



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung in Ga- dotierten Germanium Nanostrukturen

Ausgeführt am Institut für Materialchemie
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von
Privatdoz. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Sven Barth

durch
Ivan Zivadinovic, B.Sc.
01225881
Pachmüllergasse 16/9, 1120 Wien

Wien, Februar 2019

Ivan Zivadinovic, B.Sc.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Statutory Declaration

I herewith declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Vorwort (Danksagung)

Als erstes möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der praktischen Arbeit und beim Schreiben der Diplomarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei vor allem meinem Betreuer Privatdoz. Dr. Sven Barth, der es mir ermöglicht hat diese Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und mir stets mit seinem Fachwissen, seinen Ratschlägen und seiner Geduld zur Seite stand, wenn die Situation ausweglos erschien.

Außerdem bin ich noch Dipl.-Ing. Michael Seifner zu Dank verpflichtet, der mich bei sämtlichen Problemstellungen stets mit Rat und Tat und einer helfenden Hand unterstützte.

Kurzfassung

Der kontinuierliche Trend der zunehmenden Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie lässt die Nachfrage nach neuartigen Materialien immer größer werden. Von großem Interesse sind in diesem Zusammenhang vor allem sogenannte Halbleiternanodrähte und die davon abgeleiteten Bauteile, welche im Vergleich zu makroskopischen Materialien teilweise neue und einzigartige Eigenschaften aufweisen.¹ Ge-Nanodrähte stellen eine attraktive Wahl dar, da sie im Vergleich zu Si eine erhöhte Ladungsträgermobilität und niedrigere Prozesstemperaturen aufweisen, gleichzeitig jedoch relativ leicht mit bisherigen Siliziumhalbleitertechnologien kombiniert werden können.² Die gängigste Methode um Ge-Nanodrähte zu erzeugen erfolgt über einen metallunterstützten Wachstumsprozess, bei dem vorwiegend Goldpartikel als Wachstumskeime verwendet werden. Leider kann Au als Verunreinigung zur Erzeugung von Zuständen in der Mitte der Bandlücke führen, die elektronischen Eigenschaften des Ge-Drahts massiv verschlechtert.³ Um dieses Problem zu entgehen wurde der Focus auf alternative Wachstumskeime gelegt. Ga stellt zum Beispiel aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes und der Möglichkeit als p-typ Dotierungselement zu dienen, eine attraktive Alternative dar.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese von Ge-Nanostäbchen in Lösung bei tiefen Temperaturen untersucht. Dazu wurden die Ga-Partikel, die zum Wachstum verwendet wurden, *in situ* durch thermische Zersetzung unterschiedlicher Ga-Vorstufen erzeugt. Gleichzeitig wurden unterschiedliche Ge-Vorstufen auf ihre Anwendbarkeit im jeweiligen Temperaturbereich untersucht. Abschließend wurden die temperaturabhängigen unterschiedlichen Wachstumsregime von Ga-dotierten Ge-Nanodrähten und die damit verbundenen Änderungen ihrer Morphologie und Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden die Drähte über einen Flüssiginjektions-CVD (LI-CVD) Prozess hergestellt, wobei die verwendeten Ga-Partikel erneut *in situ* in Lösung erzeugt wurden.

Abstract

The continuous device scaling trend by the semiconductor industry has increased the demand for new materials and novel device architectures, as the current devices are approaching their theoretical limits. Semiconductor nanowires have shown very promising results in that regard, as they exhibit unique and novel properties compared to their bulk counterparts. Ge nanowires are of great interest in particular, as compared to Si, they exhibit a higher carrier mobility and lower processing temperatures, while still being compatible with current Si semiconductor devices. The most common approach towards the synthesis of Ge nanowires occurs via a metal assisted growth process, in which gold nanoparticles are used as seeds for the growth. Unfortunately, Au can lead to the incorporation of deep level traps affecting the electronic performance of the germanium crystal. In order to circumvent this problem alternative metal seeds have been considered. For instance, Ga is an attractive alternative due to its low melting point combined with the potential of acting as a p-dopant for the nanowires.

This work contains studies related to the synthesis of Ge nanorods at low temperatures in solution. The Ga growth seeds were prepared *in situ* by thermal decomposition of different Ga precursors. In a similar set of experiments different Ge precursors were studied as potential Ge sources in the desired temperature range. In Addition, the temperature depended growth regimes of Ga doped Ge nanowires and the related changes in morphology and composition were investigated. The Ge NWs were grown by liquid injection chemical vapor deposition (LI-CVD), while the required gallium seeds were prepared in solution.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Herstellung von 1D-Nanostrukturen.....	2
2.1	Top-down-Verfahren zur Nanostrukturherstellung.....	3
2.2	Bottom-up-Wachstum von Nanodrähten.....	5
2.2.1	Schablonenwachstum.....	5
2.2.2	Selbstausslösendes Wachstum.....	6
2.2.3	Metallunterstütztes Wachstum von Nanodrähten.....	7
3	Dotierung.....	15
4	Germanium.....	20
4.1	1D-Wachstum.....	20
5	Motivation.....	24
6	Ergebnisse und Diskussion.....	25
6.1	Wachstumsversuche in Lösung.....	25
6.2	Flüssiginjektions-CVD (LI-CVD).....	33
6.2.1	Partikelherstellung.....	33
6.2.2	Drahtwachstum.....	35
7	Zusammenfassung.....	47
7.1	Wachstumsversuche in Lösung.....	47
7.2	Flüssiginjektions-CVD (LI-CVD).....	47
8	Experimenteller Teil.....	49
8.1	Methoden.....	49
8.2	Chemikalien.....	49
8.3	Versuchsdurchführung.....	49
8.3.1	Wachstumsversuche in Lösung.....	49
8.3.2	Flüssiginjektions-CVD.....	50

1 Einleitung

Die Nachfrage nach immer höherer Rechenleistung hat dazu geführt, dass die aktiven Komponenten der heutigen Prozessoren und elektronischen Schaltkreise immer kleinere Dimensionen eingenommen haben. Dieser Trend hat jedoch dazu geführt, dass die Miniaturisierung von herkömmlichen Materialien an ihre theoretischen Grenzen stößt, weswegen ein zunehmendes Interesse nach neuartigen Materialien im Nanometerbereich geweckt wurde. Bis jetzt wurden unterschiedlichste 1D-Nanostrukturen hergestellt, welche bei näherer Untersuchung teilweise stark veränderte Eigenschaften gegenüber makroskopischen Materialien aufweisen.¹ So haben sie sich zum Beispiel aufgrund ihres hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses als sehr effiziente Biosensoren herausgestellt, aber auch die Verwendung als Gassensoren ist vielversprechend. Beide Verwendungszwecke basieren auf demselben Prinzip bei dem die Wechselwirkung mit Molekülen die Ladungsträgerverteilung an der Oberfläche ändert, welche sich in einer messbaren Widerstandsänderung widerspiegelt.⁴⁻⁵ Im Falle von Lithium-Ionen-Batterien konnte durch die Verwendung von Si- und Ge-Drähten als Anodenmaterial eine Steigerung der Gesamtkapazität von bis zu 25% erzielt werden.⁶ Gleichzeitig kommt es im Unterschied zu einer makroskopischen Ge-Anode nicht zu einer Pulverisierung der Elektrode, die durch die Volumenzunahme des Ge-Kristalls aufgrund des Lithiumeinbaus und der damit verbundenen mechanischen Spannungen zurückzuführen ist. Stattdessen führt die wiederholte Interkalation von Lithium zu einer Restrukturierung der Anode, die in einem porösen Netzwerk aus Germanium endet und für die hohe und stabile Kapazität verantwortlich ist.⁷ Die relativ geringe Größe der Drähte, wirkt sich besonders stark auf ihre elektronischen Eigenschaften aus. Falls die Nanostrukturen ausreichend klein genug sind, können Quantenbeschränkungseffekte zum Vorschein treten, welche eine Veränderung der Größe der Bandlücke durch die Partikelgröße ermöglichen.⁸ Diese größenabhängige Steuerbarkeit macht solche Materialien zum Beispiel besonders attraktiv für LEDs, da hier die emittierte Wellenlänge durch den Durchmesser als auch durch die Wahl der unterschiedlichen Materialien eingestellt werden kann.⁹ Außerdem weisen Nanodrähte aufgrund ihrer Größe starke Lichtstreuungseffekte auf, die für die Farbe der Strukturen verantwortlich sind. Durch die Kontrolle ihres Durchmessers, ihrer dielektrischen Umgebung und der Beleuchtungsbedingungen kann die Wellenlänge des gestreuten Lichts gezielt eingestellt werden¹⁰

Der Vollständigkeit ist zu erwähnen, dass nicht nur 1D-Strukturen, sondern auch sogenannte Quantenpunkte und dünne Schichten im Nanometerbereich teilweise ähnliche Eigenschaften aufweisen, jedoch wird auf diese im Weiteren nicht näher eingegangen.

2 Herstellung von 1D-Nanostrukturen

Als 1D-Nanostrukturen werden Materialien bezeichnet, deren Größe nur in einer Dimension beziehungsweise Raumrichtung 100 nm überschreitet. Es sind heutzutage eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden und Synthesewegen bekannt, um 1D-Nanostrukturen herzustellen, wobei diese grob in zwei Kategorien zusammengefasst werden können. Zum einem können die einzelnen Elemente durch einen gezielten und kontrollierten Materialabtrag aus einem makroskopischen Kristall hergestellt werden, was in der Literatur allgemein als „Top-down“-Herangehensweise bezeichnet wird. Beim „Bottom-up“-Wachstum werden die Strukturen von Grund auf aus einzelnen Atomen oder Bausteinen aufgebaut.¹¹ Mithilfe dieser Vielfalt an Herstellungsmethoden können unterschiedliche Arten von 1D-Nanostrukturen erzeugt werden, die sich in ihrer Größe und Morphologie unterscheiden. Als Nanostäbchen werden längliche kleinere Strukturen bezeichnet, die sich durch ein eher geringes Oberflächen-Volumen-Verhältnis im ein bis zweistelligen Bereich auszeichnen, wohingegen der Begriff Nanodrähte verwendet wird, wenn dieses Verhältnis mindestens im dreistelligen Bereich liegt. Falls die Objekte in inneren Hohl sind, spricht man von Nanoröhren und im Falle eines länglichen Querschnittes, werden sie als Nanobänder bezeichnet. Eine schematische Übersicht der unterschiedlichen Formen und ihres Querschnitts ist in der Abb. 1 dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird ein grober Überblick über die häufigsten Herstellungsmethoden von 1D-Nanostrukturen gegeben.

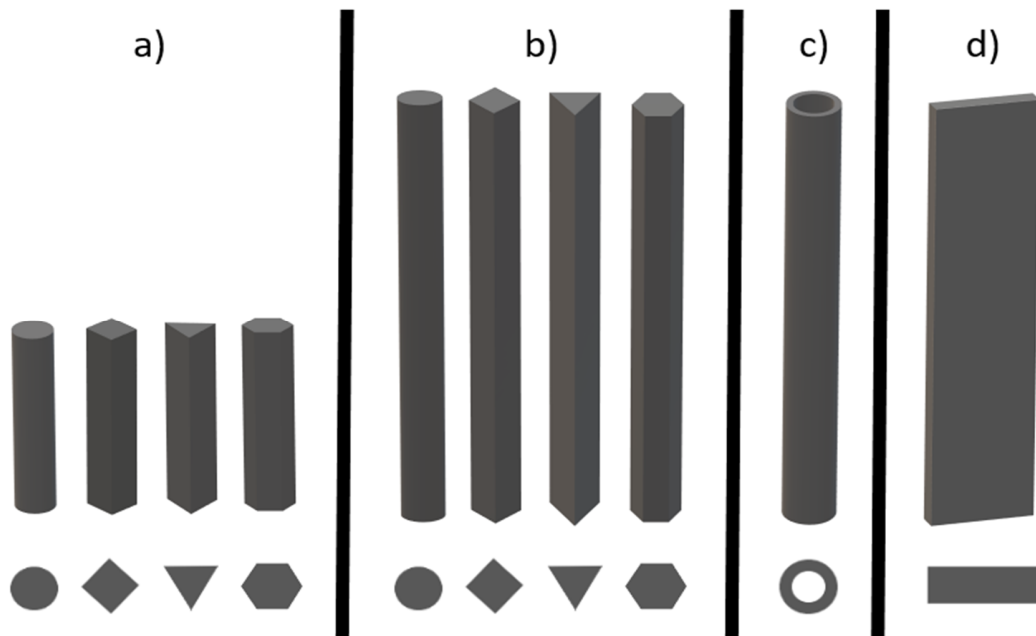


Abb. 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen 1D-Nanostrukturen und mit jeweiligem Querschnitt. a) Nanostäbchen. b) Nanodrähte. c) Nanoröhren. d) Nanobänder. Schema in Anlehnung an ¹².

2.1 Top-down-Verfahren zur Nanostrukturherstellung

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei diesem Konzept generell um einen gezielten Materialabtrag eines makroskopischen Kristalls, wobei unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen auch Materialien bis in den Nanometerbereich hergestellt werden können. Herkömmliche mechanische Bearbeitungsmethoden wie Bohren, Sägen und Fräsen stoßen hierbei an ihre Grenzen. In der Praxis haben sich deswegen meist lithographische Verfahren etabliert, wobei der Abtrag in der Regel chemisch, elektrochemisch oder mittels fokussierten Ionenstrahlen erfolgt. Die Lithographie zeichnet sich durch eine ausgezeichnete ortsspezifische Herstellung aus und ermöglicht es dadurch, die Drähte direkt auf dem gewünschten Substrat zu erzeugen und auszurichten.¹²

Das chemische Ätzverfahren stellt die bedeutendste Top-down-Methode dar, um unterschiedlichste Nanostrukturen zu erzeugen und ist dank der zahlreichen Ätzmittel für viele unterschiedliche Materialien geeignet. Hierbei wird zunächst im ersten Schritt ein fotosensitiver Lack auf das Substrat aufgetragen. Anschließend wird der Lack mit einer Lichtquelle beleuchtet, wobei die beleuchteten Stellen entweder löslich (positiver Lack) oder unlöslich (negativer Lack) werden. Außer der elektromagnetischen Strahlung können Elektronen (EBL) und fokussierte Ionenstrahlen (IBL) zur Beleuchtung des Lackes verwendet werden.¹¹ Die Verwendung einer Fotomaske ermöglicht dabei durch Schattenwurf die Übertragung unterschiedlicher Muster auf den beleuchteten Lack. Nach der Entfernung der löslich gewordenen Bestandteile können im darauffolgenden Ätzschritt die frei liegenden Bereiche chemisch, mittels Ionenstrahlen oder mithilfe einer reaktiven Ionenätzung (RIE) abgetragen werden.¹³ Abschließend muss lediglich die aufgebrauchte Schutzschicht entfernt werden, um die jeweiligen Nanostrukturen freizulegen. Da sich die Ätzgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Kristallrichtungen voneinander unterscheiden, kann bei einer geeigneten Orientierung und Maskierung des Substrates eine gezielte Morphologie der Nanostrukturen erzeugt werden, wie im Falle von GaAs und InP aber auch Si-Drähten gezeigt wurde.¹³⁻¹⁴ Durch mehrmaliges Wiederholen der einzelnen Prozessschritte können komplexe und mehrschichtige Strukturen erzeugt werden. Eine schematische Darstellung des lithographischen Prozesses und der Erzeugung von formspezifischen Drähten ist in der Abb. 2 dargestellt.

Ein weitere Top-down Methode stellt das sogenannte metallunterstützte chemische Ätzen (MACE) dar, das auf einer elektrochemischen Oxidation von Siliziumsubstraten beruht.¹⁵ Ähnlich dem lithographischen Verfahren wird ein kontrolliertes Ätzen mithilfe einer strukturierten Maske

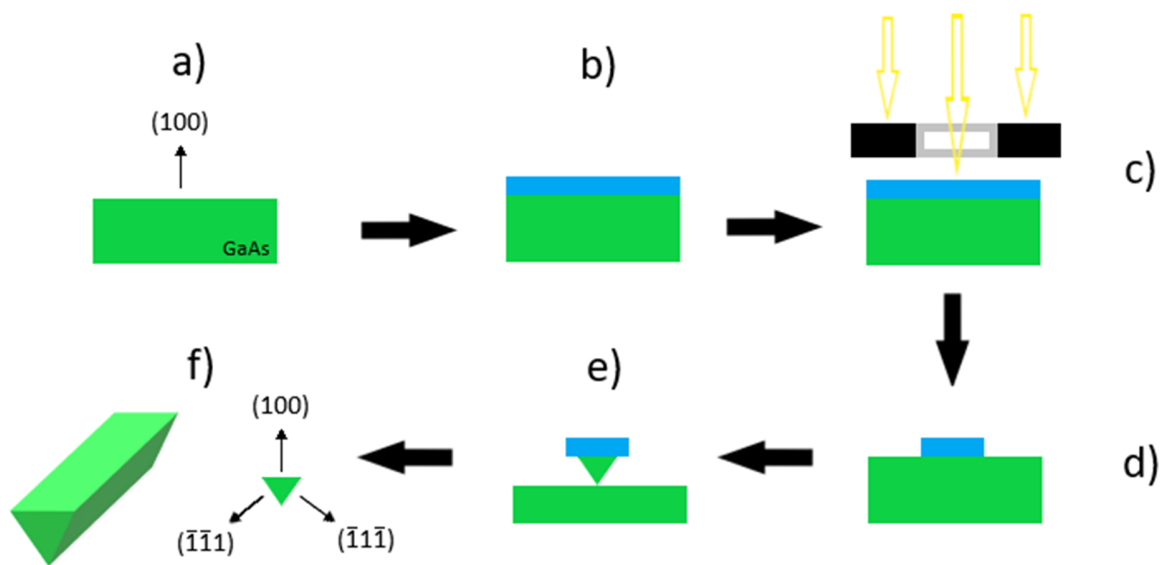


Abb. 2: Schematische Darstellung des lithographischen Ätzverfahrens für GaAs. a) Orientiertes Substrat. b) Lackbeschichtung. c) Beleuchtung. d) Entwicklung des Negativlackes. e) Chemisches Ätzen. f) Entfernung des Lackes und endgültiger Draht. Schema in Anlehnung an ¹⁴.

durchgeführt, wobei es sich hierbei jedoch um eine Metallschicht handelt, die meistens aus Gold, Silber oder Platin besteht. Im Gegensatz zur vorherigen Methode erfolgt das Ätzen nicht an den freiliegenden Stellen, sondern findet stattdessen bevorzugt unterhalb der Maske an der Metall-Substrat-Grenzfläche statt. Um das Ätzen durchzuführen wird das beschichtete Substrat in eine wässrige Lösung aus HF und H₂O₂ platziert, wobei das Metall als Kathode, das Substrat als Anode und die wässrige Lösung als Elektrolyt fungiert. Das Prinzip beruht darauf, dass die reduzierende Spezies an der Oberfläche des Metallpartikels reduziert wird und die entstehenden Elektronenlöcher (h⁺) dabei vom Metall in das Si-Substrat übergehen.¹⁵ Direkt unterhalb des Metallkatalysators wird die größte Konzentration an Elektronenlöchern erreicht, wodurch die Oxidation und Auflösung des Substrates dort beschleunigt abläuft. Durch die Variation der Prozessparameter können unterschiedlich orientierte Substrate entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen abgetragen werden.¹⁵ Ein großer Vorteil der Methode stellt die Möglichkeit dar, die Morphologie der Drähte in einem sehr großen Bereich zu beeinflussen. So sind neben unterschiedlich zusammenlaufenden Drähten auch gezackte Strukturen möglich. Außerdem können sowohl poröse Drähte als auch poröse Schichten hergestellt werden, deren Porosität mit dem Dotierungsgrad skaliert.¹⁵ Die enorme Kontrolle über Dimension, Morphologie und Orientierung ermöglicht dieser Methode die Herstellung von neuartigen und verbesserten Bauteilen, wie zum Beispiel nichtreflektierenden Solarzellen.¹⁶

2.2 Bottom-up-Wachstum von Nanodrähten

Im Gegensatz zum vorherigen Prinzip sind sämtliche Methoden, die in diese Kategorie fallen dadurch gekennzeichnet, dass die die Strukturen von Grund auf aus einzelnen Atomen oder molekularen Bausteinen hergestellt werden. Es haben sich mit der Zeit eine große Anzahl an unterschiedlichen Herangehensweisen entwickelt, um 1D-Nanostrukturen aus elementaren Einheiten aufzubauen, die auf unterschiedlichen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen beruhen. Im Groben können sie durch die Gemeinsamkeit der kontinuierlichen Zufuhr einer atomaren Spezies zu einer Wachstumsfront, an der aufgrund der jeweiligen Bedingungen ein anisotropes Wachstum stattfindet, zusammengefasst werden. Eine grobe Übersicht einiger ausgewählter Verfahren ist im folgenden Abschnitt gegeben.

