großem technischen Interesse ist es, Nanodrähte in periodischer Form bzw. Muster („Pattern“) auf der Substratoberfläche anzuordnen. Für Verfahren der (sehr kleinen) Mustererzeugung hat sich der Begriff „Nanopatterning“ etabliert. Entsprechende Methoden sind derzeit noch im Laborstadium. Jedoch geht man bereits jetzt davon aus, dass sich so parallel-schreibende und damit kostengünstige Methoden der Nanostrukturierung entwickeln lassen. Solche Methoden gewinnen auch zunehmend Bedeutung, um Wachstum und Position von Nanodrähten zu kontrollieren. Im Folgenden wollen wir die dabei verfolgten Konzepte an ausgewählten Beispielen erläutern.

Grundlage der Positionierung sind geeignet erzeugte Arrays von Metallpunkten. Vielfach wird dabei Gold verwendet, daneben aber auch Chrom, Nickel, Eisen und Gallium. Problematisch für das weitere Wachstum von Halbleiterdrähten bei Temperaturen zwischen

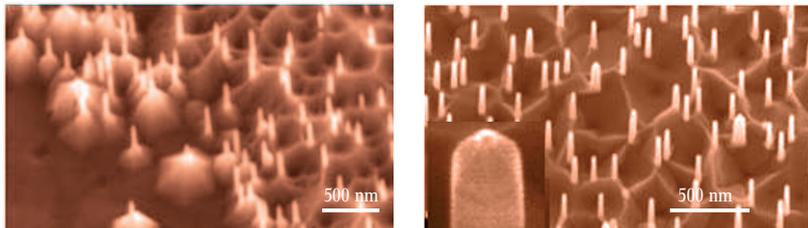


Abb. 3: Wachstum von ZnO-Drähten mittels Vapor-Solid-Prozess auf GaN/Si-Substrat: Unter dem Rasterelektronenmikroskop (links) erkennt man den Bereich, wo das Wachstum beginnt. Sechseckige Pyramiden sind der Startpunkt, welche

später zu einem vortex-artigen Netzwerk zusammenwachsen. Die Nanodrähte wachsen dabei an der Spitze der Pyramiden (rechts). Die Ausschnittsvergrößerung (Inset) zeigt eine einzelne Nanodrahtspitze. [8]

500 und 1000 °C ist die hohe Mobilität und Diffusion von Metallen in vielen Materialien schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Größe und das Volumen des verwendeten Metallpunktes bestimmen dabei den Durchmesser des wachsenden Drahtes. Derzeit ist noch nicht ausreichend geklärt, wie sich eine solche „Belastung“ mit metallischen Fremdatomen auf die zukünftigen Bauelementeigenschaften auswirkt.

Zur gezielten Anordnung von Metallpunkten auf Oberflächen konzentriert sich die Forschung insbesondere auf folgende Verfahren, die sich wesentlich im Aufwand und in der Realisierbarkeit von großen Flächen unterscheiden:

► a) *Elektronenstrahlolithographie* ist derzeit über große Flächen nicht kostengünstig realisierbar. Für große Flächen sind zur Belichtung der Lacke lange Strahlzeiten erforderlich, die wirtschaftlich nicht vertretbar sind.

Über diese Zeiten lassen sich auch die Geräte und insbesondere die Parameter des verwendeten Elektronenstrahls nicht konstant und stabil halten.

► b) Die *Einzelmanipulation von Goldpunkten* auf der Oberfläche eines Substrates ist zwar als Demonstrationsexperiment sehr geeignet, scheidet für eine technische Anwendung jedoch nahezu aus. Es sind nur kleinste Bereiche solcher Einzelpunktarrays realisierbar. Zu beachten ist weiterhin, dass zwischen Oberfläche und Goldpunkt keinerlei Verunreinigung existieren darf. Insbesondere betrifft dies Oxide, die amorph sind und damit epitaktisches (einkristallines) Wachstum verhindern würden. Daraus folgt gegebenenfalls die Notwendigkeit, die Goldkristalle im Ultrahochvakuum zu positionieren und anschließend per Vakuumtransport in die Wachstumsanlage zu bringen. Dies begrenzt die Ausbeute an möglichen Nanodrahtbauelementen stark, kann aber für prinzipielle Machbarkeitsstudien interessante Ergebnisse bringen.