2.2.1 Schablonenwachstum

Bei dieser Methode wird eine Schablone verwendet, um ein gerichtetes Wachstum der Nanostrukturen zu erzeugen. Die Schablone begrenzt dabei entweder die möglichen Wachstumsrichtungen, oder wird als Vorlage zum Wachstum verwendet, wodurch sie ihre Form auf die gewachsene Struktur überträgt. Zur Freisetzung der Nanodrähte kann die Schablone anschließend entfernt werden. Die Schablonen können in harte und weiche Schablonen eingeteilt werden. Harte Vorlagen bestehen in den meisten Fällen aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) oder Polycarbonatmembranen mit definierten Poren, die mit dem gewünschten Material gefüllt werden.¹² Dies kann durch thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen¹⁷⁻¹⁹, durch Elektrolyse²⁰⁻²¹, oder durch Hochdruckinjektion²² erfolgen, wobei die vollständige Füllung bei besonders kleinen Poren eine Herausforderung darstellt. Bei sorgfältiger Kontrolle der Versuchsbedingungen kann anstatt einer vollständigen Füllung der Poren nur eine dünne Schicht an den Porenwänden abgeschieden werden, wodurch die Erzeugung von Nanoröhren ermöglicht wird.^{17, 20, 23} Alternativ können anorganische Nanoröhren auch durch die Beschichtung von Kohlstoffnanoröhren und anderen Nanodrähten erzeugt werden, die daraufhin entfernt werden können, oder in einer sogenannte Kern-Schalle-Struktur zurückbleiben.²⁴⁻²⁵

Unter weichen Schablonen versteht man die Verwendung von Tensiden um mesophasige Strukturen und Mizellen zu schaffen, die durch eine konzentrationsabhängige Selbstanordnung der Tensidmoleküle entstehen. Die Reaktion in solchen Gebilden ermöglicht die Herstellung von unterschiedlichen Formen und Anordnungen der Nanostrukturen.²⁶ Die Herstellung von 1D-Strukturen ist auch durch die anisotrope Koaleszenz von Mikroemulsionstropfen möglich, wobei die Morphologie von Tensidwechselwirkungen und anderen Zusätzen abhängt.²⁷⁻²⁹

2.2.2 Selbstausslösendes Wachstum

Im Allgemeinen ist bei einer Bottom-up-Herangehensweise zur Herstellung von 1D-Strukturen ein anisotropisches Wachstum zwingend erforderlich. Dieses kann wie im vorherigen Abschnitt durch äußeren Zwang erfolgen, ist jedoch auch durch intrinsische Triebkräfte bestimmter Systeme möglich. Im Normalfall hängt das Wachstum eines Kristalls von den Oberflächenenergien seiner terminierenden Kristallflächen ab. Nur ausgewählte Systeme wie Se und Te besitzen aufgrund einer ausreichend großen Differenz in ihren Oberflächenenergien die intrinsische Eigenschaft 1D-Nanostrukturen mit hohem Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu erzeugen.³⁰⁻³² Im Falle von $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wird vermutet, dass die Spaltung von größeren lamellaren Strukturen in kleinere Einheiten aufgrund von schwachen intramolekularen Wechselwirkungen entlang bestimmter Kristallrichtungen für die Entstehung unterschiedlicher 1D-Strukturen wie Nanodrähten, Nanoröhren und Nanobändern verantwortlich ist.³³ Auch andere Materialien können unter ausgewählten Versuchsbedingungen wie Keimbildung, Konzentration und pH-Wert der Wachstumslösung ein bevorzugtes Wachstum bestimmter Kristallflächen aufweisen.³⁴ Dies kann durchaus zu 1D-Strukturen führen, jedoch sind oftmals nur kurze Nanostäbchen herstellbar.

Ein anisotropisches Wachstum kann auch bei der thermischen Verdampfung eines Ausgangsmaterials beobachtet werden, welches an einer anderen Stelle kondensiert und die gewünschten Strukturen bildet. Die Triebkraft beruht auf der bevorzugten Reaktivität und Anlagerung der gasförmigen Spezies an bestimmte Kristallflächen und dem Streben nach der Minimierung der Oberflächenenergien des Systems, durch Ausbildung der energetisch günstigsten Kristallflächen.³⁵ Die gasförmigen Einheiten scheiden sich dabei bevorzugt an der atomar rauen Wachstumsfront ab, wohingegen eine Anlagerung an die niederenergetischen und atomar flachen Seitenfacetten aufgrund der hohen Temperatur und dadurch bedingten hohen Mobilität unwahrscheinlich ist.³⁶ Die Morphologie der gebildeten Nanostrukturen ist dabei von den Versuchsbedingungen wie Druck, Temperatur, Gasphasenzusammensetzung und ähnlichem abhängig.³⁷ So konnten zum Beispiel unterschiedliche Nanobänder aus den Oxiden der Elemente Zn, Sn, In, Cd und Ga mit dieser Methode hergestellt werden.³⁸

Für viele Materialien sind jedoch die Unterschiede der Oberflächenenergien der terminierenden Kristallflächen nicht groß genug, um ein anisotropes Wachstum zu erzeugen. Dieses Problem kann in manchen Fällen durch Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen umgegangen werden. Die Anlagerung der Moleküle an bestimmte Kristallflächen führt entweder zu einer sterischen Hinderung der zum Wachstum beitragenden Spezies bzw. einem Blockieren der Oberfläche durch

Adsorption, oder moduliert die Oberflächenenergien der einzelnen Facetten und begünstigt dadurch die Bildung von 1D-Strukturen.³⁹

Des Weiteren kann ein anisotropes Wachstum auch durch Versetzungen und andere Defekte stimuliert werden. Entscheidend dafür ist die Morphologie der Wachstumsfront, der eine tragende Rolle beim Wachstum zufällt. Normalerweise ist das Kristallwachstum durch ein schichtweises Wachstum von einzelnen Atomlagen gekennzeichnet, weswegen eine defektfreie Facette nur eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen würde. Solch eine idealisierte Facette würde nur eine geringe Anzahl an Nukleationszentren enthalten und dadurch die Desorption der atomaren Spezies wahrscheinlicher machen.¹² Schraubversetzungen und andere Defekte weisen hingegen einen erhöhten Haftkoeffizient für die atomare Spezies auf, wodurch das Wachstum lokal um den Defekt herum begünstigt wird.³⁵ Falls die Triebkraft groß genug ist, kann ein 1D-Wachstum ausgelöst werden, wie im Falle von den kiefernähnlichen PbS-Nanodrähten zu sehen ist. Der Stamm der kiefernähnlichen Drähte wird aufgrund einer Schraubversetzung gebildet, wohingegen die jeweiligen Äste vermutlich durch entstehende Bleikeime an den Seitenwänden gemäß eines VLS-Mechanismus erzeugt werden.⁴⁰ Im Falle von ZnO konnten defektbedingt sogar Nanoröhren hergestellt werden.⁴¹

Das oxidunterstützte Wachstum stellt eine weitere Herangehensweise dar, um selbstauslösend 1D-Strukturen herzustellen, die von einer Oxidhülle umgeben sind. Ähnlich der vorherigen Methode können die Nanostrukturen durch thermisches Verdampfen, aber auch durch die Laserablation eines oxidhaltigen Targets des Ausgangsmaterials erzeugt werden.⁴² Dabei werden zunächst im ersten Schritt gasförmige Suboxide gebildet die über die Gasphase zum Substrat diffundieren. Das Suboxid disproportioniert daraufhin, wobei das gewünschte Material im Inneren zurückbleibt. Das Oxid wird hingegen aus dem Draht nach außen hin ausgeschieden und bildet eine Oxidhülle, die ein laterales Wachstum verhindert.⁴³ Das oxidunterstützte Wachstum konnte erfolgreich zur Herstellung von Nanodrähten aus Si⁴⁴ und Ge⁴⁵, aber auch bei III/VI-Verbindungen wie GaAs⁴⁶ und GaP⁴⁷ verwendet werden.

2.2.3 Metallunterstütztes Wachstum von Nanodrähten

Das metallunterstützte Wachstum stellt die gängigste Methode dar, um Nanodrähte von Grund auf herzustellen. Das Prinzip beruht auf der Verwendung von Metallpartikeln, die eine ortsspezifische Nukleation der Struktur ermöglichen und das anschließende 1D-Wachstum vorantreiben. Durch die sorgfältige Kontrolle der Größe als auch der Wahl des geeigneten Wachstumskeims, können bis zu einem hohen Grad sowohl der Durchmesser als auch deren Morphologie vorgegeben werden.⁴⁸⁻⁴⁹ Das metallunterstützte Wachstum wurde erstmals 1964

von Wagner und Ellis beschrieben, als sie Si-Drähte mithilfe von Goldpartikeln herstellen konnten.⁵⁰ Dazu wurde ein Gasgemisch aus H_2 und $SiCl_4$ über die jeweiligen Metallpartikel geleitet, wobei ein Drahtwachstum aber auch mit anderen Metallen wie Pt, Ag, Pd, Cu und Ni beobachtet werden konnte.⁵⁰ Das Wachstum verläuft dabei gemäß dem als „vapour–liquid–solid“ (VLS) bezeichneten Mechanismus ab und ist schematisch in der Abb. 3 zusammen mit dem entsprechenden Phasendiagramm dargestellt. Im ersten Schritt werden die gewünschten Metallpartikel, in diesem Fall Gold, auf dem gewünschten Substrat aufgetragen und auf die entsprechende Wachstumstemperatur geheizt. Daraufhin wird die entsprechende gasförmige Vorstufe (vapour), in diesem Fall eine Si-Verbindung, über die Metallpartikel geleitet, wobei sich die Vorstufe an der heißen Oberfläche zersetzt und in den Wachstumskeim diffundiert. In vielen Fällen liegt wie bereits von Wagner *et al.* angedeutet eine katalytische Aktivität des Wachstumskeims vor, die eine Zersetzung am Metallpartikel begünstigt und erleichtert, ist jedoch nicht zwingend für das Wachstum erforderlich.⁵⁰ Die atomare Spezies wird daraufhin kontinuierlich in den Metallkeim eingebaut, wobei aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit von Si im Goldpartikel ein sofortiges partielles eutektisches Aufschmelzen des Kristalls im Punkt (1) eintritt. Die fortlaufende Zufuhr der Si-Vorstufe führt zu einer sich fortschreitenden Legierungsbildung mit dem Wachstumskeim, die beim Erreichen der Liquiduslinie in Punkt (2) in einem vollständig flüssigen Metalltropfen (liquid) mündet. Eine Erhöhung des Si-Gehalts in der Schmelze verändert zunächst nichts, bis im Punkt (3) beim Erreichen der zweiten Liquiduslinie

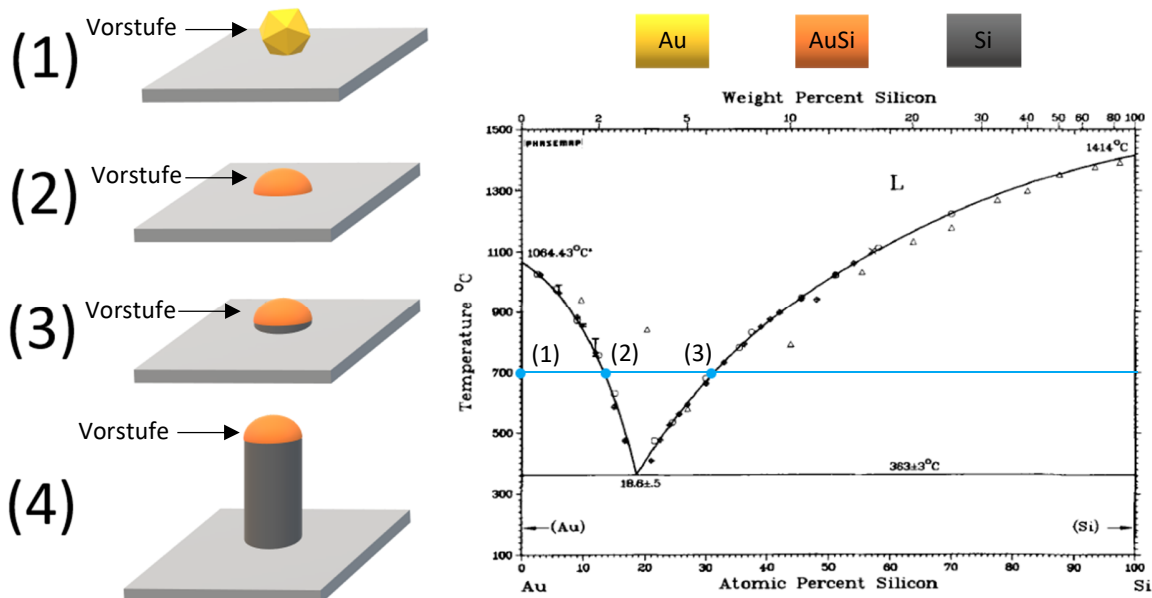


Abb. 3: Schematische Darstellung des Wachstums von Si-Nanodrähten mithilfe von Goldpartikeln gemäß dem VLS-Mechanismus inklusive des dazugehörigen Au-Si-Phasendiagramms.⁵¹ Schema in Anlehnung an ⁵⁰.

eine Keimbildung des Si-Kristalls (solid) eintritt, welche sich an der energetisch günstigsten Stelle zwischen Metallkeim und Substrat ausscheidet. Daraufhin wird ein quasistationärer Zustand (4) erreicht, in welchem kontinuierlich neue Si-Schichten auskristallisieren und ein Wachstum der Struktur bewirken. Der Durchmesser des Drahtes wird durch den Keimdurchmesser bestimmt. Das Wachstum setzt sich solange fort, bis entweder die Zufuhr der Vorstufe unterbrochen wird, oder im Falle einer ausreichenden Löslichkeit des Metallkeims sich dieser durch den kontinuierlichen Einbau seiner Atome in das Si-Gitter selbst aufbraucht.

Die schematische Beschreibung des VLS-Wachstums stellt lediglich eine idealisierte und vereinfachte Darstellung der tatsächlichen Gegebenheiten dar. Oft müssen zusätzliche Faktoren wie Oberflächendiffusion, Druck, Temperatur und andere kinetische Aspekte ebenfalls berücksichtigt werden, um ein vollständiges Bild des Prozesses zu erreichen.^{12, 35} Außerdem ist zu beachten, dass besonders kleine Strukturen gemäß des Gibbs-Thomson-Effekts teilweise geringere Schmelzpunkte aufgrund ihrer Größe aufweisen können, wodurch sich auch das Phasendiagramm für Nanostrukturen im Vergleich zum makroskopischen Kristall unterscheiden kann.⁵²⁻⁵³ Des Weiteren wurden sowohl die Keimbildung des Drahtes als auch die Kristallisation der einzelnen Si-Schichten nicht näherer erläutert, obwohl ihr Verständnis essentiell ist, um ein kontrolliertes und effektives Wachstum zu ermöglichen. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die jeweiligen Konzepte gegeben werden, die zur Beschreibung dieser beiden Prozesse herangezogen werden.

Als erstes wird ein Blick auf die Keimbildung des Kristalls und das anfängliche Wachstum des Drahtes geworfen. Hierbei sind zwei Aspekte zu berücksichtigen. Zum einen findet wie bereits erwähnt die Keimbildung in den meisten Fällen bevorzugt zwischen dem Substrat und dem Metallpartikel statt. Zweitens kann im Falle eines epitaktischen Wachstums eine Expansion der Nanostruktur an seiner Basis beobachtet werden. Beide Effekte können durch die Wechselwirkung zwischen Substrat, Metallpartikel und Draht und dazugehörigen energetischen Überlegungen erklärt werden. Dazu wird zunächst ein flüssiger Metallkeim berücksichtigt. Der Benetzungswinkel und dadurch indirekt die Form (a), die die Schmelze auf einem ebenen Substrat einnimmt, ist durch die Young'sche Gleichung gegeben und ist von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l , des Festkörpers σ_s und von der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Objekten σ_{ls} abhängig. Der flüssige Metalltropfen verbleibt solange in dieser Form, bis seine Zusammensetzung die Liquiduslinie (3) erreicht. Von einer rein thermodynamischen Betrachtungsweise müsste zu diesem Zeitpunkt eine Nukleation des Drahtes eintreten. Da aber die Keimbildung eine Energiebarriere aufweist, kommt es zunächst zu einer kontinuierlichen Übersättigung des Metallkeims, bis die Triebkraft groß genug ist, die vorhandene

Energiebarriere zu überwinden und eine Nukleation einzuleiten.⁵⁴⁻⁵⁵ Der Grad der notwendigen Übersättigung ist dabei von der Größe des Partikels abhängig.^{3, 56} Die darauffolgende Keimbildung, welche gemäß Glas *et al.* bevorzugt an der Dreiphasengrenze stattfindet, führt zu einer Ausbildung einer dünnen Schicht des jeweiligen Drahtmaterials.⁵⁷ Die dadurch entstandene Kante an der Dreiphasengrenze führt gemäß der Young'schen Gleichung zu einer Änderung des Benetzungswinkels (θ), welcher zusätzlich noch beeinflusst wird, falls sich der Draht und das Substrat in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und unterschiedliche Oberflächen- und Grenzflächenenergien σ_{sl} aufweisen. Bei einem konstanten Volumen der Metallschmelze resultiert die Änderung des Benetzungswinkels durch den Ausgleich der Oberflächenspannungen in einer Formänderung, die zu einem kleineren Querschnitt der Grenzfläche führt. Dieser Prozess wird solange fortgesetzt, bis die Oberflächenspannungen ins Gleichgewicht kommen und von da an ein Wachstum mit konstantem Querschnitt (c) einsetzt. Eine schematische Darstellung der entstehenden hyperbelartigen Struktur und den dazugehörigen Oberflächenspannungen ist in der Abb. 4 dargestellt.^{3, 58} Es ist zu erwähnen, dass eine Expansion der Drahtbasis nur dann vorliegt, falls die Grenzflächenspannung zwischen dem Substrat und dem Metallpartikel groß genug ist. Liegt jedoch nur eine sehr schlechte Benetzung des Substrates durch den Wachstumskeim vor, oder im Falle einer substratfreien Herstellung bildet sich stattdessen aufgrund der Oberflächenspannung der Schmelze ein eher halbkugelartiges Anfangssegment (d) am Draht aus.⁵⁹⁻⁶⁰ Falls die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Metallpartikel gegenüber dem Draht überwiegt, kristallisiert dieser stattdessen an der Oberfläche und wächst vom Partikel aus weg, was oft in der Literatur als Basiswachstum bezeichnet wird.⁶¹⁻⁶²

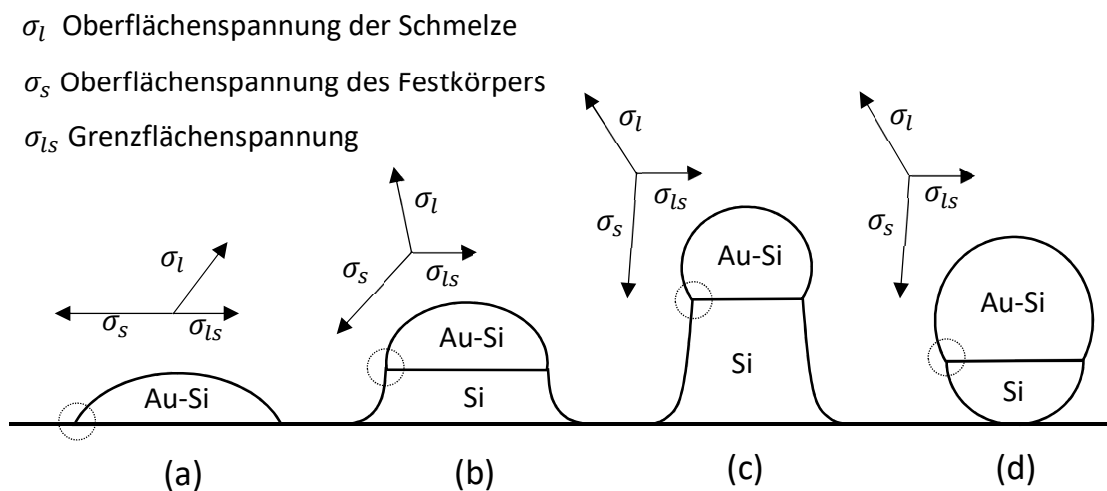


Abb. 4: Schematische Darstellung der Morphologie des anfänglichen Drahtes (a) Ursprünglicher Metalltropfen. (b) Beginnende Keimbildung. (c) Konstantes Wachstum. (d) Grenzform bei extrem schwacher Wechselwirkung mit dem Substrat. Schema in Anlehnung an ³.

Sobald die Oberflächenspannungen nach dem Anfangssegment ins Gleichgewicht kommen, hängt der endgültige Querschnitt der Grenzfläche und dadurch der endgültige Drahtdurchmesser ausschließlich vom Benetzungswinkel und Partikelvolumen ab. Der Draht wächst ab diesem Punkt kontinuierlich mit konstantem Durchmesser durch die sukzessive Addition von Doppelschichten, solange die entsprechende Vorstufe nachgeliefert wird und eine etwaige Löslichkeit des Wachstumskeims im Kristall vernachlässigbar gering ist.⁶³ Durch *in situ* TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass im Falle vom Drahtwachstum entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung die Wachstumsfront nicht nur aus einer einzigen atomar flachen (111)-Grenzfläche besteht, sondern über zusätzliche Kristallflächen verfügt.⁶⁴ Dabei scheint diese nicht planare Wachstumsfront ein generelles Phänomen zu sein, da sie sowohl bei III-V, als auch Gruppe IV Nanodrähten beobachtet werden kann. Zunächst wurde angenommen, dass die Keimbildung der Doppellagen, die für das Drahtwachstum verantwortlich sind, bevorzugt von der Dreiphasengrenze ausgeht.⁶⁵ Ein erweitertes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse, konnte mithilfe von Simulationen des Wachstums von Au katalysierten Si-Drähten gegeben werden.⁶⁶ Das Wachstum fängt zunächst durch die Kristallisation auf den schrägen Kristallflächen an, die aus (113)- und (120)-Kristallflächen bestehen. Die Anlagerung an den seitlichen Kristallflächen begünstigt in weiterer Folge eine Keimbildung der Doppelschicht auf der (111)-Wachstumsfront, welche dadurch nicht von der Dreiphasengrenze zu wachsen beginnt.⁶⁶ Ein ähnliches Verhalten konnte von Gamalski *et al.* bei *in situ* Untersuchungen vom Ge-Nanodrahtwachstum beobachtet werden. Auch hier beginnt zunächst eine bevorzugte Abscheidung an den rauen seitlichen Facetten, welches zu einer Änderung des Benetzungswinkels der Dreiphasengrenze führt. Dies führt jedoch zu einer Erhöhung der Übersättigung des Partikels, da diese nicht nur von der Größe des Metallkeims, sondern auch von dem Benetzungswinkel abhängt. Die dadurch bedingte erhöhte Triebkraft erleichtert die Überwindung der kinetischen Barriere zur Bildung einer neuen Doppellage, wodurch eine Nukleation und ein darauffolgendes Wachstum der Doppelschicht eintritt.⁶⁷ Die Bildung der einzelnen Schichten und dadurch bedingte Verlängerung des Drahtes verläuft in einer zyklischen Weise ab, wobei die Keimbildung und Kristallisation der Doppelschicht rapide ablaufen, wohingegen die meiste Zeit während des Wachstums für die Inkubation und den wiederholten Aufbau der nötigen Übersättigung benötigt wird.⁶⁸

Die Verwendung von molekularen Vorstufen ist für den VLS-Mechanismus nicht zwingend erforderlich, da sowohl bei der Molekularstrahlepitaxie als auch beim PLD-Verfahren ein metallunterstütztes Wachstum beobachtet werden konnte.^{58, 69-71} Dies verdeutlicht noch einmal die Tatsache, dass eine katalytische Wirkung des Metallkeims zwar vorliegen kann, jedoch nicht explizit notwendig ist, um die atomare Spezies zu erzeugen.

In vielen Fällen stellt die Oberflächendiffusion einen wichtigen Aspekt dar, der für kontrolliertes 1D-Wachstum berücksichtigt werden muss. Die Metallkeime fungieren als Senke für die diffundierende atomare Spezies in ihrer näheren Umgebung, aufgrund ihres erhöhten Haftkoeffizienten im Vergleich zum Substrat und begünstigen dadurch ein Drahtwachstum. Sämtliche Atome, die abseits des Wachstumskeims gebildet werden, tragen nur zu einem axialen Wachstum bei, falls sie weit genug diffundieren können um den Metalpartikel zu erreichen. Reicht deren Diffusionslänge nicht aus, führen sie stattdessen zu einem lateralen Wachstum bzw. Schichtbildung auf dem Substrat, sodass in vielen Fällen das 1D- und das 2D-Wachstum einen konkurrierenden Prozess darstellen.¹² Welche der beiden Prozesse ablaufen, kann durch die Variation der Versuchsbedingungen wie Druck, Temperatur, Wahl der Vorstufe und des Substrats beeinflusst werden, da sich diese auf die Diffusionslänge auswirken.⁷² Wie wichtig der Einfluss der Oberflächendiffusion in manchen Fällen sein kann, konnten Jensen *et al.* mithilfe der Abhängigkeit der Wachstumsrate von InAs Drähten auf InAs(111)B Substraten vom Abstand der Goldpartikel zueinander verdeutlichen.⁷³ 80% des Wachstums konnte der Diffusion der Adsorbate auf dem Substrat und den Seitenfacetten der Drähte zugeschrieben werden.

In vielen Fällen wird das 1D-Wachstum von einzelnen Strukturen lediglich individuell betrachtet und kollektive Eigenschaften und Wechselwirkungen zwischen den Drähten oder ihren Metallpartikeln vernachlässigt. Borgström *et al.* konnten jedoch zeigen, dass diese Vereinfachungen nicht immer zulässig sind.⁷⁴ Im Falle von GaP-Drähten konnte ein erhöhtes Drahtwachstum beobachtet werden, wenn der Abstand der Goldkeime zueinander reduziert wurde. Der synergistische Effekt wird dabei der katalytischen Spaltung der Ga-Vorstufe zugeschrieben. Trimethylgallium zersetzt sich schrittweise durch die Abspaltung der Methylgruppen, wobei die Zwischenstufen Dimethylgallium und Monomethylgallium durchlaufen werden, bevor eine vollständige Zersetzung stattfindet. Die letztere stellt dabei eine relativ stabile Verbindung dar, sodass eine Desorption von Monomethylgallium möglich ist. Die desorbierte Spezies besitzt eine gewisse Diffusionslänge und zersetzt sich auch teilweise abseits des Drahtes auf dem Substrat. Falls jedoch der Abstand der Drähte zueinander gering genug ist, um mit der Diffusionslänge vom Monomethylgallium zu überlappen, kommt es zu einem synergistischen Drahtwachstum. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in Bezug auf die Größe der Goldpartikel beobachtet werden. Die mit der zunehmenden Größe bedingte höhere Oberfläche des Metallkeims bietet eine im Vergleich zu kleineren Partikeln größere katalytisch aktive Fläche, wodurch das Wachstum in seiner näheren Umgebung begünstigt wird.⁷⁴

Das metallunterstützte Wachstum weist viele Vorteile im Vergleich zu anderen Methoden auf, besitzt jedoch einen gravierenden Nachteil. Die in meisten Fällen zwar geringe aber dennoch nicht

vernachlässigbare Löslichkeit der Metallpartikel im Drahtmaterial, führt zu einer ungewollten Dotierung des Drahtes, welche teilweise negative Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Nanostrukturen haben kann. Ermez *et al.* konnten jedoch zeigen, dass ein VLS-Wachstum auch selbstauslösend erfolgen kann, wodurch dieses Phänomen vermieden werden kann.⁷⁵ Dabei wurden Ga-Partikel zur Herstellung von GaAs-Drähten verwendet, wobei das Ga hierbei nicht nur als Wachstumskeim diente, sondern auch gleichzeitig ein Edukt für das Drahtwachstum darstellte. Dies führt jedoch dazu, dass die Drähte eine konische Struktur aufweisen, da der Metallkeim während des Wachstums aufgebraucht wird. Durch eine zusätzliche Zufuhr einer Ga-Vorstufe kann dieser Effekt der Durchmesserreduktion problemlos kompensiert bzw. kontrolliert werden.⁷⁵

Alternativ zum VLS-Wachstum ist ein Wachstum mit festen Keimen ebenfalls möglich und wird als „vapour–solid–solid“ (VSS)-Wachstum bezeichnet. Das Wachstum verläuft in beiden Fällen durch die zyklische Addition von Doppelschichten, wobei jedoch eine deutlich unterschiedliche Wachstums- und Nukleationskinetik zwischen den beiden Methoden beobachtet werden kann.^{64, 68} Ein erfolgreiches VSS-Wachstum konnte sowohl für unterschiedliche Drähte als auch für unterschiedliche Wachstumskeime beobachtet werden. So wurden zum Beispiel Si-Drähte mit Al⁷⁶ und Cu^{64, 77} in festen Zustand hergestellt. Darüber hinaus konnte ein VSS-Wachstum für Ge^{48, 78}, ZnO⁷⁹, In₂O₃⁸⁰ und GaAs⁸¹ beobachtet werden. Ob ein VLS- oder ein VSS-Mechanismus während des Wachstums vorliegt, ist in manchen Fällen auf den ersten Blick nicht eindeutig. Zum einen können die Partikel aufgrund ihrer Größe gemäß des Gibbs-Thomson-Effekts einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, sodass ein VLS-Wachstum auch unterhalb der eutektischen Temperatur möglich ist. Oft wird die Form des Wachstumskeims als Indiz für den zugrundeliegenden Mechanismus herangezogen, jedoch stellt dies nicht unbedingt einen schlüssigen Beweis dar. Kodambaka *et al.* konnten mithilfe von *in situ* TEM-Untersuchungen von Au-katalysiertem Ge-Drahtwachstum zeigen, dass der Zustand des Metallpartikels nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängt.⁸² Außerdem kann es im Falle einer starken Hysterese des Aufschmelzens und der Erstarrung der Metallkeime dazu kommen, dass sowohl flüssige und feste Partikel nebeneinander vorliegen. Dies wiederum ermöglicht, dass ein VLS- und ein VSS-Wachstum unter den gleichen Bedingungen stattfinden kann.^{52, 82} Ein großer Vorteil von festen Wachstumskeimen besteht in ihrer geringen Tendenz zur Koaleszenz, wodurch das Wachstum von Drähten mit einer engen und kontrollierten Durchmesser-Verteilung möglich ist. Es muss jedoch die Volumenänderung der Partikel durch Phasenumwandlungen berücksichtigt werden, die zu einem abweichenden Drahtdurchmesser von der ursprünglichen Partikelgröße führen kann.⁴⁸ In manchen Fällen kann bei festen Partikeln eine Übertragung bzw. Modulation

von Defekten in den erzeugten Drähten beobachtet werden.⁴⁹ Sowohl die verminderte Löslichkeit als auch die geringe Übersättigung des Metallkeims während des VSS-Wachstums machen diese Methode eine attraktive Wahl zur Herstellung von Grenzflächen zwischen Materialein unterschiedlicher Zusammensetzung.⁶⁸

Analog zum Wachstum über die Gasphase ist ein metallunterstütztes Wachstum in flüssigen Medien möglich. Die Wachstumskeime können dabei entweder auf einem Substrat verweilen, dass sich in der Flüssigkeit befindet, oder aber direkt im Medium als Kolloid suspendiert werden. Als Medium dienen zumeist unterschiedliche hochsiedende Lösungsmittel, die im Falle von flüssigen Metallkeimen ein Wachstum mittels des „solution-liquid-solid“ (SLS)-Mechanismus ermöglichen⁸³⁻⁸⁴, wohingegen ein „solution-solid-solid“ (SSS)-Wachstum mithilfe von festen Partikeln durchgeführt werden kann.⁸⁵ Falls jedoch höhere Temperaturen benötigt werden, kann stattdessen auf überkritische Lösungen zurückgegriffen werden. Hierbei haben sich einfache Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Toluol, oder aber auch CO₂ als effizient erweisen. Das Wachstum findet unter erhöhten Druck entweder gemäß des „supercritical fluid-liquid-solid“ (SFSL)- oder des „supercritical fluid-solid-solid“ (SFSS)-Mechanismus statt, abhängig davon ob ein flüssiger oder fester Wachstumskeim vorliegt.⁸⁶⁻⁸⁷

Alternativ zur Gasphase und zu flüssigen Medien kann die entsprechende zum Wachstum auch durch eine metallunterstützte Kristallisation erfolgen, wobei die benötigende Vorstufe als amorpher Feststoff vorliegt. Abhängig von der Verteilung der Metallatome können dabei unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. Im Falle von amorphen Si-Schichten konnte gezeigt werden, dass atomar verteilte Al-Atome aufgrund ihrer Vierfachkoordination als Nukleationszentren dienen und den amorphen Film in eine kristalline Dünnschicht umwandeln.⁸⁸ Wird hingegen die amorphe Phase mit einem entsprechenden Metallkeim in Kontakt gebracht, kann ein dem VLS-Mechanismus ähnliches und als „in-plane solid-liquid-solid“ (IPSL) bezeichnetes 1D-Wachstum stattfinden. Die amorphe Substanz wird dabei im Wachstumskeim gelöst und als entsprechender Draht auskristallisiert.⁸⁹ Die Triebkraft beruht auf der Energiedifferenz der Gibbs-Energie der amorphen und kristallinen Phase.

3 Dotierung

Nanodrähte besitzen aufgrund ihrer Struktur und ihrer limitierten Größe im Vergleich zu makroskopischen Materialien teilweise neue und einzigartige Eigenschaften, die sich zum Beispiel in einem hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis oder potentiellen Quantenbeschränkungseffekten äußern. Für viele Anwendungen stellt jedoch eine Manipulation ihrer elektronischen Struktur einen wichtigen Aspekt dar, der für eine Kommerzialisierung berücksichtigt werden muss. Die gängigste Herangehensweise um die entsprechenden Ladungsträger im Material zu beeinflussen stellt der gezielte Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter dar. Diese Methode wird insbesondere im Falle der Elemente der Gruppe IV dazu verwendet, um Eigenschaften wie die Leitfähigkeit zu variieren, oder aber p-n-Übergänge zu erzeugen. Im Falle von Si und Ge spricht man von einer sogenannten p-dotierung falls Elemente wie B, Al und Ga in die Strukturen eingebaut werden. Die Fremdatome generieren aufgrund der geringeren Anzahl an Valenzelektronen Elektronenlöcher, die sich indirekt durch das Material bewegen können, indem sie benachbarte Elektronen anziehen und dadurch seine Leitfähigkeit verbessern.⁹⁰⁻⁹¹ Die Dotierung mit P, As und Sb führt hingegen zu einer Zunahme an Elektronen im Leitungsband, die zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt.⁹²⁻⁹⁴ Außer den gängigen Hauptgruppenelementen sind auch andere Elemente als Dotierungen denkbar, wobei ihre Auswirkung von der Lage der erzeugten Zustände in der Bandlücke abhängt.³

Abseits der Wahl der Dotierungssubstanz ist die Kenntnis über deren Konzentration und insbesondere deren Verteilung essentiell, um ein tieferes Verständnis über die elektronischen Eigenschaften zu erhalten und sie gezielt zu beeinflussen.⁹⁵ So sind zum Beispiel hauptsächlich die Substitutionsatome, welche sich auf den regulären Gitterplätzen befinden, elektronisch aktiv. Dadurch kann eine Differenz zwischen der absoluten Dotierungskonzentration und der effektiven Ladungsträgerkonzentration auftreten.³ Die gängigsten Methoden, um die Position der unterschiedlichen Elemente in den jeweiligen Strukturen zu untersuchen, stellt zum einen die „High-angle annular dark-field“ (HAADF)-STEM und zum anderen die Atomsondentomographie (APT) dar.^{63, 96} Beide Analyseverfahren können eine nahezu atomare Auflösung erzielen und sind in der Lage eine dreidimensionale Verteilung der Atome zu rekonstruieren. Deutlich weniger Informationen können hingegen aus einem EDX-Mapping gewonnen werden, welches lediglich eine qualitative zweidimensionale Übersicht über die Verteilung der Fremdatome ermöglicht. Eine genaue Bestimmung der Position der einzelnen Elemente im Kristall ist jedoch nicht möglich.⁹⁷

Im Falle von 1D-Strukturen stellt die kontrollierte und gleichmäßige Dotierung eine Herausforderung dar. Die übliche Herangehensweise der Dünnschichttechnologie, die aus einem Ionenimplantationsschritt mit einer anschließenden Rekristallisation des gestörten Kristallgitters besteht, lässt sich nicht effektiv auf Drähte übertragen. Meistens können die durch die Implantation verursachten Defekte auch nach einem Tempersschritt nicht restlos entfernt werden, sodass ein vollständiges Ausheilen des Gitters nicht erreicht wird. Des Weiteren ist die Ionenimplantation zu einseitig gerichtet, da der Draht nicht gleichmäßig von allen Seiten beschossen werden kann, wodurch eine homogene Verteilung der Elemente erschwert wird. Um diese Probleme zu entgehen, wurden unterschiedliche Alternativen herangezogen. Zum einen können die Drähte nach dem abgeschlossenen Wachstum mithilfe der sogenannten Molekularlagendotierung modifiziert werden. Dazu wird zunächst die Oberfläche der 1D-Struktur mit einer flüchtigen Vorstufe der zu dotierenden Substanz in Kontakt gebracht. Diese wird dabei am Draht adsorbiert und bildet eine Monolage auf der Oberfläche, welche eine weitere Anlagerung der Verbindung verhindert. Der sterische Anspruch der Vorstufe bestimmt die Massenbelegung der Oberfläche, wodurch die Konzentration gesteuert werden kann. Die anschließende Zersetzung der Verbindung führt dazu, dass das Element in den Draht diffundiert und eine hochdotierte Hülle um die Struktur erzeugt, wobei die tiefenspezifische Verteilung der Fremdatome durch eine weiterführende Wärmebehandlung und dadurch bedingte Diffusion weiter beeinflusst werden kann. Trotzdem bleibt auch hier ein gewisser Konzentrationsgradient zum Kern des Drahtes hin präsent.⁹⁸

Alternativ zu der Nachbehandlung der Drähte können die Fremdatome auch während des Wachstums in die Struktur einbracht werden. Die einfachste und vielseitigste Methode stellt dabei das metallunterstützte Wachstum dar. Eine Möglichkeit zur Einbringung der Verunreinigungen stellt die Zersetzung von „single-source“-Vorstufen dar, die die gewünschten Elemente in einem Molekül enthalten. Durch das Verhältnis der Elemente im Molekül kann der Dotierungsgrad bis zu einem gewissen Grad durch die Vorstufe kontrolliert werden.⁹⁹ Abhängig von der Zersetzungsreaktion des Moleküls müssen die Elemente jedoch nicht unbedingt im selben Verhältnis eingebaut werden, wie sie im ursprünglichen Molekül vorliegen.⁹³ Alternativ kann die Dotierung durch die simultane Zufuhr unterschiedlicher Verbindungen erfolgen. Es ermöglicht eine breitere Palette an einsetzbaren Vorstufen, erhöht jedoch im Gegenzug die Anzahl an Versuchsparametern, wie Partialdruck, Zersetzungs kinetik der einzelnen Substanzen und ähnlichem, die berücksichtigt werden müssen.⁹⁹ Die Verteilung der Elemente im Draht kann in manchen Fällen signifikant vom vorliegenden Wachstum abhängen und kann exemplarisch gemäß Perea *et al.* anhand der Phosphordotierung von Ge-Drähten demonstriert werden.⁹⁵ Die

VLS-gewachsenen Drähte weisen eine konische Struktur auf, mit einem radial unterschiedlichen Phosphorgehalt, welcher nach außen hin zunimmt. Untersuchungen mit der tomographischen Atomsonde konnten zeigen, dass die Struktur aus einem phosphorarmen Kern mit konstantem Durchmesser besteht, welcher von einer phosphorreichen und konischen Hülle umgeben ist. Der Germaniumkern weist dabei eine relativ konstante und gleichmäßige Konzentration des Fremdatoms auf und entspricht einem statistischen Einbau der Dotierung, die häufig bei einem VLS-Wachstum beobachtet werden kann. Die konisch verlaufende Hülle mit einer radial zunehmenden und relativ hohen Phosphordotierung lässt hingegen vermuten, dass dieser Bereich stattdessen durch die direkte und gleichzeitige Abscheidung der Vorstufen auf der Oberfläche zustande kommt. Eine Verjüngung des Drahtes aufgrund eines massiven Einbaus der Goldatome in den Draht und der damit verbundenen Schrumpfung des Wachstumskeims ist hingegen auszuschließen, da die entsprechenden Goldatome in den Bildern der tomographischen Atomsonde zu sehen wären. Außerdem würde es die vorliegende Verteilung der Fremdatome nicht erklären. Die radiale Zunahme des Phosphorgehalts deutet daraufhin, dass die Phosphorvorstufe sich gegenüber dem Metallkeim bevorzugt an der Seitenwand zersetzt und dadurch dort die Konzentration im Vergleich zum Kern erhöht. Eine bevorzugte Zersetzung am Wachstumskeim würde hingegen eine umgekehrte Verteilung produzieren und verdeutlicht wie wichtig der zugrundeliegende Wachstumsmechanismus für die Verteilung der Fremdatome sein kann. Es muss erwähnt werden, dass auch Diffusionsprozesse sich maßgeblich auf die endgültige Verteilung der Verunreinigungen auswirken können. Im Allgemeinen muss das Wachstum von Nanostrukturen stets in seiner Gesamtheit berücksichtigt werden, um eine Kontrolle über die Morphologie als auch die gezielte Dotierung der Drähte zu erlangen.

Des Weiteren darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Dotierungselemente nicht nur extern über Vorstufen in den Draht eingeführt werden können, sondern dass auch die Metallatome des Wachstumskeims selbst gewollt oder ungewollt als Verunreinigungen in das Kristallgitter eingebaut werden können. Ein Paradebeispiel stellt dabei die Golddotierung von Si-Drähten dar.³ Zwar besitzt Gold nur eine geringe Löslichkeit in Silizium, jedoch kann trotzdem eine geringe Menge an Goldatomen im Draht eingebaut werden. Aufgrund der ungünstigen Lage der dadurch erzeugten Zustände in der Bandlücke wirken sich diese negativ auf die elektronischen Eigenschaften aus, da sie als Rekombinationszentren für die jeweiligen Ladungsträger dienen. Die Verwendung von geeigneten Wachstumskeimen kann hingegen durch den jeweiligen Einbau zu der gewünschten Dotierung führen, wie im Fall von Al gezeigt werden konnte, dass ein p-typ Verhalten in den Si-Drähten erzeugte.⁹⁰

Eine wichtige Wechselwirkung, die im Falle von Dotierungen berücksichtigt werden muss, stellt die Interaktion von Fremdatomen mit anderen Defekten dar. In einem defektfreien Kristall sind die Dotierungselemente zumeist zufällig und relativ gleichmäßig im Gitter verteilt, ohne eine bevorzugte Position einzunehmen. Liegt jedoch eine Korngrenze oder Zwillings Ebene vor, kann ein erhöhtes Vorkommen von Dotierungselementen an dieser Fehlstelle beobachtet werden, wie mittels HAADF-STEM Aufnahmen von individuellen Goldatomen in Si-Drähten zu sehen ist.¹⁰⁰⁻¹⁰¹ Im Falle von Stapelfehlern, die zu neuen Polytypen in $\langle 112 \rangle$ orientierten Si-Drähten führen, kann hingegen keine bevorzugte Segregation beobachtet werden.¹⁰¹ Die defektspezifische Segregation von Fremdatomen ist insbesondere bei hohen Dotierungsgraden von Bedeutung, die die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration auch überschreiten können. Im Falle von Sn/In-Keimen konnte ein mit der Wachstumsgeschwindigkeit zunehmender Einbau von Verunreinigungen in die Drähte beobachtet werden, welcher deutlich die durch das Phasendiagramm vorgegebene Zusammensetzung überschreitet. Auch hier konnte bei einer vorhandenen Zwillings Ebene eine Ausscheidung an der Korngrenze aufgrund der erhöhten Gibbs-Energie der metastabilen festen Lösung beobachtet werden, welche bei besonders hohen Konzentrationen sogar eine Verarmung der näheren Umgebung der Zwillings Ebene führen kann.¹⁰²

Die Überschreitung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der Fremdatome ist eine gängige Methode in der Dünnschichttechnologie, um die elektronischen Eigenschaften der dünnen Filme maßgeblich zu verändern. Durch die Dotierung wird unter anderem eine hohe Ladungsträgerkonzentration generiert, die für einen sehr geringen Widerstand sorgt.¹⁰³ In der Literatur wird sie oft als „Hyperdotierung“ beziehungsweise „Ultradotierung“ bezeichnet und meistens durch Ionenimplantation der gewünschten Verunreinigungen hergestellt. Die darauffolgende Aufschmelzung der jeweiligen Schicht mithilfe eines Lasers oder einer Lichtquelle und die anschließende rapide Erstarrung der Wachstumsfront mit einer Geschwindigkeit von mehreren Metern pro Sekunde friert die jeweiligen Fremdatome im Gitter ein und verhindert eine Segregation.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

Im Falle von Nanodrähten kann eine Hyperdotierung durch ein metallunterstütztes Wachstum bei tiefen Temperaturen erreicht werden, wobei eine erfolgreiche Dotierung für Si-Drähte mit Al⁶³ und Sn/In¹⁰² durchgeführt werden konnte. Bei Ge-Drähten konnte ein signifikanter Einbau von Ga¹⁰⁶ und Sn⁸⁴ beobachtet werden. Analog zu den dotierten Filmen kann auch hier eine deutlich veränderte elektronische Struktur beobachtet werden. Bei den Al-dotierten Si-Drähten konnte ein eindeutiges p-typ-Verhalten festgestellt werden, dass zu einem sehr niederem Innenwiderstand führte.⁹⁰ Im Fall der Hyperdotierung von Ga in Ge konnte eine metallähnliche