► c) *Suspensionen von Goldkristallen* sind mittlerweile von verschiedenen Herstellern beziehbar und zeichnen sich durch eine eingeschränkte Teilchengrößenverteilung aus. Vorteil ist die Größenkontrolle und die Möglichkeit der Realisierung von Punkten unter 10 nm ohne lithographische Schritte. Solche Suspensionen sind bis herunter zu Dimensionen von ca. 2 nm möglich. Problematisch ist die regelmäßige Anordnung der Cluster bei der Aufbringung auf ein Substrat. Hier spielen das Lösungsmittel der Suspension und die Oberflächeneigenschaften des Substrates (hydrophil, hydrophob) eine wesentliche Rolle. Nach dem Auftragen lässt man das Lösungsmittel häufig einfach trocknen, bekommt dann aber eine unerwünschte Zusammenlagerung der Goldteilchen und eventuelle Anhäufungen. Eine gewisse Abhilfe verspricht eine Zwischenschicht (Poly-L-Lysin), die aber im besten Fall zu einer unregelmäßigen Verteilung der Goldpunkte auf der Oberfläche führt. Eine geordnete Anordnung mit gewünschtem Abstand konnte bisher nicht realisiert werden.

► d) *Dünne Filme aus Diblockcopolymeren* formieren sich großflächig zu Mustern mit Periodizitäten im Nanometerbereich [12]. Dabei kann man durch die Wahl der beiden Komponenten die entstehenden Strukturen stark beeinflussen. In einem gegebenen Diblockcopolymerensystem ist die resultierende Morphologie durch die relativen Längen der Blöcke bestimmt. Die allgemein für Volumensysteme beobachteten Mikrophasenstrukturen können aus periodischen Anordnungen von Lamellen, Zylindern und Kugeln bestehen. Die Größe und Periodizität dieser Strukturen sind ein Resultat der Kettenlängen der Blockpolymere und typischerweise im Bereich von einigen 10 nm, jedoch sind auch kleinere Strukturen schon realisiert. Präpariert man die Polymerfilme auf einem Film aus Siliziumnitrid, kann durch ein reaktives Ionenätzen mit Fluorkohlenwasserstoff nicht nur eine der beiden Komponenten selektiv herausgelöst, sondern auch das Muster in die Nitridschicht übertragen werden. Im oben zitierten Beispiel wurden Löcher mit einem Durchmesser von ~20 nm und einem Abstand von 40 nm erzeugt. Die großflächigen Arrays enthalten dabei ca. 7×10^{10} Löcher pro cm^2 . Nun muss man „nur noch“ diese Löcher gleichmäßig mit einem Metall dekorieren, um ein Template für ein geordnetes Wachstum der Nanodrähte zu haben.

► e) Die Selbstorganisation von kleinen Kugeln zu einer dichtesten hexagonalen Anordnung (hcp) in einer Monolage ist die Basis der sog. *Nanokugeln-Lithogra-*

phie (Nanosphere Lithography). Mehrlagige Anordnungen haben auch noch in anderen Forschungsbereichen Bedeutung und eignen sich, um künstliche Opale (3-dim. Photonische Kristalle) herzustellen. Solche Nanokugeln sind mittlerweile kommerziell mit definierten Teilchengrößen und aus verschiedenen Materialien (SiO_2 , Polymer, ...) erhältlich. Nach ihrer Erzeugung dient eine solche Monolage auf einem Substrat typischerweise als Maske. Man dampft dann ein Metall auf die Monolage, wobei in den Zwischenräumen der Kugeln dreieckige Metallinseln entstehen. Werden nun die Kugeln durch einen Ätzschritt entfernt, was bei SiO_2 z. B. durch Flusssäure geschieht, so kann man ein wabenförmiges Muster von dreieckigen Metallinseln auf verschiedensten Substraten erzeugen (Abb. 4). Die Größe und der Abstand der Metallinseln hängen von der Größe der Kugeln ab. Je kleiner die Kugeln, desto kleiner der Abstand aber auch die Größe der Metallinseln. Kleine Inseln erfordern also kleine Kugeln, die dann aber enger beisammen liegen. Mit diesem Ansatz sind bisher hexagonale Arrays mit mehr als 1 cm^2 Fläche demonstriert worden, wobei die defektfreien Bereiche bis zu $100 \times 100 \mu\text{m}$ groß waren [13].