Leitfähigkeit beobachtet werden.¹⁰⁶ Der massive Einbau von Sn in Ge löste hingegen eine Umwandlung von einem indirekten Halbleiter in einen direkten Halbleiter aus und konnte zuvor bereits in dünnen Schichten beobachtet werden.^{97, 107} Es ist zu erwähnen, dass eine Hyperdotierung nicht notwendigerweise zu den gewünschten elektronischen Veränderungen führt. Zum einen kann lediglich ein Bruchteil der Fremdatome an Substitutionsplätzen vorliegen und dadurch elektronisch aktiv sein.¹⁰⁸ Des Weiteren müssen auch Wechselwirkungen zwischen den Dotierungselementen berücksichtigt werden, die sich negativ auf die Ladungsträger auswirken können.¹⁰⁹ Der Grad der Hyperdotierung von Nanodrähten scheint abseits der Temperatur signifikant von der jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeit abzuhängen und mit dieser zuzunehmen, wobei jedoch im Vergleich zu der rapiden Erstarrung eine deutlich geringere Geschwindigkeit von einigen Nanometern pro Sekunde beobachtet werden kann.¹⁰² Derzeitige Modelle der Hyperdotierung führen den Einbau von Verunreinigungen auf atomare Sprünge entlang der gesamten Grenzfläche zurück. Die schnelle Bildung von neuen Lagen bewirkt, dass die Fremdatome im Kristallgitter eingesperrt werden, sobald sich die nächste Schicht über ihnen bildet.⁶³ Dieses Bild kann jedoch nicht so einfach auf das metallunterstützte Wachstum übertragen werden, welches auf einer zyklischen Addition von Doppellagen beruht, wobei das Wachstum zwischen den Zyklen zum Erliegen kommt, bis die nötige Übersättigung im Partikel erneut erreicht wird und durch eine relativ lange Inkubationszeit gekennzeichnet ist.⁶⁸ Während dieser Periode hätten die Dotierungselemente ausreichend Zeit aus der Grenzfläche heraus zu diffundieren und würden dadurch einen massiven Einbau verhindern. Viel wahrscheinlicher werden stattdessen die Atome während des Wachstums einer Lage an der Stufe der Wachstumsfront absorbiert. Sobald die nächste Reihe der Wachstumsfront gebildet wird, wird die jeweilige Verunreinigung aufgrund der erhöhten Anzahl an nächsten Nachbarn an Ort und Stelle eingefroren. Die tiefen Temperaturen machen atomare Sprünge unwahrscheinlich, wodurch das Atom nicht aus der Lage herausdiffundieren kann und in der Schicht verbleibt, bis die nächste Lage die Verunreinigung bedeckt.⁶³ Dabei ist der Einbau des Dotierungselements ein zufälliger Prozess und erzeugt statistisch eine gleichmäßige und konstante Konzentration im Draht. Die Bestimmung der Hyperdotierung kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Zum einen kann der Gehalt indirekt ermittelt werden, in dem der Innenwiderstand des Drahtes gemessen wird und auf eine Konzentration extrapoliert wird.⁹⁰ Hierbei werden jedoch nur die elektronisch aktiven Fremdatome erfasst. Alternativ kann die Verteilung mithilfe von APT-Aufnahmen untersucht werden, die eine atomare Auflösung liefert.^{63, 102} EDX-Mappings können unterstützend herangezogen werden, um einen groben Überblick über die Verteilung und den Gehalt zu erhalten, sind jedoch als alleinige Informationsquelle nicht ausreichend.¹¹⁰

4 Germanium

Germanium ist das schwere Homolog des Siliziums in der IV Hauptgruppe des Periodensystems. Unter Normalbedingungen kristallisiert Ge in der in der kubischen Diamantstruktur. Reines Ge ist ein Elementhalbleiter und weist eine indirekte Bandlücke auf, die kleiner ist als seine direkte, weswegen es auch als indirekter Halbleiter bezeichnet wird.¹¹¹ Die ersten Transistoren und Dioden wurden ursprünglich aus Ge hergestellt, bevor sich die heutige Si-Technologie durchsetzte. Derzeit erfährt dieses Element eine kleine Renaissance, da der Drang nach neuen Materialien mögliche Alternativen zu Si wieder attraktiv erscheinen lässt. Im Vergleich zum Si besitzt Ge eine geringere Bandlücke und weist außerdem eine erhöhte Ladungsträgermobilität auf, die das Element für die Hochgeschwindigkeitselektronik relevant macht.¹ Ge-Nanodrähte weisen zu den zuvor genannten Vorteilen noch ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf, das es vorteilhaft für Anwendungen wie zum Beispiel Gassensoren erscheinen lässt, welche von einer großen Oberfläche profitieren.¹¹² Außerdem besteht die Möglichkeit innerhalb von Nanodrähten enorme Ungleichgewichte in ihrer Zusammensetzung zu erzeugen, die sich maßgeblich auf die elektronischen Eigenschaften auswirken und in makroskopischen Materialien nicht oder nur äußerst schwierig herstellbar sind. So geht zum Beispiel Ge bei massivem Einbau von Zinnatomen von einem indirekten in einen direkten Halbleiter über, wohingegen die Einbringung großer Mengen von Ga in die Drähte eine metallähnliche Leitfähigkeit verursachen.^{97, 106} Neben der Zusammensetzung der Drähte kann auch ihre Oberfläche modifiziert werden, um die jeweiligen Oberflächenzustände zu beeinflussen und die chemische Stabilität der Strukturen zu erhöhen.¹ Die Halogenierung der Oberfläche von Ge-Nanodrähten kann besonders einfach durch das Eintauchen in verdünnten Halogensäuren erreicht werden und kann im nächsten Schritt zum Beispiel mit Thiolen funktionalisiert werden, um eine Passivierung der Oberfläche zu erreichen und die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen.¹¹³

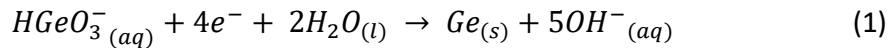
4.1 1D-Wachstum

Heutzutage sind zahlreiche unterschiedliche Methoden bekannt, um 1D-Ge-Nanostrukturen zu erzeugen. Das Wachstum in flüssigen Medien stellt eine einfache und attraktive Methode dar, um Drähte in hoher Ausbeute unter milden Bedingungen zu erzeugen, da weder hohe Temperaturen noch hohe Drücke nötig sind. Meistens werden sie durch ein metallunterstütztes Wachstum erzeugt, wobei unter anderem Metalle wie Ga¹¹⁰, In¹¹⁴, Sn¹¹⁵, Bi¹¹⁶, Pb¹¹⁷⁻¹¹⁸ oder Au¹¹⁹ als Wachstumskeime verwendet werden können. Als Medium kommen unterschiedliche hochsiedende Lösungsmittel wie Squalan¹²⁰, Oleylamin¹²¹, Trioctylphosphin¹¹⁶ und ähnliche

Substanzen in Frage, um die entsprechende Schmelztemperatur bzw. eutektische Temperatur der Partikel, als auch die Zersetzungstemperatur der Vorstufen zu erreichen.

Falls jedoch noch höhere Temperaturen gewünscht werden, oder aber andere Lösungsmittel benötigt werden, deren Siedepunkt zu niedrig ist, kann der Temperaturbereich durch Verwendung von überkritischen Fluiden erweitert werden. Hierbei haben sich einfache Kohlenwasserstoffe wie Hexan¹²², Cyclohexan¹²³ und Toluol⁸⁷ bewährt, die sich durch vergleichsweise niedrige kritische Drücke und Temperaturen auszeichnen. Die Reaktionen werden hierbei oft in Metallbehältern durchgeführt, um die nötigen Drücke erreichen zu können. Heath *et al.* haben die ersten Ge-Drähte in überkritischem Hexan hergestellt, in dem sie GeCl₄ und Phenyl-GeCl₃ mit Na bei 275 °C und 100 atm über mehrere Tage reduziert haben.¹²² Analog zum SLS-Wachstum können Ge-Drähte auch in überkritischen Lösemitteln mittels SFLS-Wachstums mit Goldpartikeln, als auch bleiunterstützt gewachsen werden.^{117, 124} Im letzteren Fall besteht die Möglichkeit durch Herabsenkung der Temperatur ein SFSS-Wachstum mit Bleipartikeln im festen Zustand durchzuführen.¹¹⁷ Im Gegensatz zu flüssigen Metallpartikeln, neigen diese nicht dazu zu agglomerieren, wodurch das Wachstum von Drähten mit besonders kleinem Durchmesser mit einer engen Verteilung ermöglicht wird, wie im Fall von mit Ni-gewachsenen Drähten gezeigt werden konnte.⁴⁸ Feste Metallkeime bieten die Möglichkeit Defekte im Kristallgitter vom Metallpartikel auf den entstehenden Draht zu übertragen, wie im Falle von festen Silberpartikeln aufgezeigt werden konnte.¹²⁵ Die Übertragung von bestimmten Stapelfehlern im Metallkeim führte zu entsprechenden Zwillingsebenen im Ge-Draht. Ein Drahtwachstum kann alternativ auch selbstauslösend ohne das Vorhandensein von fremden Metallkeimen durchgeführt werden. Die Abhängigkeit ihres Durchmessers von den Versuchsbedingungen bietet die Möglichkeit ihre Größe durch die Temperatur und Wahl der Vorstufe zu kontrollieren.¹²⁶⁻¹²⁷

Sind jedoch besonders niedrige Temperaturen gefordert, können Ge-Strukturen auch in wässrigen Lösungen, metallunterstützt mithilfe des elektrochemischen flüssig-flüssig-fest (ec-LLS) Wachstums hergestellt werden. Die milden Versuchsbedingungen ermöglichen die Herstellung von Nanodrähten auf thermisch und chemisch sensiblen Substraten, wie Folien und Plastiken. Diese Methode zeichnet sich durch eine besonders einfache Herangehensweise aus, da die Drähte ohne toxische und empfindliche Substanzen bereits bei Raumtemperatur in einem mit Elektrolyten gefülltem Becherglas und einem dazugehörigem einfachen Stromkreis hergestellt werden können.¹²⁸ Das metallunterstützte Wachstum erfolgt anstatt der sonst üblichen thermischen Zersetzung von Germaniumvorstufen durch die Reduktion der wässrigen Spezies von GeO₂ an den einzelnen Metallpartikeln gemäß der Reaktionsgleichung 1.¹²⁹



Die hergestellten Drähte sind einkristallin und weisen bis auf die mehrmalige Änderung der Wachstumsrichtung, die durch Stapelfehler bedingt ist, keine Defekte auf. Außerdem können sie sowohl epitaktisch als auch nicht epitaktisch auf Ge- und Si-Substraten gewachsen werden.^{59, 129} Sowohl die Position, als auch der Durchmesser der Drähte, wird durch die jeweiligen Metallpartikel vorgegeben und kann durch die sorgfältige Kontrolle der Keime beeinflusst werden.^{59, 108} Aufgrund des begrenzten Temperaturfensters von flüssigem Wasser konnte das Wachstum nur mit den niedrig schmelzenden Metallen wie Hg¹²⁸, Ga¹²⁹ und In⁶², aber auch eutektischen Legierungen wie Galn¹⁰⁸ und Biln¹³⁰ durchgeführt werden. Die Wahl des Metallkeims kann sich signifikant auf die Morphologie der Drähte auswirken. Als Keim weist die Galn-Legierung eine im Vergleich zu Ga deutlich weniger ausgeprägte Verjüngung der Drähte auf, die Biln-Partikel erzeugen hingegen schraubenförmige Strukturen.^{108, 130} Im Falle von In befindet sich der Wachstumskeim hingegen nicht wie üblich an der Spitze der Drahtes, sondern liegt gemäß eines Basiswachstums an seiner Basis zum Substrat hin vor.⁶² Die elektrochemische Abscheidung von Nanostrukturen ist jedoch nicht nur auf wässrige Medien begrenzt. Die Elektrolyse von GeCl₄ in ionischen Flüssigkeiten führt zur Herstellung von Ge-Nanodrähten in den Poren von Polykarbonatmembranen¹³¹⁻¹³², kann aber schablonenfrei durch die gleichzeitige Beleuchtung der Elektrolyse mit einer UV-Lampe erzielt werden.¹³³

Alternativ zu den in flüssigen Medien stattfindenden Herstellungsmethoden, können Ge-Nanostrukturen auf mehreren unterschiedlichen Wegen über Gasphasenprozesse hergestellt werden. Die Laserablation einer aus Ge und GeO₂ bestehenden Mischung führt zum Beispiel zur Herstellung von Ge-Nanodrähten, die von einer dicken Oxidschicht umgeben sind.⁴⁵ Der Ge-Kern ist dabei einkristallin und weist eine <211>-Richtung entlang seiner Achse auf. Da das Wachstum mit reinem Ge nicht stattfindet, wird ein oxidunterstütztes Wachstum angenommen.⁴⁵ Die Verdampfung einer aus Ge_{0,9}Fe_{0,1} bestehenden Quelle mithilfe eines gepulsten Lasers bei 820 °C führt hingegen zu einem metallunterstützten Wachstum. Dabei werden in der Gasphase zunächst aus FeGe₂ bestehende Cluster gebildet, die daraufhin mittels des VLS-Mechanismus zu Ge-Nanodrähten elongieren. Das Wachstum wird terminiert, sobald die Drähte die heiße Zone im Ofen verlassen und die bis dahin flüssigen FeGe₂-Partikel erstarren. Die Drähte weisen dabei einen besonders kleinen Durchmesser zwischen 3 – 9 nm auf und besitzen zusätzlich eine Verzwilligung der (111)-Ebenen.⁶⁰

Die Molekularstrahlepitaxie stellt ein weiteres flexibles Verfahren da, um Ge-Nanodrähte auf unterschiedliche Weisen herzustellen. Omi et al. konnten zum Beispiel ein anisotropes Wachstum durch verdampfen von Ge auf einen [113]-orientiertem Si-Substrat auslösen. Das Drahtwachstum wird einer Selbstanordnung der Ge-Atome aufgrund einer anisotropen elastischen Relaxation von Spannungen zwischen dem Substrat und der Ge-Schicht zugeschrieben wodurch horizontale Nanostrukturen entstehen.¹³⁴ Alternativ kann die Selbstanordnung von Ge-Nanodrähten durch die Wärmebehandlung von beschichteten Substraten erfolgen. Dazu wird zunächst eine aus wenigen Monolagen bestehende Ge-Schicht auf einem Si-Wafer abgeschieden und daraufhin unterschiedlichen Temperaurprofilen ausgesetzt, die zur Ausbildung von orthogonal zu einander ausgerichteten Bündeln aus Ge-Drähten führen.¹³⁵ Des Weiteren kann mithilfe der Molekularstrahlepitaxie auch ein metallunterstütztes Wachstum durch den VLS-Mechanismus mittels Goldpartikeln durchgeführt werden.^{58, 69} Die Verwendung von Nanoröhren als Schablonen ermöglicht die Herstellung von Ge-Nanobändern, in dem jeweils nur eine Hälfte der Röhren beschichtet wird.¹³⁶

Die chemische Gasphasenabscheidung stellt eine besonders einfache und effiziente Methode dar, um Ge-Nanodrähte in großen Mengen herzustellen. Sie zeichnet sich vor allem durch eine hohe Kontrolle der Prozessparameter aus.¹ In den meisten Fällen wird ein metallunterstütztes Wachstum eingesetzt, wobei Gold bevorzugt als Wachstumskeim verwendet wird. Durch *in situ* TEM-Untersuchungen des Drahtwachstums konnte bei Au ein VLS-Mechanismus bestätigt werden.¹³⁷ Es sind heutzutage unterschiedliche Vorstufen bekannt, um Ge-Drähte herzustellen, wobei die ersten erfolgreichen Versuche mit Monogerman durchgeführt wurden.¹³⁸ Alternativ ist ein Wachstum auch mit Digerman¹³⁹, $\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁶¹ und Diphenylgerman^{49, 140} möglich. Außer Gold können auch andere Metalle wie Pb¹¹⁷ und Ga¹⁰⁶ für ein VLS-Wachstum verwendet werden, wobei aber auch Legierungen wie $\text{Au}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ ¹⁴⁰ möglich sind. Im Falle von NiGe⁷⁸ und Magnetit liegt hingegen ein VSS-Wachstum vor, wobei die Eisenoxidpartikel eine hohe Anzahl an Zwillingen in den Drähten generieren, die normal zur Wachstumsrichtung liegen.⁴⁹ Die Verwendung von Stahlsubstraten hat hingegen zu einem Basiswachstum der Drähte geführt.⁶¹ Alternativ können Ge-Drähte auch über chemische Transportreaktionen mittels Iodiden und Goldpartikeln gebildet werden.^{137, 141}

5 Motivation

Zwar weisen bereits intrinsische Ge-Nanodrähte aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses teilweise unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen makroskopischen Materialien auf, oft ist es jedoch von Nöten die erzeugten Nanostrukturen zusätzlich zu dotieren, um die elektronischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungen zu verändern und zu optimieren. Das metallunterstützte Wachstum hat sich in dieser Hinsicht als sehr vorteilhafte Methode herausgestellt. In dieser Arbeit sollte das Wachstum von Ge-Nanodrähten mittels Ga-Wachstumskeimen bei unterschiedlichen experimentellen Gegebenheiten evaluiert werden. Da die Löslichkeit von Dotierungselementen in einem Material in erster Linie durch das jeweilige Phasendiagramm gegeben ist, sollte theoretisch bei einer bestimmten Temperatur nur die thermodynamisch vorgegebene Menge an Fremdatomen eingebracht werden können, wenn eine Methode zur Herstellung angewendet wird, die eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erlaubt. Bei tiefen Temperaturen spielen darüber hinaus kinetische Aspekte eine Rolle. Eine kinetische Kontrolle des Wachstums ermöglicht Zusammensetzungen, die teilweise um Größenordnungen vom Gleichgewichtszustand abweichen. Aus diesem Grund wurde insbesondere im Zuge dieser Arbeit die temperaturabhängige Änderung der Zusammensetzung der Germaniumnanostrukturen untersucht. Hierbei sollte evaluiert werden, inwiefern ein Übergang zwischen thermodynamischem und kinetisch kontrolliertem Wachstumsregime vorherrscht und welche Zusammensetzungen das Ge-basierte Material aufweisen würde.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Wachstumsversuche in Lösung

Als erstes wurde das Wachstum von Ge-Stäbchen in verschossenen Stahlzellen mittels *in situ* erzeugten Ga-Partikeln in einem Temperaturbereich zwischen 200 – 300 °C untersucht. Die Herstellung der Nanostrukturen wurde in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen durchgeführt,¹¹⁰ wobei zusätzlich andere Ga- und Ge-Vorstufen auf ihre Anwendbarkeit im entsprechenden Temperaturbereich evaluiert wurden.

Im Falle von $\text{Ge}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ als Germaniumvorstufe konnte im untersuchten Temperaturbereich ein 1D-Wachstum weder mithilfe von GaCp^* ($\text{GaC}_5(\text{CH}_3)_5$) noch durch Verwendung von $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ als Ga-Quelle erzielt werden. Das Erhitzen der beiden Lösungen bei 300 °C führte nach 3 Stunden zu einem schwarzen Feststoff mit einem klaren Überstand. In den REM-Bildern, die in der Abb. 5 zu sehen sind, konnten keine elongierten Nanostrukturen festgestellt werden. Es können hauptsächlich größere globulare Strukturen erkannt werden, die sich vermutlich aus Ga zusammensetzen und durch die Verschmelzung kleinerer Partikel entstehen. Das Agglomerieren von Ga zu Mikrostrukturen ist hierbei naheliegend, da im System keine oberflächenaktiven Substanzen vorhanden sind, die eine Agglomeration behindern würden.¹⁴² Das Ausbleiben elongierter Strukturen lässt vermuten, dass die Temperatur nicht ausreichend ist, um eine Zersetzung der Ge-Vorstufe zu ermöglichen. Zwar könnte auch eine mit der Oxidation der Oberfläche verbundene Deaktivierung der Metallkeime das Wachstum verhindern, die sichtbare Agglomeration der flüssigen Partikel zu Mikrostrukturen spricht für ein Ausbleiben dieses Effekts.

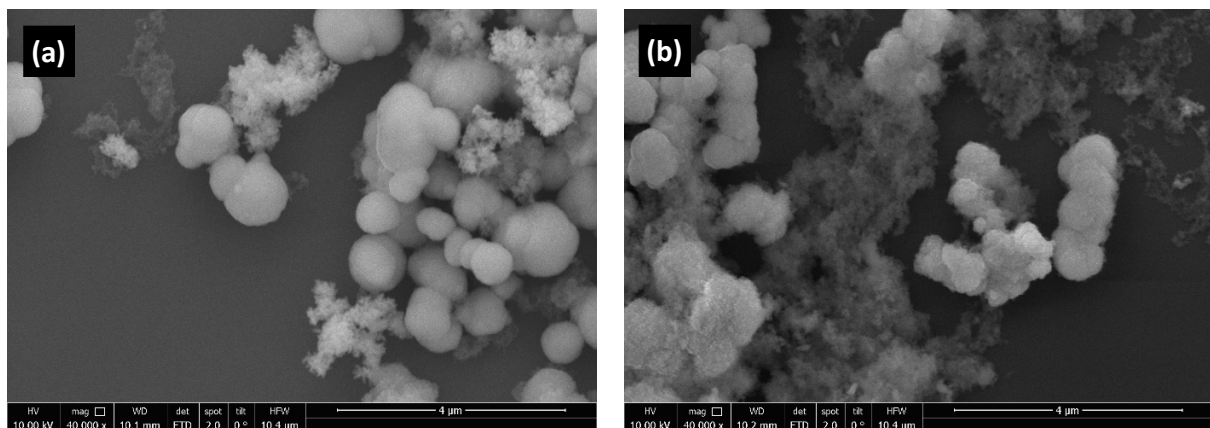


Abb. 5: REM-Bilder der erzeugten Strukturen bei 300 °C. (a) $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ als Ga-Quelle. (b) GaCp^* als Ga-Quelle.

Im Gegensatz dazu führt das Erhitzen einer Mischung aus GaCp* und DPG in Toluol bei 250 °C zur Bildung einer dunklen Lösung. Durch das Zentrifugieren der Reaktionslösung konnte ein schwarzer Niederschlag von einem klaren Überstand abgetrennt werden. Versuche bei niedrigeren Temperaturen führten lediglich zu einer klaren Lösung ohne erkennbaren Niederschlag, was auf eine Unterschreitung der effektiven Zersetzungstemperatur der Vorstufen hindeutet. REM-Aufnahmen des aufgereinigten Produktes sind in der Abb. 6 dargestellt.

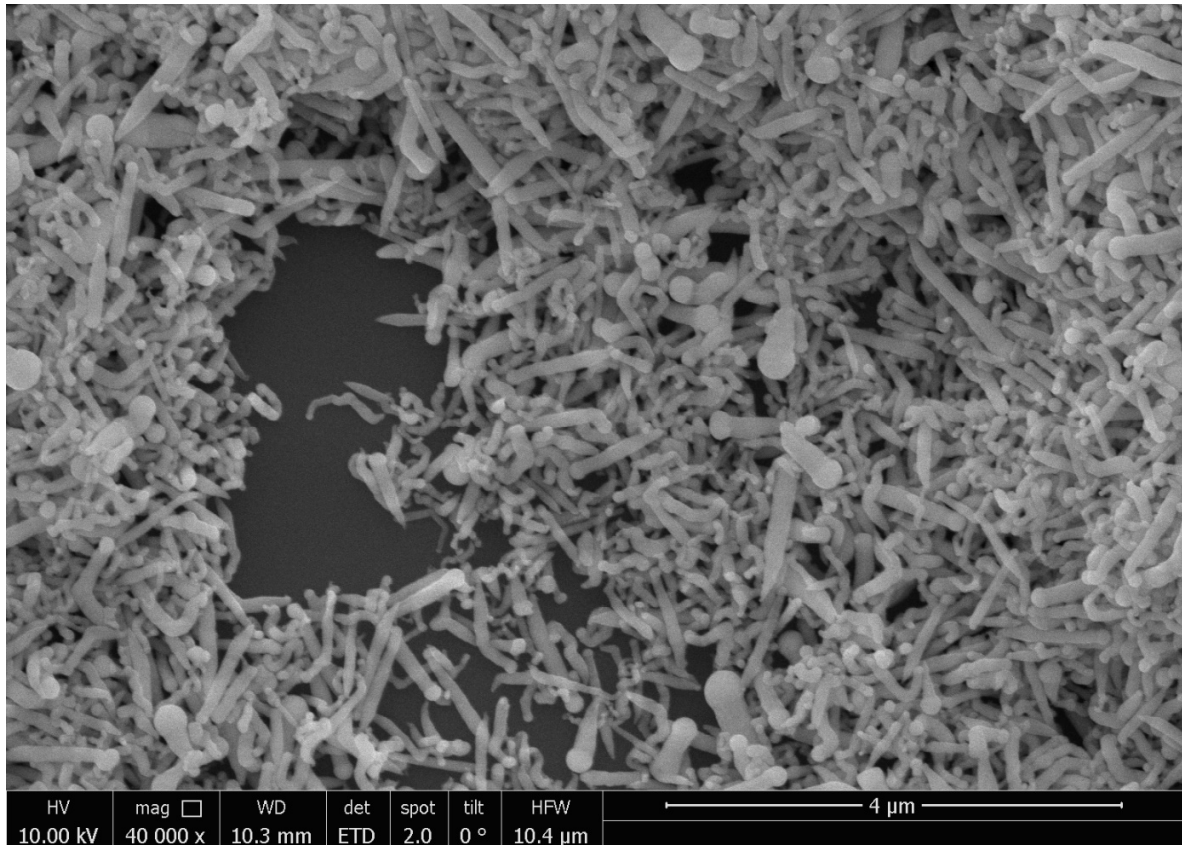


Abb. 6: Erzeugte Ge-Nanostäbchen durch die Zersetzung von GaCp* und DPG bei 250 °C.

Im Bild können deutlich elongierte Nanostrukturen erkannt werden, bei denen es sich um Nanostäbchen handelt, die jeweils eine Kappe mit runder Form besitzen. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Strukturen kann an dem unterschiedlichen Helligkeitskontrast der beiden Segmente erkannt werden. Pertl *et al.* haben in ihren Untersuchungen durch EDX-Mapping gezeigt, dass die länglichen Bereiche aus Ge bestehen, wohingegen die kugelige Form sich aus reinem Ga zusammensetzt.¹¹⁰ Aufgrund der verwandten Vorstufen und der gleichen Morphologie, kann bei den hierbei erzeugten Nanostäbchen eine ähnliche Elementverteilung angenommen werden. Oft stellt die Form der Metallkappe ein wichtiges Indiz für das zugrundeliegende Wachstum dar.⁴⁸ Der runde Metallkeim ist dabei typisch für ein SLS-Wachstum

und lässt mit einem Blick auf den Schmelzpunkt von Ga ausschließlich einen flüssigen Wachstumskeim bei den Versuchsbedingungen zu. Normalerweise ist die DPG-Vorstufe unterhalb von 350 °C thermisch viel zu stabil um ein Drahtwachstum zu ermöglichen.¹²³ Die Tatsache, dass trotzdem ein Wachstum von Nanostrukturen bis zu 100 °C unterhalb dieser Temperatur möglich ist, deutet daraufhin, dass die verwendeten Ga-Keime katalytisch aktiv sind. Katalytische Aktivität bezeichnet in diesem Zusammenhang die Möglichkeit eine Ge-C-Bindung zu spalten bzw. eine Austauschreaktion zu begünstigen, die zu einem reinen German führt. Wirft man einen Blick auf die dünneren Stäbchen, so ist zu erkennen, dass die Nanostäbchen einen den Metallpartikeln annähernd entsprechenden konstanten Durchmesser aufweisen. Der kurze kegelartige Bereich am Anfang der Struktur kann mit der Keimbildung des Kristalls assoziiert werden und ist schematisch in Abb. 7 dargestellt.¹¹⁰ Als erstes bildet sich ein kleiner Ge-Nukleus (a) an der Oberfläche des Metallkeims. Daraufhin elongiert der gebildete Ge-Keim, wobei sich aufgrund einer parallel ablaufenden Vergrößerung der Ga-Partikel anfänglich ein kegelartiges Segment (b) ausbildet. Dieser Zustand wird solange fortgesetzt, bis die Metallpartikel ihre endgültige Größe (c) erreichen. Das darauffolgende Wachstum (d) des Ge-Stäbchens verläuft mit einem konstanten Durchmesser. Die etwas dickeren Objekte weisen hingegen nur eine konische Morphologie mit einem größeren Metallpartikel auf, was vermuten lässt, dass sich die Struktur im anfänglichen Wachstumssegment befindet. Mit zusätzlicher Zersetzungszeit oder zusätzlicher Ge-Vorstufe würde auch hier ein Wachstum konstanten Durchmessers einsetzen. Weiters ist auffällig, dass die dünneren Stäbchen an mehreren Stellen eine Änderung der Wachstumsrichtung aufweisen. Die Strukturen mit dickerem Durchmesser verlaufen hingegen gradlinig. Es ist bekannt, dass beim metallunterstützten Wachstum die Dreiphasengrenze und der Benetzungswinkel des Metallpartikels eine wichtige Rolle spielen.⁶⁷ Falls durch Schwankungen im System das Metallpartikel beim Wachstum gestört wird und der Benetzungswinkel beeinflusst wird, könnten dadurch Defekte oder Stapelfehler erzeugt werden, die eine Änderung der Wachstumsrichtung bewirken. Je kleiner das Partikel, desto einfacher ist es den Metallkeim und seine Dreiphasengrenze durch äußere Einflüsse zu stören und eine Änderung des Benetzungs-

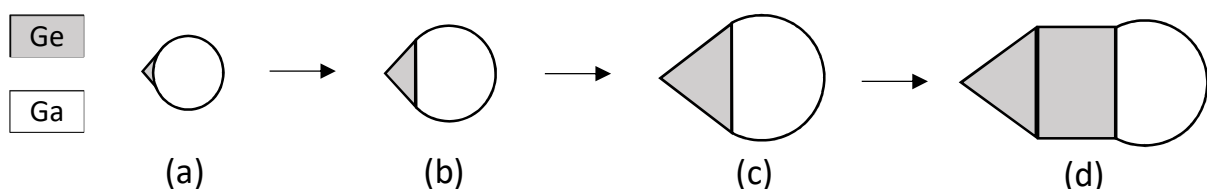


Abb. 7: Schematische Darstellung der Keimbildung der Struktur. (a) Anfänglicher Ge-Nukleus. (b) Beginnende Elongation mit simultaner Vergrößerung des Ga-Partikels. (c) Ende des Anfangssegments. (d) konstantes Wachstum des Stäbchens.

winkels zu verursachen. Das Wachstum der Ge-Stäbchen kann grob in zwei aufeinanderfolgende Bereiche eingeteilt werden. Zunächst werden in einer anfänglichen Keimbildung, die zum Wachstum benötigten Ga-Partikel durch thermische Zersetzung der Ga-Vorstufe gebildet, die darauffolgend durch die katalytische Zersetzung der Ge-Vorstufe ein Wachstum der Nanostäbchen gemäß dem beschriebenen SLS-Mechanismus einleiten. Dabei ist eine eindeutige Trennung der beiden Segmente nicht notwendigerweise gegeben, da sie durchaus zeitweise auch gleichzeitig nebeneinander ablaufen können, wie anhand des anfänglichen Wachstumssegments der Stäbchen zu erkennen ist. Als allererstes setzt die Thermolyse von GaCp^* bei der Überschreitung der Zersetzungstemperatur einzelne Ga-Atome in die Lösung frei. Dies findet höchstwahrscheinlich analog zu anderen Metallocenen durch die Spaltung der Ga-Cp^* Bindung statt, wobei vermutlich H_2 , Cp^* und davon abgeleitete Fragmente als Nebenprodukte zurückbleiben.^{61, 143-144} Die darauffolgende Keimbildung kann mithilfe des LaMer-Modells beschrieben werden und ist schematisch in der Abb. 8 dargestellt.^{54, 145} Die Menge der Ga-Spezies nimmt dabei zunächst in der Zone I mit zunehmender Zersetzung zu und überschreitet die maximale Löslichkeit C_s des Lösungsmittels, ohne dabei eine Keimbildung auszulösen, was zu einer übersättigten Lösung führt. Die durch die Lösung diffundierenden Metallatome können sich in diesem Bereich zwar treffen und einzelne kleine Cluster bilden, jedoch besitzen diese nicht den nötigen kritischen Keimradius r^* um stabil zu bleiben und zerfallen wieder in ihre Bestandteile.

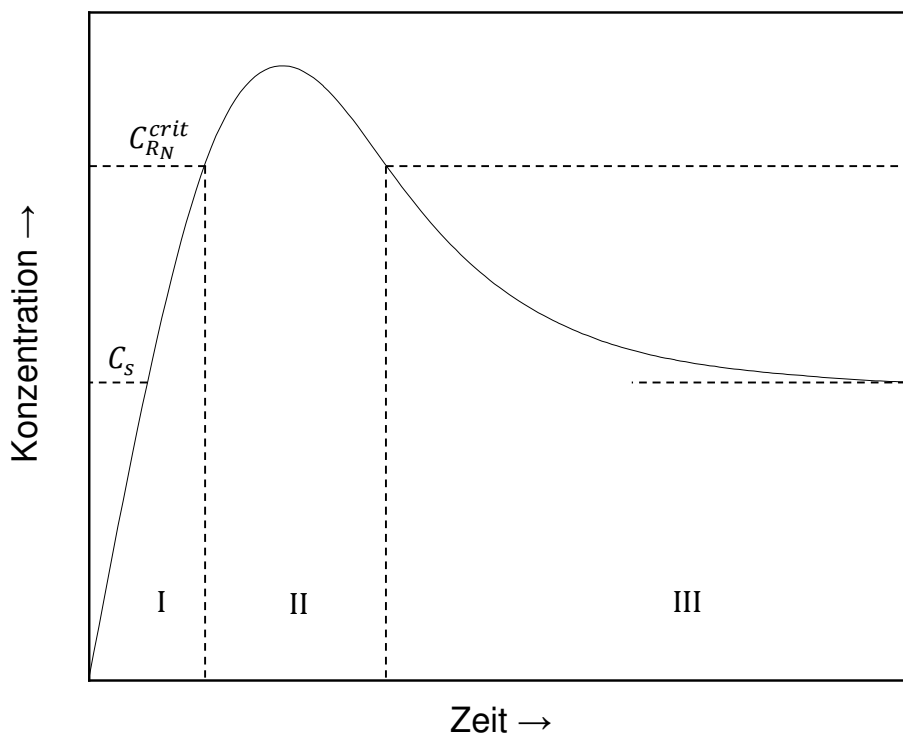


Abb. 8: LaMer-Modell zur Keimbildung der Ga-Partikel. Schema in Anlehnung an ⁵⁴.

Der Grund hierfür hängt mit dem Zusammenspiel zwischen der Oberflächenenergie ΔG_γ und der Gitterenergie ΔG_L eines Kristalls zusammen und ist in der Abb. 9 dargestellt. Damit ein gebildeter Nukleus bestehen bleibt, muss er eine negative Gibbs-Energie ΔG aufweisen. Dies ist nur dann möglich, wenn der Energiegewinn der Gitterenergie groß genug ist, um den Energieverlust durch die entstandene Oberfläche zu kompensieren. Im Falle von besonders kleinen Clustern, befindet sich jedoch eine große Anzahl der Atome an der Oberfläche, wodurch dieser Energieterm dominiert und eine Auflösung der Partikel begünstigt, da am Anfang eine Größenzunahme die Gibbs-Energie erhöhen würde. Erst ab den kritischen Keimradius r^* , bei der die maximale Energie des Systems ΔG^* erreicht wird, führt ein Wachstum der Cluster zu einem Energiegewinn und wird dadurch stabilisiert. Da eine Keimbildung in der Zone I nicht möglich ist, steigt Konzentration der Ga-Spezies kontinuierlich, bis sie die kritische Übersättigungskonzentration C_{RN}^{crit} erreicht und in die Zone II übergeht. Dieser Punkt ist dadurch gekennzeichnet, dass r^* erreicht wird und die Nukleationsrate stabiler Keime positiv wird, wodurch die ersten Nuklei entstehen. Mit zunehmender Übersättigung nimmt die Nukleationsrate zu, es werden zunehmend neue Partikel gebildet, die jedoch die Konzentration der Ga-Atome in der Lösung abbauen und die

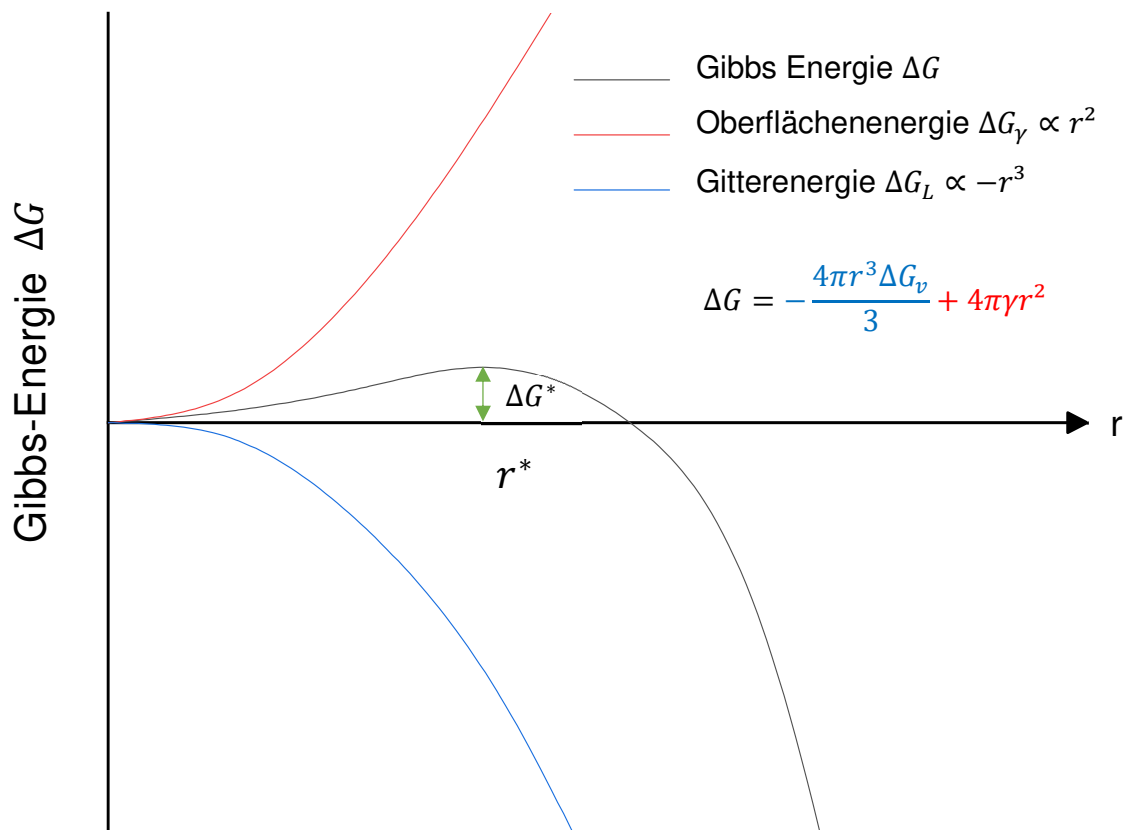


Abb. 9: Diagramm der Gibbs Energie einer Keimbildung. Schema in Anlehnung an ⁵⁵.

Übersättigung langsam senken. Schlussendlich wird die Übersättigungskonzentration C_{RN}^{crit} wieder unterschritten und die Keimbildung beendet, da die Nukleationsrate wieder gegen null geht. In der Zone III wird die restliche Übersättigung durch das Wachstum der bereits gebildeten Keime abgebaut. Sobald die ersten Ga-Partikel gebildet wurden, kann im nächsten Schritt das Wachstum der Ge-Stäbchen erfolgen. Dabei wird zunächst eine atomare Spezies von Ge durch Thermolyse der Vorstufe DPG freigesetzt. Die Zersetzung von DPG kann dabei auf zwei unterschiedliche Arten ablaufen. Zum einen durch eine heterolytische Spaltung des Moleküls an der Metalloberfläche und zum anderen durch mehrere Phenylumlagerungsreaktionen, die in German und Tetraphenylgerman enden, wobei sich das erstere unter Freisetzung der atomaren Spezies thermisch bei tiefen Temperaturen zersetzt.^{119, 138} Welche der beiden Varianten vorliegt, oder vielleicht sogar beide parallel zu einander ablaufen, ist auf den ersten Blick nicht eindeutig erkennbar. Lu *et al.* haben jedoch zeigen können, dass bei einem metallunterstützten Wachstum in überkritischem Toluol mittels DPG, Triphenylgerman und Tetraphenylgerman im Rückstand nachweisbar sind.¹²⁴ Außerdem konnte die Ausbeute durch Zugabe von Monophenylsilan verbessert werden, welches bei der Umlagerungsreaktion bevorzugt die Phenylreste aufnimmt und eine vollständige Umwandlung der Ge-Vorstufe begünstigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass zumindest in Lösung die Phenylumlagerung den bevorzugten Reaktionspfad darstellt. Die Ga-Partikel katalysieren und beschleunigen vermutlich diesen Vorgang und ermöglichen so eine signifikante Zersetzung bereits bei tieferen Temperaturen, als es normalerweise möglich wäre. Die gebildeten Ge-Atome lösen sich daraufhin solange in den vorhandenen flüssigen Ga-Keimen, bis gemäß des Phasendiagramms die Liquiduslinie erreicht wird und ein SLS-Wachstum beginnt. Die Synthese kommt zum Erliegen, sobald entweder die Ge-Vorstufe vollständig umgesetzt wird, oder der Stahlbehälter nach der Versuchsdauer aus dem Ofen genommen und abgeschreckt wird.

Ein Austausch der Ga-Vorstufe durch $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ erzeugt unter gleichen Bedingungen ebenfalls eine dunkle Lösung. Die untere Schwelle für eine Zersetzung liegt ebenfalls bei 250 °C unter Verwendung der Galliumamidvorstufe. REM-Aufnahmen des aufgereinigten Produktes sind in der Abb. 10 dargestellt.