► f) Schon seit den 1920er-Jahren ist bekannt, dass der Prozess der elektrochemischen Oxidation von Aluminium, auch Eloxieren genannt, ein ungeordnetes poröses Aluminiumoxid mit Poren im Submikrometerbereich erzeugen kann. Diese mechanisch widerstandsfähige Oxidschicht wurde in der Vergangenheit vor allem zum Korrosionsschutz und bei der Veredelung von Haushaltswaren und Möbeln aus Aluminium eingesetzt. Spätestens mit den Arbeiten von Masuda und Fukuda [14] begann die Ära des porösen Al_2O_3 für die Nanotechnologie. Die beiden Forscher beobachteten 1995, dass sich unter bestimmten Bedingungen Domänen von geordneten Al_2O_3 -Poren erzeugen lassen. Die hexagonal an-



Abb. 4: Templatansatz unter Ausnutzung von Nanokugeln im Rasterelektronenmikroskop: Die hellen Dreiecke entsprechen Metallinseln. (Quelle: M. Giersig, Stiftung caesar, Bonn)

geordneten, gleichgroßen Poren können bis zu $100 \mu\text{m}$ in die Tiefe gehen. Kombiniert man den Selbstorganisationsprozess mit einer lithographischen Vorstrukturierung der Aluminiumoberfläche, so zwingt man die Poren großflächig ($\sim \text{cm}^2$) zu einer perfekt hexagonalen Ordnung. Membranen aus porösem Aluminiumoxid lassen sich direkt als Masken nutzen, um Metallpunkte auf Substraten zu erzeugen, wobei die Membran der Stabilität wegen relativ dick sein muss und es zu Schatteneffekten bei der Deposition von Metall durch die Maske kommt. Besser ist eine erst kürzlich entwickelte Variante der Abformung des porösen Al_2O_3 in eine Metallmembran, etwa durch Bedampfung und nachfolgende elektrochemische Deposition von Metall auf dem porösen Al_2O_3 . Wird das Al_2O_3 chemisch aufgelöst und

entfernt, so erhält man freitragende Metallmembrane, die stabil sind und als großflächige Masken zur Verfertigung stehen (Abb. 5) [15].

Konzepte zur Funktionalisierung

Während noch an einem tiefergehenden Verständnis der verschiedenen Wachstumskonzepte geforscht wird bzw. die oben aufgeführten Templatansätze verbessert werden, wird gegenwärtig intensiv an den Anwendungsmöglichkeiten von Halbleiter-Nanodrähten

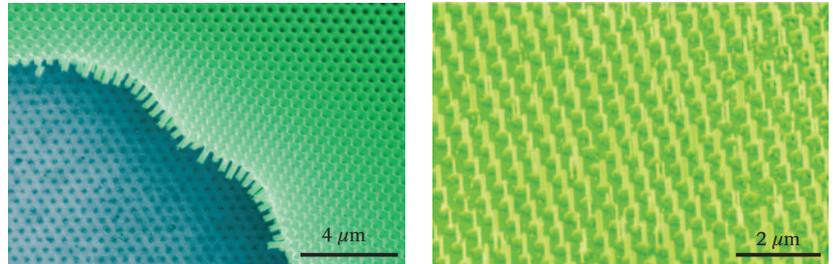


Abb. 5: ► a) Templatansatz mittels porösem Aluminiumoxid, transferiert in eine Goldmembran: Im oberen Bereich des rasterelektronenmikroskopischen Bildes ist die als Maske benutzte Goldmembran zu sehen, im unteren Bereich die Metallpunkte nach der Ablösung der Membran.

► b) ZnO-Nanodrähte, gewachsen auf GaN/Si-Substraten: Die in (a) sichtbare hexagonale Anordnung der Goldpunkte ist nahezu fehlerfrei auf das gewachsene Nanodraht-Array übertragen worden. (Quelle: W. Lee (a), H. J. Fan (b), MPI Halle)

gearbeitet. Der Blick richtete sich dabei zuerst auf den Einsatz von Nanodrähten in elektronischen und optoelektronischen Bauelementen. Züchtet man Kristalle als eindimensionale Objekte mit Durchmessern von nur wenigen 10 nm, so besitzen diese Kristalle stark anisotrope Eigenschaften. So zeichnen sich Halbleiter-Nanodrähte u. a. durch eine sehr hohe mechanische Zähigkeit, eine höhere Lumineszenzausbeute, einen erniedrigten Schwellenwert für eine Laser-Anregung und verbesserte thermoelektrische Eigenschaften aus.