Im Bild können erneut deutlich elongierte Nanostrukturen erkannt werden, bei denen es sich ebenfalls um Ge-Nanostäbchen handelt. Der zuvor beobachtete Trend einer zunehmenden Änderung der Wachstumsrichtung der Strukturen mit sinkendem Durchmesser ist auch in diesem Fall gegeben. Zwar ist auf den ersten Blick aufgrund des teilweise fehlenden Kontrastunterschieds nicht eindeutig ersichtlich, dass eine ähnliche Morphologie zu den unter Verwendung von GaCp^* als Ga-Quelle erzeugten Strukturen vorliegt. Jedoch kann hier ebenfalls bei vereinzelt Stäbchen eindeutig eine runde Metallkappe an ihrem Ende erkannt werden. Außerdem laufen viele Stäbchen jeweils in größere unförmige Agglomerate zusammenlaufen. Dies legt nahe, dass das

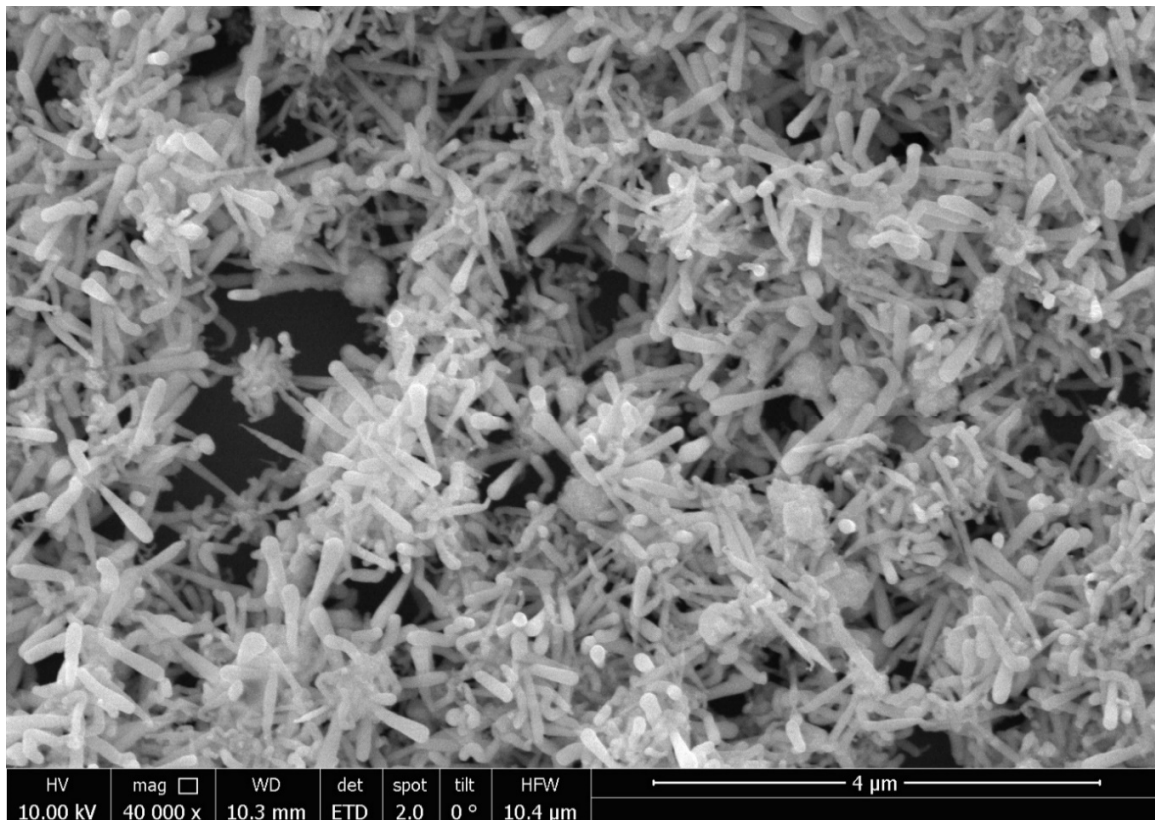


Abb. 10: Ge-Nanostäbchen durch die Zersetzung von $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ und DPG bei 250 °C.

Wachstum von diesen Ga-Mikrostrukturen ausgeht, in dem sich kleinere Ga-Keime von einem größeren Ga-Partikel lösen und elongieren bzw. sich neue Ga-Keime auf deren Oberfläche bilden, falls es sich bei den größeren Agglomeraten um oberflächlich oxidierte Partikel handelt. Die Ga-Keime müssten in diesem Fall mit zunehmender Entfernung vom Agglomerat an Größe gewinnen, um die teilweise Verjüngung der Ge-Stäbchen erklären zu können. Dies würde auf eine simultane Zersetzung der Ga- und Ge-Vorstufen hindeuten. Das Vorkommen von größeren Agglomeraten hängt vermutlich mit den Zersetzungsprodukten der Ga-Vorstufe zusammen. Im Falle von GaCp^* würden die gebildeten Cp^* Fragmente vermutlich als oberflächenaktive Substanzen wirken und eine Agglomeration der Keime erschweren, wohingegen bei $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ die entstehenden Amine nicht maßgeblich mit der Oberfläche wechselwirken und einer Verschmelzung nicht im Wege stehen. Im Falle von $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, als Ga-Quelle liegt ebenfalls eine dem Schema in Abb. 7 entsprechende Keimbildung der Stäbchen vor. Jedoch führt höchstwahrscheinlich die länger andauernde simultane Zersetzung der restlichen Ga-Vorstufe nicht zu einem kurzen kegelartigen Segment, sondern erstreckt sich über einen größeren Bereich des Stäbchens, die zu der teilweise beobachteten Verjüngung der Strukturen führt. Ein eindeutig konstantes Wachstumssegment ist deshalb bei vielen Strukturen nicht eindeutig erkennbar. Des Weiteren ist zu erkennen, dass einzelne Strukturen zunächst in ihrem Durchmesser zunehmen,

bevor sie eine sich verjüngende konische Form annehmen. Dies würde bedeuten, dass sich der jeweilige Metallkeim nach seinem anfänglichen Wachstum in seiner Größe verringert und auf einen Einbau der Metallatome in die Strukturen hinweisen. Auf den ersten Blick scheint dies im Falle des Ga-Ge-Systems als unwahrscheinlich, da gemäß des binären Phasendiagramms Ge eine nahezu verschwindend geringe Löslichkeit von ungefähr 0,08% an Ga aufweist.¹⁴⁶ Es konnte bei in der Literatur beschriebenen und ähnlich hergestellten Ge-Stäbchen ein massiver Einbau an Ga beobachtet werden, der die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration um mehrere Größenordnungen überschreiten kann.^{106, 110} Der massive Einbau von Ga in diese metastabilen Verbindungen kann dabei auf die kinetisch bedingte Hyperdotierung der Strukturen zurückgeführt werden. Aufgrund ihrer relativ ähnlichen Herstellungsweise ist es naheliegend eine Hyperdotierung bei den Strukturen in Abb. 10 zu vermuten. Dies müsste mittels eines EDX-Mappings überprüft werden. Eine alternative Bestimmung der Ga-Konzentration mittels der Vegard'schen Regel ist gemäß Pertl *et al.* nicht möglich, da sich die beiden Atome zu sehr in ihren Radien ähneln, um eine signifikante Änderung der Gitterkonstante zu bewirken, weswegen auf XRD Messungen verzichtet wurde.¹¹⁰ Da der kinetische Einbau von Fremdatomen von der

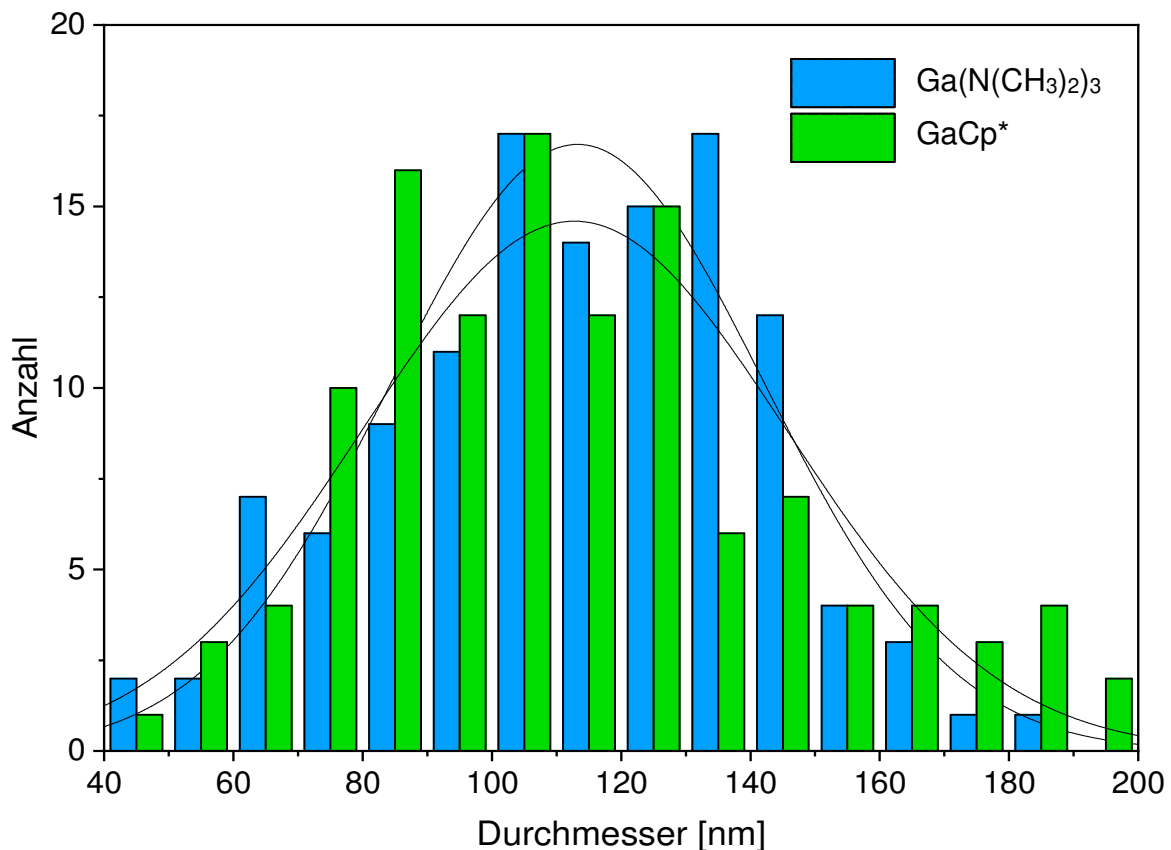


Abb. 11: Histogramm der Durchmesser-Verteilung der erzeugten Ge-Nanostäbchen mit DPG bei 250 °C. Grün: GaCp^* als Ga-Quelle. Blau: $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ als Ga-Quelle.

Wachstumsgeschwindigkeit der Strukturen und diese wiederum von der Zersetzungskinetik der Ge-Vorstufe abhängen, kann in erster Linie eine ähnliche Elementverteilung der Nanostäbchen in den Abb. 6 und Abb. 10 angenommen werden.

Ein rein optischer Vergleich der Stäbchendurchmesser der beiden Proben würde auf den ersten Blick eine sich unterscheidende Durchmesserverteilung der Nanostrukturen vermuten lassen. Um dies zu überprüfen, wurde eine Durchmesserverteilung aus den beiden REM-Bildern bestimmt, indem in den Abb. 6 und Abb. 10 die dicksten Stellen der Strukturen als Durchmesser vermessen wurden. Es wurden pro Bild jeweils ~125 Stäbchen vermessen, wobei die Ergebnisse in der Abb. 11 im Histogramm zu sehen sind. Eine quantitative Analyse würde eine höhere Anzahl an Messungen benötigen, dies ist aber nicht das Ziel der Untersuchungen. Unter der Annahme einer Gaußverteilung kann in beiden Fällen ein äußerst ähnlicher mittlerer Durchmesser von 116 ± 32 nm und 118 ± 42 nm mit einer ähnlichen Durchmesserverteilung für $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ - und GaCp^* -gewachsene Ge-Stäbchen ermittelt werden. Dies würde auf eine ähnliche Keimbildung der Partikel in beiden Fällen deuten, wobei aber auch andere Faktoren, wie die Partikelagglomeration und Ge-Keimbildung nicht außer Acht gelassen werden dürfen.

Letztendlich ermöglicht jedoch die Reaktion in einer verschlossenen Stahlzelle aufgrund seiner geringen Anzahl von Versuchsparametern wie Reaktionszusammensetzung, Konzentration und Ofentemperatur nur eine geringe Kontrolle über die endgültigen Drähte. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt der Versuchsaufbau durch eine flüssiginjektions-CVD Anlage ersetzt, um aufgrund ihrer erheblich größeren Anzahl an beeinflussbaren Größen eine bessere Kontrolle der Wachstumsbedingungen zu ermöglichen.

6.2 Flüssiginjektions-CVD (LI-CVD)

Die flüssiginjektions-CVD wurde in zwei Stufen durchgeführt, wobei zunächst die Ga-Partikel analog zu den vorherigen Versuchen in Lösung hergestellt wurden, bevor im nächsten Schritt das in Toluol gelöste DPG injiziert wurde. Das Wachstum wurde dabei diesmal in einem Temperaturbereich zwischen $350 - 450$ °C durchgeführt, um die temperaturabhängigen Auswirkungen von Morphologie und Zusammensetzung zu untersuchen.

6.2.1 Partikelherstellung

Da zuvor Unterschiede in den Ga-Partikeln beobachtet werden konnten, wurde im ersten Schritt der Versuch nach der Partikelherstellung abgebrochen, um einen näheren Blick auf ihre Morphologie zu werfen. Die Erzeugung der Ga-Tropfen wurde diesmal jedoch bei 350 °C in einer größeren Stahlzelle, die mit einem Si-Substrat bestückt wurde, durchgeführt, wodurch das

Wachstum in diesem Fall in überkritischem Toluol stattfand. Trotzdem kann auch hier das gleiche LaMer-Model zur Keimbildung herangezogen werden. Die Zersetzung der jeweiligen Vorstufe bei der entsprechenden Temperatur, führte zu einer leicht gräulichen Bedeckung der verwendeten Si-Substrate, wobei erneut jeweils $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ und GaCp^* als Vorstufen verwendet wurden. Eine vollständige Zersetzung der beiden Verbindungen kann vermutlich angenommen werden, wurde jedoch nicht durch die Untersuchung der abgelassenen Lösung überprüft. Die erzeugten Keime sind in der Abb. 12 dargestellt und relativ einfach aufgrund des Kontrastunterschieds vom Substrat unterscheidbar. In beiden Fällen ist eine relativ gleichmäßige Bedeckung sichtbar, wobei größere Agglomerate von Partikeln zu erkennen sind. Diese entstehen vermutlich während der Entfernung der Flüssigkeit, da die damit verbundene rasante Druckminderung eine turbulente Strömung erzeugt, die zur Kollision der suspendierten Partikel führt. Diese agglomerieren daraufhin zu größeren Strukturen und fallen auf das Substrat. Die Tatsache, dass sie nicht zu größeren globularen Mikrostrukturen verschmelzen deutet daraufhin, dass die Partikel zumindest teilweise oberflächlich oxidiert sind. Es wurden größere Anstrengungen unternommen, um den Sauerstoff und das Restwasser restlos aus dem Versuchsaufbau zu eliminieren. Die Zelle wurde

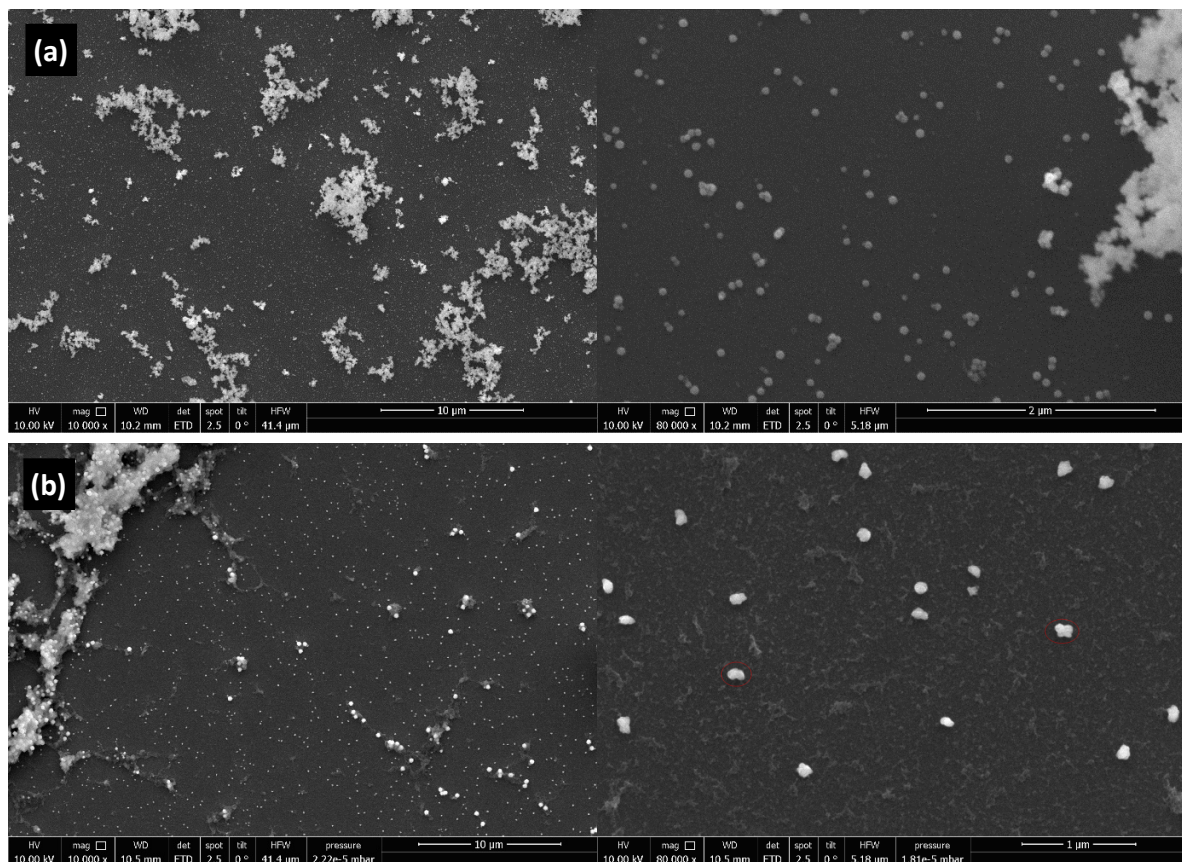


Abb. 12: Bei 350 °C erzeugte Ga-Partikel durch Zersetzung unterschiedlicher Ga-Quellen. (a) $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ als Ga-Quelle. (b) GaCp^* als Ga-Quelle.

unter Vakuum längere Zeit ausgeheizt und sämtliche Lösungsmittel mehrmals entgast. Darüber hinaus wurden sämtliche kritischen Manipulationsschritte unter Inertgas durchgeführt. Alternativ besteht die Möglichkeit, dass die Zersetzungsprodukte als oberflächenaktive Substanzen wirken und eine Agglomeration verhindern, jedoch scheint dies eher unwahrscheinlich. In Abb. 12b kann ein organischer Rückstand auf der Substratoberfläche erkannt werden und besteht wahrscheinlich aus den Rückständen der GaCp*-Zersetzung. Die Zersetzungsprodukte wurden aufgrund der zu kurz gewählten Aufreinigung nicht vollständig entfernt und sollten durch einen zusätzlichen Reinigungsschritt vollständig entfernt werden können. Auf den ersten Blick scheinen die Partikel einen deutlich geringeren Durchmesser im Vergleich zu den in Lösung hergestellten Ge-Drähten zu haben. Die Vermessung von ungefähr ~50 Metallkeimen ergab eine mittlere Partikelgröße von 62 ± 8 nm für die mittels $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ hergestellten Partikel und ist damit halb so groß wie die in der Abb. 11 bestimmten Durchmesser der zuvor hergestellten Ge-Stäbchen. Gemäß dem LaMer-Model ist aufgrund der temperaturbedingten höheren Zersetzungsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen und der damit verbundenen stärkeren Übersättigung eine Verschiebung zu kleineren Partikel zu erwarten. Im Falle von GaCp* konnte hingegen eine mittlere Partikelgröße von 95 ± 15 nm bestimmt werden und weist eine relativ geringe Änderung des Durchmessers auf. Die Diskrepanz zwischen den beiden Werten hängt vermutlich damit zusammen, dass beim GaCp* die Partikel aus Agglomeraten kleinerer Einheiten bestehen. Die unregelmäßige Form der Strukturen als auch die eindeutige Erkennung einzelner Segmente in den rot eingekreisten Gebilden, deutet daraufhin, dass die Partikel aus mehreren einzelnen Kugeln bestehen, die aufgrund einer partiellen Oxidation der Oberfläche nicht vollständig zu sphärischen größeren Tropfen verschmelzen können und daher eine unregelmäßige Form annehmen. Aufgrund dieser Gegebenheiten ist eine eindeutige Feststellung einer sich unterscheidenden Nukleationskinetik nicht möglich und müsste durch Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Partikel näher untersucht werden, wobei jedoch Wechselwirkungen mit den Vorstufen und Auswirkungen auf die Zersetzungskinetik berücksichtigt werden müssen.¹⁴²

6.2.2 Drahtwachstum

Nach der erfolgreichen Darstellung von Ga-Partikeln im LI-CVD-System, wurde im nächsten Schritt die Herstellung von Ge-Drähten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Durchführung der Partikelherstellung wurde unverändert von den oberen Versuchen übernommen und für sämtliche folgenden Versuche gleich belassen. Das Drahtwachstum wurde durch die Injektion von in Toluol gelöstem DPG bei unterschiedlichen Temperaturen eingeleitet, welches im Einlassschlauch verdampfte und als Gasgemisch über das Substrat strömte.

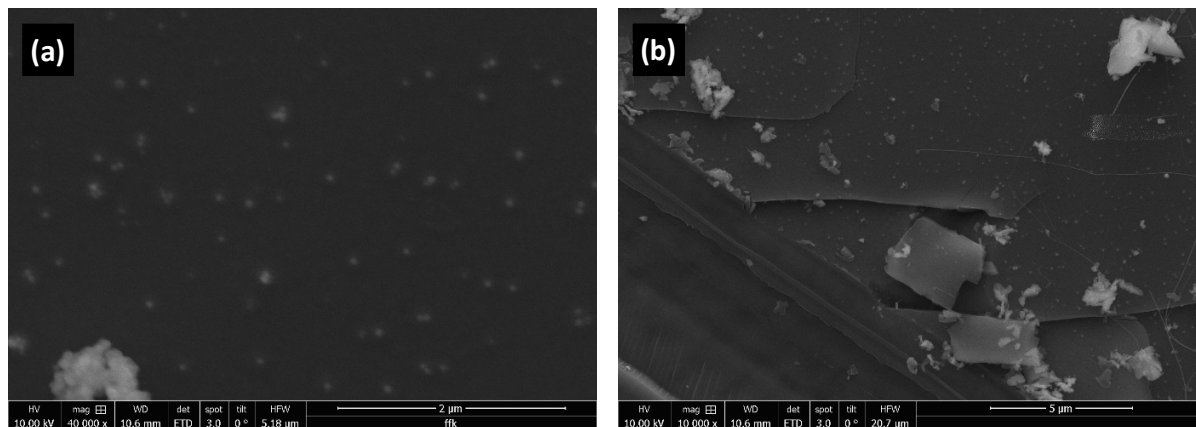


Abb. 13: REM-Bilder des beobachteten Ge-Schichtwachstums bei 443 °C.

Im ersten Schritt wurden die Ga-Partikel mittels $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ hergestellt. Die anschließende Injektion des in Toluol gelösten DPG führte nach einer Stunde bei einer Temperatur von 443 °C zu einem matten und beschichteten Substrat, welches in der Abb. 13 zu sehen ist. Es können in den REM-Bildern deutlich einzelne Ga-Partikel erkannt werden, die jedoch verschwommene Konturen aufweisen. Diese Unschärfe rührt jedoch nicht von einer schlechten Fokussierung des Bildes, sondern wird durch eine dicke Ge-Schicht verursacht, in der die Ga-Partikel eingeschlossen sind. Dieser Umstand ist deutlich anhand der Bruchfläche in Abb. 13b zu erkennen. Ein Ge-Drahtwachstum ist lediglich sporadisch an einzelnen Stellen erkennbar und wurde vermutlich aufgrund des lateralen Schichtwachstums unterdrückt, welches die Wachstumskeime rasch beschichtet und für das Drahtwachstum dadurch deaktiviert hat. Wie bereits erwähnt stellen das 1D-Wachstum und das 2D-Wachstum zwei miteinander konkurrierende Prozesse dar. Welche der beiden dominiert hängt dabei stark von den Versuchsbedingungen ab. Hohe Temperaturen begünstigen meist ein Schichtwachstum durch eine hohe Zersetzungsrate der Vorstufe auch abseits der katalytisch aktiven Metallkeime.⁷² Die relativ geringe Anzahl an Ge-Drähten deutet daraufhin, dass bezüglich der Temperatur die obere Grenze erreicht wurde, ab der ausschließlich ein Schichtwachstum vorkommt. Eine Senkung der Zersetzungstemperatur sollte hingegen eine Verschiebung vom 2D-Wachstum zu einem 1D-Wachstum bewirken. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass sich vermutlich der Zersetzungsmechanismus des DPGs beim CVD-Prozess im Vergleich zu den Versuchen in Lösung unterscheidet. Wie bereits weiter oben erwähnt kann die Thermolyse der Vorstufe entweder durch eine heterolytische Spaltung des Moleküls an der Metalloberfläche oder aber durch mehrere Phenylumlagerungsreaktionen erfolgen, wobei sich das entstehende German unter Freisetzung der atomaren Spezies thermisch bei tiefen Temperaturen zersetzt.^{119, 138} Die letztere Variante ist dabei in Lösung begünstigt, da die in der Flüssigkeit vorliegende kürzere freie Weglänge der Verbindung die Wahrscheinlichkeit einer Kollision der Vorstufen miteinander erhöht, welche für eine Umlagerungsreaktion benötigt

werden. Außerdem verhindert die unbegrenzte Verweilzeit der Verbindung in der Batchreaktion, dass die Vorstufe oder ihre Zwischenprodukte vorzeitig aus der Reaktionslösung entweichen und einer Zersetzung entgehen. Beim CVD-Prozess wird hingegen das Wachstum in der Gasphase in einem kontinuierlichen Prozess bei Normaldruck durchgeführt, welcher nach außen hin offen ist, sodass das DPG nur eine begrenzte Verweildauer in der Reaktionsapparatur besitzt. Eine signifikante Anzahl an Zusammenstößen und Umlagerungsreaktionen der Vorstufe ist in der kurzen Dauer, in der das Gasgemisch über das Substrat strömt unwahrscheinlich und lässt eher eine homolytische Spaltung der Verbindung an der Substratoberfläche vermuten, die lediglich einen einzelnen Reaktionsschritt erfordert.

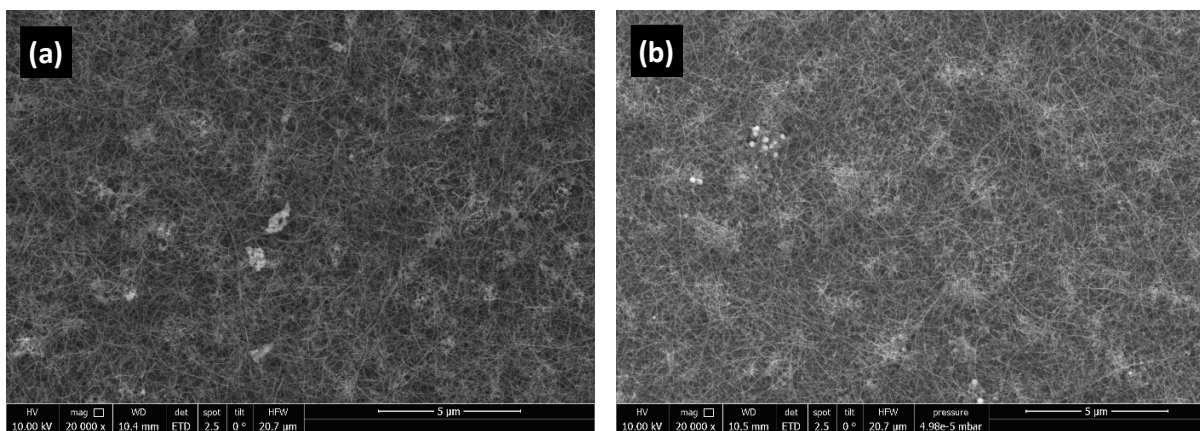


Abb. 14: Dichtes Netzwerk aus Ge-Nanodrähten hergestellt bei 395 °C. (a) Ga(N(CH₃)₂)₃ als Ga-Quelle. (b) GaCp* als Ga-Quelle.

Da das Schichtwachstum bei ~440 °C dominiert, wurde im nächsten Schritt der Versuch bei tieferen Temperaturen durchgeführt, um ein 1D-Wachstum zu begünstigen. Die Verringerung der Zersetzungstemperatur auf 395 °C führte nach dem Injizieren der DPG Lösung zu einem teilweise bräunlichen Substrat. Bei einem Blick auf die bräunlichen Stellen kann eindeutig ein signifikantes Drahtwachstum erkannt werden (Abb. 14a). Die Strukturen scheinen dabei eine Länge von mehreren 100 µm aufzuweisen und entsprechen in ihrem Durchmesser ungefähr der Größe der Partikel in der Abb. 12a. Die Ge-Nanodrähte wachsen trotz ihres geringen Durchmessers im Unterschied zu dem Batchversuch in Abb. 10 vollkommen gerade und fehlerfrei. Außerdem scheinen sie sehr flexibel zu sein, da einzelne Drähte auch stark gebogen werden können ohne zu brechen. Abseits der Stellen mit großer Dichte Ge-Nanodrähten konnten lediglich einzelne elongierte Ge-Nanostrukturen neben wenigen kleineren Agglomeraten aus Ga beobachtet werden. Ein merkliches Schichtwachstum konnte an den Stellen, an denen das Substrat sichtbar war, nicht erkannt werden. Eine mögliche Erklärung für das lokal teilweise unterschiedliche Drahtwachstum liegt vermutlich in der aufgrund von Temperaturgradienten bedingten

unterschiedlichen Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche. Außerdem muss auch ein lokal unterschiedliches Strömungsverhalten des Gases aufgrund der vorliegenden turbulenten Strömung berücksichtigt werden.

Idente Versuchsbedingungen unter Verwendung von GaCp* als Ga-Vorstufe lieferte ein vergleichbares Ergebnis (Abb. 14b). Auch hier weisen die Strukturen erneut eine Länge von mehreren 100 μm auf und scheinen sich auffälliger Weise nicht in ihrem Durchmesser zum vorherigen Versuch unterscheiden. Da der Durchmesser jedoch ausschließlich durch die Partikelgröße bestimmt wird, deutet das daraufhin, dass eine relativ ähnliche Nukleationskinetik zwischen den beiden Verbindungen vorliegt, was durchaus mit dem Histogramm in Abb. 11 übereinstimmen würde, da auch dort eine nahezu idente Durchmesserverteilung beobachtet werden konnte. Dies bestätigt den Verdacht, dass die unterschiedliche Partikelgröße in der Abb. 12 auf eine teilweise Agglomeration der Metallkeime zurückzuführen ist. Die Herstellung von nahezu identen Drähten in den CVD-Versuchen bei $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ verdeutlicht die großen Vorteile eines zweistufigen Wachstumsprozesses, der Partikel und Drahtwachstum voneinander trennt. Solange vergleichbare Ga-Keime erzeugt werden, kann ein ähnliches Wachstum von Drähten unabhängig von den verwendeten Ga-Vorstufen und jeweiligen Versuchsbedingungen zur Partikelherstellung

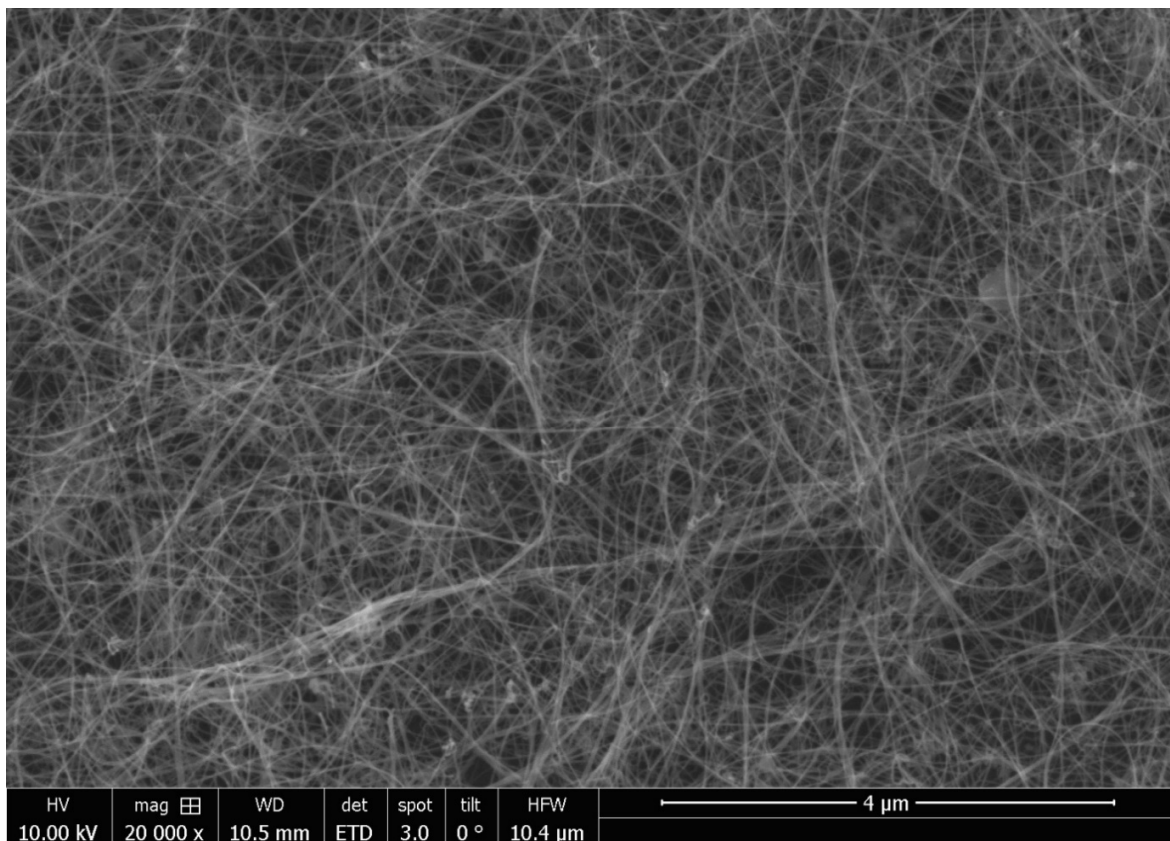


Abb. 15: Dichtes Netzwerk aus Ge-Nanodrähten hergestellt bei 364 °C.

erzeugt werden und ermöglicht die Verwendung einer breiten Palette unterschiedlicher Verbindungen ohne dabei das Endresultat zu verändern. Des Weiteren ermöglicht sie um Unterschied zum Batchversuch eine deutlich höhere Kontrolle über den Drahtdurchmesser, da die Größe der Wachstumskeime getrennt kontrolliert werden kann.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Wachstum zu untersuchen, wurden CVD-Versuche mit $\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ bei einer tieferen Temperatur von 364 °C durchgeführt. Es wurde diesmal jedoch ein gleichmäßig bräunliches Substrat erhalten, welches einen Gradienten in der Bedeckung zur Mitte des Substrats aufweist. Die unterschiedliche Abscheidung kann vermutlich auf den vorliegenden Temperaturgradienten zurückgeführt werden, welcher dafür sorgt, dass die Ränder des Substrats eine höhere Temperatur und dadurch eine höhere Wachstumsrate aufweisen, da sie direkt mit der heißen Zellwand in Kontakt stehen. Auch in diesem Fall ist erneut eine hohe Dichte an Drähten, wie in der Abb. 15 erkennbar, zu sehen und unterscheidet sich nicht merklich von der Abb. 14a. Die Strukturen weisen erneut eine Länge von mehreren 100 μm auf und scheinen sich in keiner Weise in ihrem Durchmesser zu unterscheiden. Ein Aspekt der Drähte, der jedoch eine Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte, stellt ihre Zusammensetzung dar. Wie bereits erwähnt hängt das Wachstum der Drähte zumindest bei höheren Temperaturen stark vom jeweiligen Phasendiagramm ab. Da in den meisten Fällen die Löslichkeit des jeweiligen Wachstumskeims im

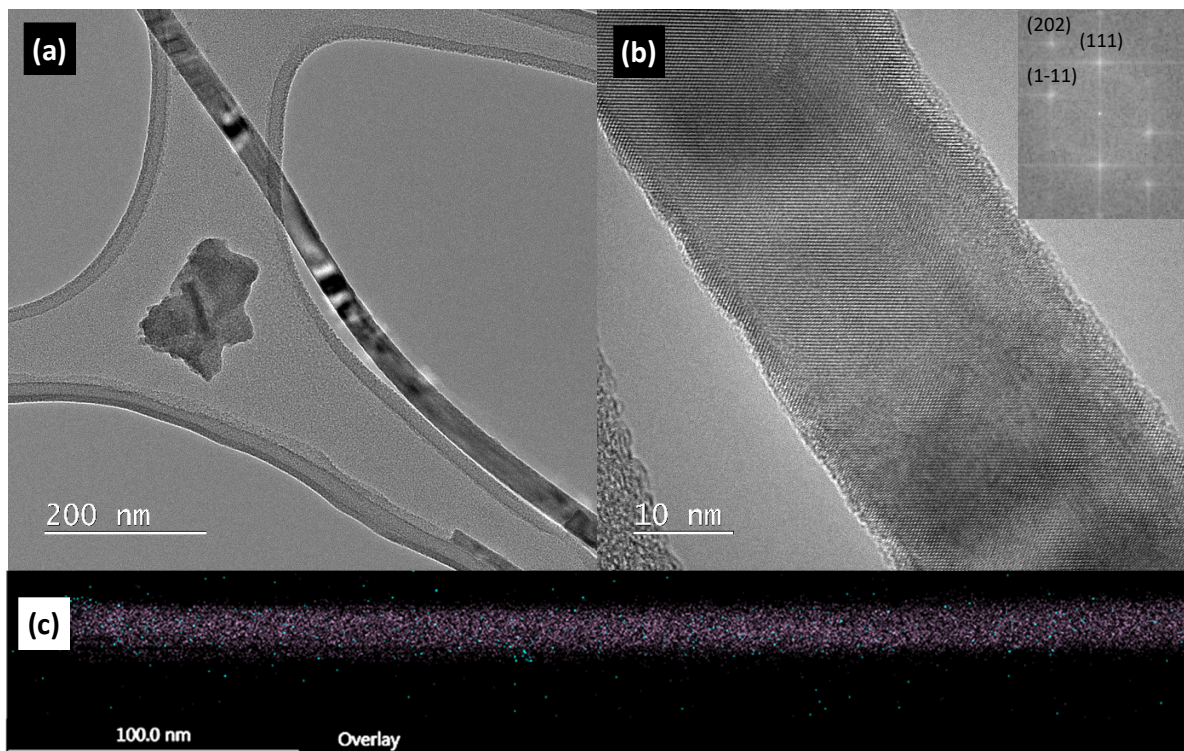


Abb. 16: (a) TEM-Bild eines Ge-Drahts hergestellt bei 364 °C. (b) HRTEM-Aufnahme inklusive FFT des entsprechenden Bildes. (c) Dazugehöriges EDX-Mapping. Violet: Ge. Türkis: Ga.

Draht mit sinkender Temperatur abnimmt, kann ein geringerer Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter erwartet werden, sodass eine andere Zusammensetzung der Drähte erhalten wird. Dies spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn die jeweiligen Fremdatome einen maßgeblichen Einfluss auf die jeweiligen elektronischen Eigenschaften haben.³ Um einen genaueren Blick auf ihre Kristallstruktur als auch ihre Zusammensetzung zu werfen, wurden einzelne Drähte dieser Probe mit TEM-Bildern inklusive einzelner EDX-Mappings genauer untersucht. Wie aus den TEM-Aufnahmen in der Abb. 16 ersichtlich ist, scheinen die jeweiligen Drähte einkristallin zu sein, ohne dass signifikante Defekte im Gitter erkannt werden können. Die erkennbaren Kontrastunterschiede in den Strukturen von Abb. 16a können vermutlich auf Spannungen aufgrund der Probenpräparation zurückgeführt werden. FFT Untersuchungen der hoch aufgelösten TEM-Bilder ergaben, dass die Drähte in die $\langle 110 \rangle$ -Richtung wachsen, was die typische Orientierung für Drähte der IV Hauptgruppe mit Durchmessern unter 20 nm darstellt, was auch die größte Fraktion der Drähte beinhaltet.¹⁴⁷ Eine maßgebliche Änderung des Durchmessers, wie sie beim Batchversuch in der Abb. 10 zu sehen ist, kann auch über längere Abschnitte der Drähte nicht erkannt werden und deutet darauf hin, dass ein signifikanter Einbau des Wachstumskeims in das Kristallgitter nicht gegeben ist. Um dies zu überprüfen wurde ein EDX-Mapping durchgeführt und lässt nur eine geringe Anzahl an in türkis dargestellten Ga-

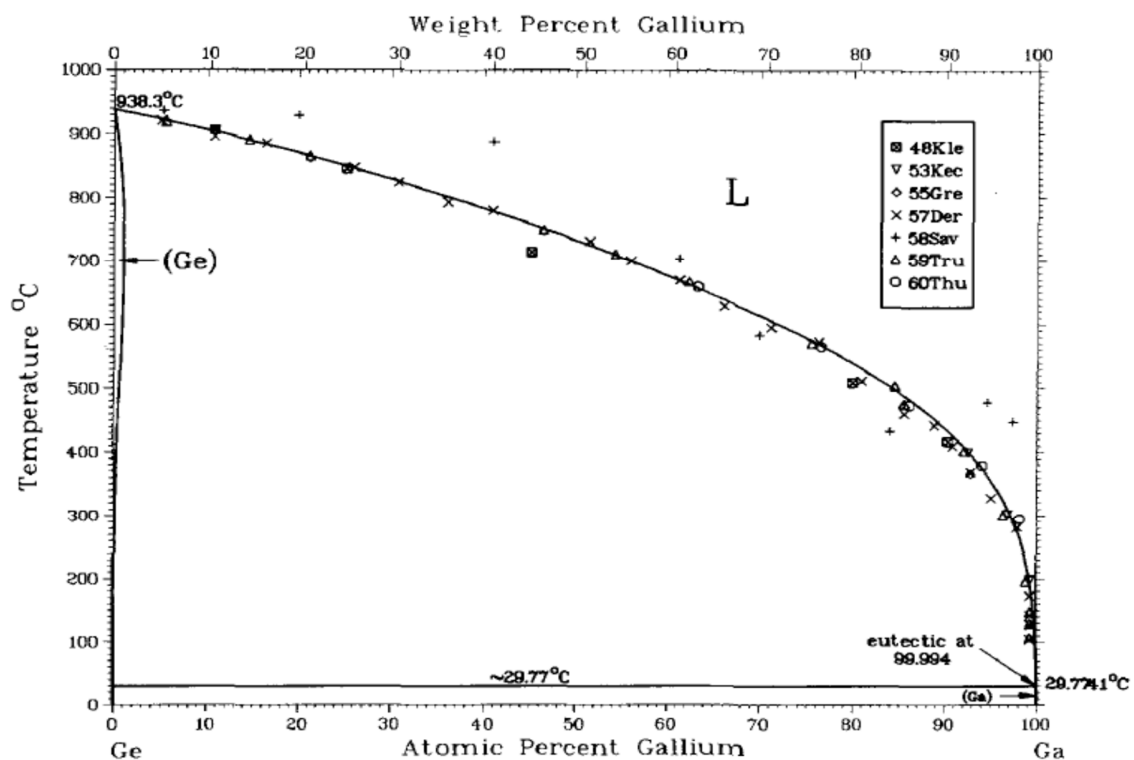


Abb. 17: Das Ga-Ge-Phasendiagramm.¹⁴⁶

Atomen im Draht erkennen, die relativ gleichmäßig verteilt sind. Das Fehlen eines messbaren EDX-Signals deutet daraufhin, dass die Zusammensetzung des Drahtes mit Berücksichtigung auf die Wachstumstemperatur von 364 °C vermutlich dem thermodynamischen Gleichgewicht bei eben jener entspricht und mit einem Blick auf das Ga-Ge-Phasendiagramm in Abb. 17 einen Ga-Gehalt unter der Detektionsgrenze andeutet, wobei einzelne gefärbte Punkte nicht notwendigerweise für ein gesichertes Auftreten des Elementes an der Position spricht.

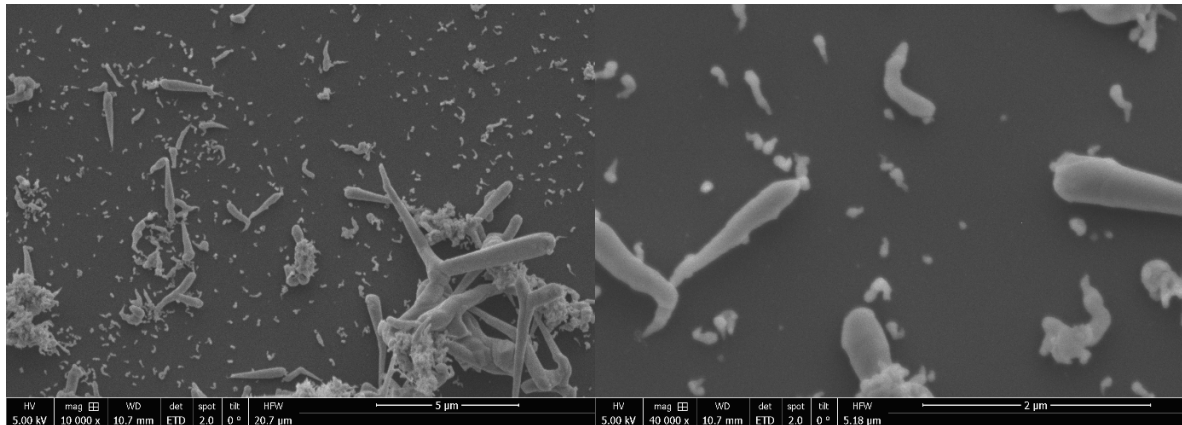


Abb. 18: Ge-Nanostäbchen hergestellt mittels flüssiginjektions-CVD bei 343 °C.