Ein Beispiel für ein auf Nanodrähten basierendes Bauteil ist das Konzept eines Feld-Effekt-Transistors (Abb. 6). Durch den (Silizium-)Draht wird ein Strom geleitet, wobei die Enden als „Source“ und „Drain“ fungieren. In einem bestimmten Bereich ist der Nanodraht mit einem anderen Material ummantelt. Diese Region wirkt bei angelegter Spannung als Gate-Elektrode. Aus technischen Gründen (der Draht muss elektrisch kontaktiert werden) scheint dieses Konzept im Moment am erfolgversprechendsten mit vertikal angeordneten Nanodrähten auf einem dotierten Substrat als untere Elektrode.

Im Bereich der optischen Eigenschaften sind Nanodrähte bei ausreichend kleinen Durchmessern durch den Effekt des „Quantum confinements“ ausgezeichnet. Im Fall von Verbindungshalbleitern und auch von Silizium konnte eine entsprechende Photolumineszenz nachgewiesen werden, wobei die Wellenlänge des emittierten Lichts eine für solche Quanteneffekte typische Blauverschiebung zeigt. Gerade bei solchen Nanoobjekten ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr groß. Hier muss insbesondere noch eindeutig geklärt werden, inwieweit sich die nicht zu unterschätzenden Oberflächeneffekte und solche Quantenphänomene beeinflussen.

Für Silizium, dem wichtigsten Material in der Mikroelektronik, besteht die berechtigte Hoffnung, dass Nanodrahtstrukturen aus Si oder SiGe die optischen Eigenschaften merklich verbessern. Während makro-

skopisch ausgedehnte Strukturen aus Silizium infolge des indirekten Bandüberganges nur eine sehr ineffiziente Lichtemission (auch Lumineszenz genannt) bei Raumtemperatur aufweisen, könnte die Bandstruktur entsprechender Nanodrähte so modifiziert werden, dass die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination steigt. Ein solches Bauelement wäre für die Optoelektronik aus technologischer Sicht äußerst interessant, da damit eine Kombination von elektrischen und optischen Funktionen auf einem Chip auf der Basis von Silizium denkbar wäre. Die Realisierung einer solchen Struktur stößt aber noch auf einige Probleme. So ist bisher nicht befriedigend geklärt, wie man solche „leuchtenden“ Nanodrähte oder gar ganze Nanodrahtarrays elektrisch kontaktiert. Dies ist aber eine Voraussetzung, um sie als „Lichtquellen“ in

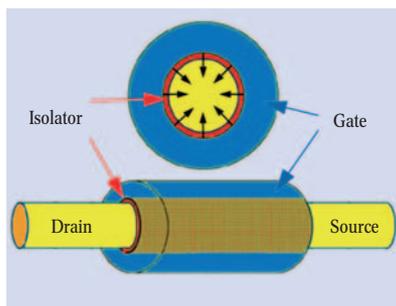


Abb. 6: Konzept eines Feldeffekttransistors, der auf Nanodrähten basiert. Der Bereich des Nanodrahts, der als Gate-Elektrode dient, ist mit einem anderen Material ummantelt.

4) Exzitonen sind gebundene Elektron-Loch-Paare.

5) Stimulierte Emission in II-VI-Verbindungen wurde schon 1975 nachgewiesen [16].

neuartige CMOS-Bauelemente zu integrieren, welche Informationen als Lichtimpulse erzeugen, transportieren und verarbeiten sollen. Die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch eine externe Lichtquelle wäre als Alternative zu einer solchen elektrischen Anregung denkbar. Die Drähte geben dann monochromatisches Licht (Photolumineszenz) hoher Intensität ab, bei dem der Nanodraht durch seine Wirkung als Wellenleiter zusätzlich verbesserte Strahleigenschaften bewirkt. So wird erwartet, dass das Licht solcher Nanodrähte unter bestimmten Bedingungen wie ein „natürlich gewachsener“ Laserkristall den Bedingungen der stimulierten Emission, und damit dem sog. Lasing, entspricht. Als Beispiel seien erste Berichte zu ZnO-Nanodraht-Arrays genannt [5], welche eine solche stimulierte Emission für die Lichtemission im nahen Ultraviolett aufweisen. ZnO wird als direkter II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke (~3,4 eV) und einer Photolumineszenz im Ultraviolettbereich eine wachsende Bedeutung in der Optoelektronik vorausgesagt. Die große Exzitonbindungsenergie⁴⁾ des ZnO von 60 meV könnte für einen effizienten exzitonischen Lasermechanismus bei Raumtemperatur von Vorteil sein.⁵⁾

Hochauflösende Techniken sind notwendig, um solche Nanostrukturen zu analysieren und optimieren. So beschäftigen sich mittlerweile eine Reihe von Forschergruppen mit der spektroskopischen Analyse einzelner Nanodrähte. Messapparaturen wurden entwickelt, mit denen sich optische Analysen mit einer Ortsauflösung von nur wenigen 10 nm realisieren lassen. Nanodrähte aus ZnO, aber auch aus anderen Halbleitermaterialien, zeigen teilweise auch nicht-lineare optische Phänomene, die bisher noch nicht umfassend untersucht sind. Darüber hinaus erhofft man sich weitere neuartige Bauelemente, in denen ein „Quantum Confinement“ der Elektronen eine zentrale Rolle spielt. Speziell könnten die nachfolgenden Effekte ausgenutzt werden:

- ▶ eine quantisierte bzw. ballistische Leitung von Elektronen bzw. Löchern,
- ▶ das Tunneln von einzelnen Elektronen zwischen Nanodrähten (Stichwort „Coulomb-Blockade“).

Zusammenfassung

Das kontrollierte eindimensionale, vertikale Wachstum von Nanodrähten aus verschiedensten Materialien steht in vieler Hinsicht noch am Anfang seiner Entwicklung. Viele Eigenschaften der Wachstumsprozesse sind nur teilweise verstanden und die existierenden Modelle entsprechen nur unvollständig den experimentellen Fakten. Bereits jetzt ist abzuschätzen, dass ein solches kontrolliertes Wachstum im Nanometerbereich mittels Selbstorganisationsprozessen und „Bottom-Up“-Ansätzen insbesondere für die industrielle Anwendung ein großes Potenzial aufweist. Mittlerweile sind solche Nanodrähte mit Durchmessern bis herunter zu 2 nm synthetisiert worden mit interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften. Dabei zeichnen sich zwei wesentliche Herausforderungen ab: das kontrollierte Wachstum von funktionalen Strukturen aus Nanodrähten und die Entwicklung von Methoden der Massenproduktion.

Literatur

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [2] R. S. Wagner und W. C. Ellis, *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **233**, 1053 (1965)
- [3] K. Haraguchi et al, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 745 (1992)
- [4] A. M. Morales und C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998)
- [5] M. H. Huang et al., *Science* **292**, 1897 (2001)
- [6] G. Chen et al., *Int. Mat. Rev.* **48** (1), 45 (2003)
- [7] L. Samuelson, *Materials Today* **6**, 22 (2003)
- [8] H. Z. Zhang et al., *Solid State Comm.* **109**, 677 (1999)
- [9] H. J. Fan et al., *Nanotechnology* **15**, 1401 (2004)
- [10] C. R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994)
- [11] Yi Cui et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2214 (2001)
- [12] M. Park et al., *Science* **276**, 1401 (1997)
- [13] A. Korsiorek et al., *Nanotechnology* **4**, 1359 (2004)
- [14] H. Matsuda und F. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995)
- [15] J. Choi et al., *J. Vac. Sci. Tech. B* **21** (2003) 763, H. J. Fan et al., *Nanotechnology*, im Druck, (c) W. Lee et al., *Annual Report, MPI Halle*, S. 32 (2004)
- [16] C. Klingshirn, *PSS B* **41**, 547 (1975); S. W. Koch et al., *PSS B* **89**, 431 (1978)

Die Autoren

Margit Zacharias studierte Physik an der Uni Leipzig, promovierte in Elektrotechnik und habilitierte sich 1999 mit einer Arbeit zu Si- und Ge-Nanostrukturen an der Uni Magdeburg. Sie war Gastprofessorin an der University Rochester, NY, (1996) und leitet seit 2000 die Gruppe „Nanodrähte und Nanopartikel“ am MPI für Mikrostrukturphysik Halle. Materialphysik und selbstorganisierte Nanostrukturen stehen im Fokus ihrer Forschungen. **Peter Werner** studierte Physik



an der MLU Halle, wo er auch 1988 promovierte. Seit den 80er-Jahren interessiert er sich besonders für die Strukturaufklärung in Festkörpern mit hochauflösender Elektronenmikroskopie. Schon damals kam er mit Nanostrukturen in Berührung, wenn auch mit den umstrittenen Asbest-Whiskern und andere Silikat-Clustern. Nach einem Aufenthalt am LBL in Berkeley Anfang der 90er-Jahre ging er an das MPI für Mikrostrukturphysik, wo er sich neben der Elektronenmikroskopie nun auch direkt mit dem Wachstum von Halbleiter-Nanostrukturen beschäftigt.