Bei einer erneuten Herabsenkung der Versuchstemperatur des vorherigen Experiments auf 343 °C konnte ein deutlich anderes Verhalten beobachtet werden. Das Substrat war in diesem Fall im Unterschied zu den vorherigen Versuchen gräulich bedeckt. Anstatt eines dichten Netzwerks an Ge-Drähten kann in den REM-Bildern in der Abb. 18 eine Ansammlung aus Nanostäbchen mit unterschiedlichem Durchmesser beobachtet werden, der mit wenigen 60 Nanometern angefangen bis hin in den Mikrometerbereich ragen kann. Die größeren Strukturen entstehen durch die Agglomeration von kleineren Ga-Partikeln zu größeren Metallkeimen, die das darauffolgende Wachstum einleiten. Die Strukturen weisen in diesem Falle keinen konstanten Durchmesser auf, sondern verjüngen sich zunehmend. Dadurch besitzen die Stäbchen eine von ihrem Anfangsradius abhängige unterschiedliche Länge, die deutlich kürzer ausfällt, als bei den vorab beschriebenen Ge-Nanodrähten. Diese verkürzte Länge sorgt dafür, dass auf den ersten Blick eine höhere Dichte an Drähten in der Abb. 15 scheinbar zu erkennen ist, jedoch in Wirklichkeit vermutlich eine ähnliche Anzahl an individuellen Strukturen aufweist. Abseits ihres Anfangsradius können größere Strukturen auch durch Agglomeration von Nanostäbchen während des Wachstums entstehen, die als Gebilde mit vergrößertem Durchmesser weiterwachsen und in der rechten unteren Ecke der Abb. 17a zu erkennen sind. Auch der bei den Stäbchen in Batchversuchen zuvor beobachtete Trend einer zunehmenden Änderung der Wachstumsrichtung der Strukturen mit sinkendem Durchmesser ist auch hier präsent und kann

vermutlich auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden. Der im Vergleich zu vorherigen Versuchen deutliche Unterschied des Durchmessers als auch der Morphologie der Strukturen ist vermutlich der Hauptgrund für die abweichende graue Farbe des Substrats, da bei Nanodrähten stark größenabhängige Phänomene der Lichtstreuung beobachtet werden können, die die endgültige Farbe der Strukturen bestimmen.¹⁰ Die konische Form der Stäbchen würde in erster Näherung eine Hyperdotierung vermuten lassen, die für die Schrumpfung des Metallkeims während des Wachstums verantwortlich wäre. Das Fehlen eines eindeutig erkennbaren Keimes bei den meisten Stäbchen legt nahe, dass das gesamte Partikel in die Struktur eingebaut wurde und dadurch die Elongation zum Erliegen kommt. Um die Verteilung der Elemente zu bestätigen als auch einen näheren Einblick in ihre Kristallstruktur zu erlangen, wurden TEM-Aufnahmen inklusive einzelner EDX-Mappings von den Stäbchen hergestellt.

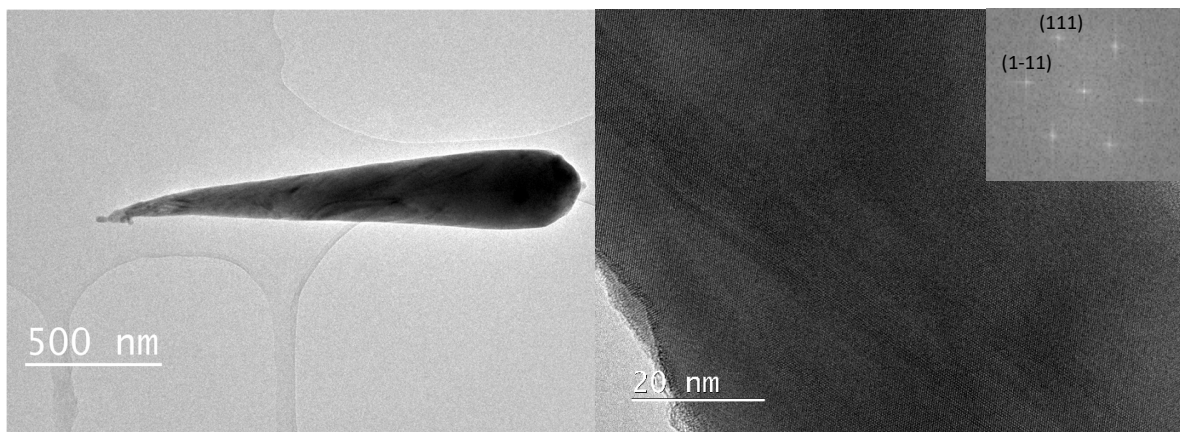


Abb. 19: TEM-Aufnahmen von einem Ge-Nanostäbchen hergestellt bei 343 °C.

Auch hier können in den TEM-Bildern in der Abb. 19 Strukturen erkannt werden, die einen hohen Grad an Kristallinität aufweisen. FFT-Untersuchungen konnten eine Wachstumsrichtung entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung feststellen. Die erkennbaren Kontrastunterschiede können vermutlich teilweise erneut auf Spannungen im Kristallgitter durch die Probenpräparation zurückgeführt werden. Zusätzlich dazu kann aufgrund der konischen Form ein Dickenkontrast erkannt werden, der die Struktur im Kern und zur Basis hin dunkler erscheinen lassen. Bei einer genaueren Betrachtung können schräge Konturen im Stäbchen beobachtet werden. Ein Blick auf die HRTEM-Aufnahme zeigt, dass es sich hierbei um Stapelfehler handelt. Diese Art von Defekten ist bei einem Ga-unterstützten Wachstum von Ge-Nanostrukturen in der Literatur bereits bekannt und kann unter anderem ein Grund dafür sein, wieso Stäbchen ihre Wachstumsrichtung ändern.¹²⁹ Während der Elongation der Struktur können aufgrund der geringen Formationsenergie (75 mJ/m^2)¹⁴⁸ Stapelfehler in den (111)-Netzebenen gebildet werden, die eine Verschiebung der Wachstumsrichtung um 70° in die $\langle 11\bar{1} \rangle$ -Richtung bewirken. Das Gitter bleibt dabei durchgehend

kohärent ohne eine Korngrenze zu bilden, sodass zwar abgeknickte Strukturen entstehen, die jedoch weiterhin einkristallin bleiben.

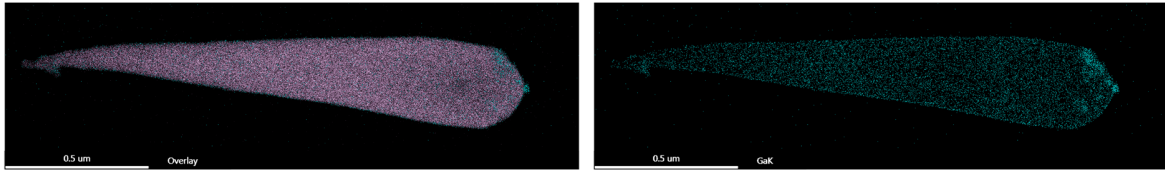


Abb. 20: EDX-Mapping des Ge-Stäbchens in Abb. 19.

Um einen Einblick in die Konzentration und die Verteilung der Ga-Atome zu erhalten wurde erneut ein EDX-Mapping von den Strukturen durchgeführt und ist exemplarisch in Abb. 20 dargestellt. Das EDX-Signal lieferte eine durchschnittliche Ga-Konzentration von $4,7 \pm 0,3 \text{ at\%}$ (1σ) innerhalb der Strukturen und scheint damit ungefähr 1 % über dem literaturbekannten Gehalt vom Ga-unterstützten Ge-Nanodrahtwachstums zu liegen.¹⁰⁶ Der beobachtete Konzentrationsunterschied kann auf die unterschiedliche Zersetzungskinetik der beiden Vorstufen zurückgeführt werden. Der tatsächliche Wert des Ga-Gehalts ist vermutlich etwas niedriger bei 4 % anzusetzen, da die EDX-Analysen diesen normalerweise um bis zu $\pm 0,5 \text{ %}$ überschätzen können. Dies stellt eine signifikante Hyperdotierung der Stäbchen dar, der die Gleichgewichtskonzentration bei dieser Temperatur um mehrere Größenordnungen übersteigt, wie aus dem Phasendiagramm in Abb. 17 ersichtlich ist. Die Verunreinigungen sind dabei relativ gleichmäßig im Draht verteilt und scheinen nicht signifikant zu segregieren, was für einen statistischen Prozess der Hyperdotierung zu erwarten ist. Die Ga-Atome liegen vermutlich auch im großen Maße an regulären Gitterplätzen vor, sodass eine signifikante Anzahl an elektronisch aktiver Spezies zu erwarten ist, die sich in einem metallischen Charakter der Stäbchen äußern würde. Ein solcher Sachverhalt müsste jedoch durch elektronische Messungen bestätigt werden. Der hohe Ga-Gehalt und die gleichmäßige Verteilung lässt schlussfolgern, dass die konische Form nicht durch eine direkte Abscheidung an den Seitenwänden zustande kommt, sondern durch das Schrumpfen des Metallkeims während des Wachstums aufgrund des massiven Einbaus der Metallatome. Eine schematische Darstellung

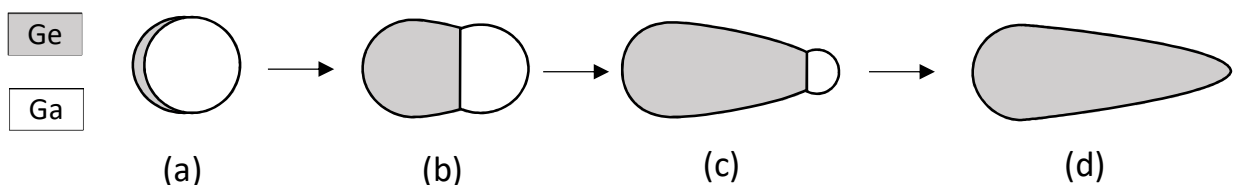


Abb. 21: Schematische Darstellung des verjüngenden Stäbchenwachstums aufgrund des Ga-Einbaus. (a) Keimbildung des Ge-Stäbchens. (b) beginnende Elongation der Struktur. (c) Kontinuierliches Wachstum mit kleiner werdendem Metallpartikel. (d) Endgültiges Ge-Stäbchen nach vollständigem Einbau des Wachstumskeims.

des Wachstums der Stäbchen ist in der Abb. 21 dargestellt. Das Wachstum kommt nach dem Verbrauch des Wachstumskeims zum Erliegen. Dies könnte jedoch im Prinzip durch die simultane Zufuhr neuer Ga-Spezies während des Wachstums unterbunden werden, die unter den geeigneten Versuchsbedingungen ein Wachstum mit konstantem Durchmesser und beliebiger Länge ermöglichen sollte. Bei der an der Basis deutlich erkennbaren halbkugelförmigen Ga-Anhäufung handelt es sich nicht um eine Segregation, sondern ist vielmehr der Oxidhülle eines kleineren Ga-Partikels zuzuschreiben. Da wie bereits erwähnt größere Keime durch die Verschmelzung kleinerer Partikel gebildet werden können, führt eine partielle Oxidation dazu, dass zwar der flüssige Kern beim Verschmelzen herausgesogen wird, die Oxidhülle des Partikels jedoch an der Oberfläche des gebildeten Keims zurückbleibt und zum Schluss als kleine Erhebung erkennbar ist. Bei genauerer Betrachtung kann in der Abb. 20 eine dünne Ga-Schicht an der Oberfläche der Struktur erkannt werden, welche jedoch nicht bei jedem Stäbchen vorhanden ist. Gebildet wird sie vermutlich durch die partielle Oxidation der Gebilde. Das dabei entstehende GeO_2 wird bei der anschließenden Probenpräparation in polaren Lösungsmitteln aufgelöst, wodurch lediglich die oxidierten Verunreinigungen an der Oberfläche als Hülle zurückbleiben. Die Tatsache dass eine Oxidation nur bei vereinzelt Strukturen erkennbar ist, deutet auf eine gewisse Oxidationsbeständigkeit der Stäbchen hin.

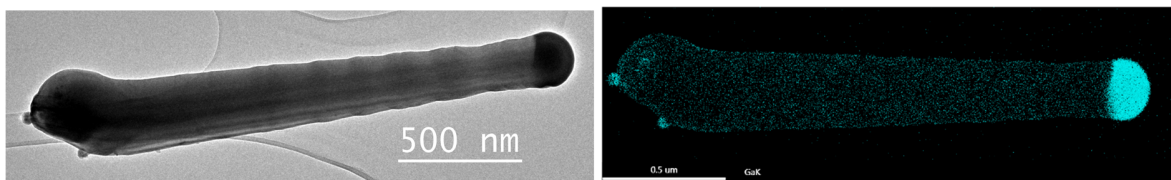


Abb. 22: TEM-Bild inklusive EDX-Mapping von einem Ge-Stäbchen hergestellt bei 343 °C.

Bei einer kleinen Fraktion der Stäbchen konnte auffälliger Weise das Vorhandensein einer oder mehrerer Zwillings Ebenen parallel zur Wachstumsrichtung beobachtet werden (Abb. 22). Bei dem zugehörigen EDX-Mapping konnte jedoch keine signifikante Ausscheidung entlang dieses Defektes beobachtet werden, wie es im Fall von In/Sn gewachsenen Drähten der Fall ist.¹⁰² Wenn man zusätzlich die nicht ganz so geringe Wachstumstemperatur und die damit verbundene Diffusionsgeschwindigkeit der Ga-Atome in Betracht zieht zeugt dies von einer gewissen Temperaturbeständigkeit der vorliegenden festen Lösung.

Die vorab beschriebene Versuchsreihe wurde mit GaCp* als Vorstufe wiederholt um das zuvor erhaltene Ergebnis unabhängig von der verwendeten Ga-Quelle zu reproduzieren. Das Substrat ist auch in diesem Fall grünlich bedeckt, wobei in den REM-Bildern in Abb. 23 erneut vereinzelt elongierte Nanostrukturen zu erkennen sind, deren Durchmesser von 60 Nanometern angefangen bis hin in den Mikrometerbereich ragen kann. Bei den deutlich erkennbaren

organischen Rückständen handelt es sich analog zu den bereits beschriebenen Versuchen um Zersetzungsprodukte des GaCp*, die aufgrund eines zu kurz gewählten Reinigungsschritts nicht vollständig entfernt wurden. Auf den Ersten Blick scheinen die Stäbchen eine ähnliche Morphologie zu jenen in Abb. 18 aufzuweisen, jedoch können bei genauere Betrachtung einige Unterschiede festgestellt werden. Zwar weisen die dickeren Strukturen erneut eine konische Form auf, die auf eine vorliegende Hyperdotierung hindeutet, jedoch scheint die Verjüngung mit sinkendem Durchmesser abzunehmen. Die kleinsten Strukturen verjüngen sich auch über größere Abschnitte nicht merklich und weisen vermutlich einen deutlich geringeren Einbau an Metallatomen auf. Den Unterschied in den beiden Versuchen auf etwaige Wechselwirkungen mit den jeweiligen Zersetzungsprodukten zurückzuführen, die das Wachstum der Strukturen beeinflussen können, ist zwar theoretisch möglich, jedoch eher als unwahrscheinlich zu betrachten. Viel wahrscheinlicher hängt die Erklärung mit der Durchmesserabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit zusammen, die bei Nanodrähten beobachtet werden kann und auf dem Gibbs-Thomsen Effekt beruht.³ Aufgrund von dem hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis von kleinen Strukturen treten energetische Aspekte der Oberfläche immer stärker in den Vordergrund, die zu einer Größenabhängigkeit des chemischen Potentials führen, welche sich in einer $1/r$ Beziehung zur Wachstumsgeschwindigkeit von Nanostrukturen äußert. Da die Wachstumsrate gleichzeitig mit der Hyperdotierung skaliert, kann bei dickeren Strukturen schon früh eine Verjüngung des Durchmessers beobachtet werden, wohingegen dünne Stäbchen einen eher konstanten Radius ausbilden. Bei den dünneren Strukturen reicht zusätzlich die vorliegende Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen aus, eine Hyperdotierung vollkommen zu vermeiden. Dies lässt vermuten, dass sich die Wachstumstemperatur relativ nahe an der Grenze befindet, bei der ein Übergang von einem kinetisch kontrolliertem Wachstumsregime, in der eine Hyperdotierung stattfinden kann, in ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstumsregime

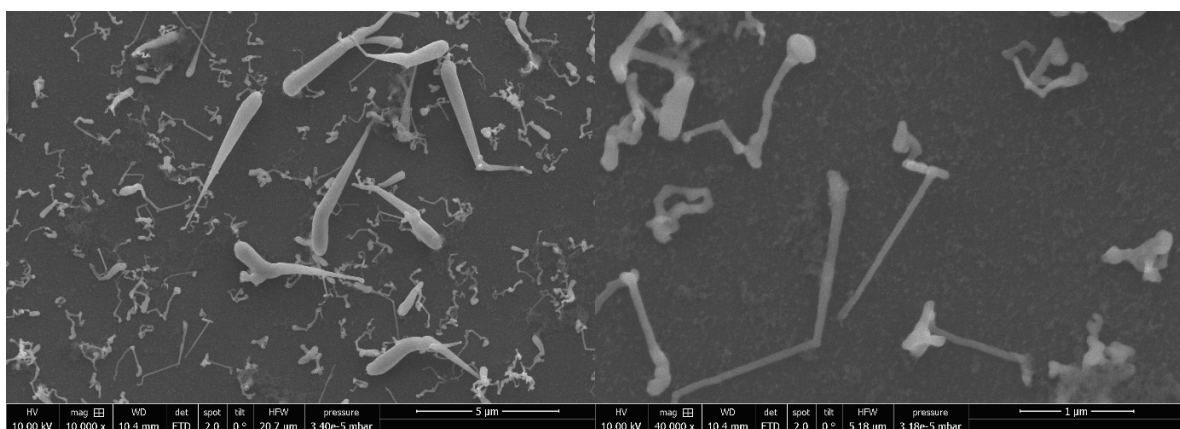


Abb. 23: Ge-Nanostäbchen mittels CVD bei 343 °C mit GaCp* als Ga-Quelle.

stattfindet. In diesem Regime kann eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit eine Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration verhindern. Der Unterschied zwischen den Substraten unter Verwendung von GaCp* und Galliumamid als Ga-Quelle lässt sich durch eine lokal höhere Temperatur in Abb. 23 erklären, die durch eine leicht unterschiedliche Position der Zelle im Ofen und des Substrats in der Zelle bedingt ist.

7 Zusammenfassung

7.1 Wachstumsversuche in Lösung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Drahtwachstum mit der $\text{Ge}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ -Vorstufe bei tiefen Temperaturen ($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$) nicht erreicht werden konnte, da vermutlich die Zersetzungstemperatur nicht ausreichte. Das Wachstum von Ge-Stäbchen mit DPG ist hingegen bei Temperaturen ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich durchgeführt worden und liegt damit bis zu $100 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der bis jetzt in der Literatur beschriebenen tiefsten Wachstumstemperatur für diese Substanz. Diese milden Versuchsbedingungen können potentiell zur Herstellung von Nanostrukturen auf flexiblen Polymersubstraten verwendet werden, die nur begrenzt temperaturstabil sind. Dies insbesondere deswegen relevant, da das DPG relativ einfach kommerziell erhältlich ist, als auch seine flüssige Form und sein verhältnismäßig geringer Dampfdruck seine Handhabung relativ einfach gestalten. Die Tatsache dass ein Ge-Kristallwachstum unabhängig von der Wahl der Ga-Vorstufen bei dieser tiefen Temperatur erzielt wurde, verdeutlicht die katalytische Aktivität der Ga-Partikel und sollte auch problemlos auf andere Ga-Verbindungen übertragbar sein. In Bezug auf die Morphologie der Strukturen konnten durch die Wahl der Vorstufe eindeutige Unterschiede beobachtet werden, die auf die unterschiedliche Zersetzungs kinetik der Substanzen zurückzuführen ist, abhängig davon ob und in welchem Ausmaß die Keimbildung der Partikel mit dem Drahtwachstum überlappt. Dies lässt vermuten, dass alternative Ga-Quellen eine zusätzliche Variation der Morphologie ermöglichen, wohingegen die Verwendung von Mischungen aus verschiedenen Ga-Verbindungen zu komplexeren Strukturen führt. Mit einem Blick auf die tiefe Temperatur sollte ein kinetisch kontrolliertes Wachstum der Stäbchen vorliegen, welches unweigerlich zu einer Hyperdotierung mit interessanten elektronischen Eigenschaften führt, wobei jedoch der genaue Gehalt noch quantifiziert werden muss.

7.2 Flüssiginjektions-CVD (LI-CVD)

Der zweistufige Flüssiginjektions-CVD-Prozess scheint nur begrenzt eine Kontrolle über den Durchmesser der Strukturen durch die getrennte Partikelherstellung zu ermöglichen. Eine starke Agglomeration der Metallkeime unterhalb von $364 \text{ }^\circ\text{C}$ macht eine kontrollierte Drahtherstellung schwierig. Gemäß Yarema *et al.* ist jedoch durch die sorgfältige Kontrolle der Versuchsparameter als auch durch die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen, eine gezielte Manipulation der Partikelgröße mit einer engen Größenverteilung der Ga-Partikel möglich.¹⁴² Eine Übertragung dieser Strategien auf den derzeitigen Versuchsaufbau würde die beobachteten Probleme lösen

und eine Kontrolle über den Durchmesser der Strukturen und ihrer Verteilung ermöglichen. Oberhalb von 364 °C scheint die Morphologie der Drähte unabhängig von ihrer Wachstumstemperatur zu sein.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Ge-Strukturen konnten zwei unterschiedliche Regime festgestellt werden. Über 350 °C wurden μm lange Ge-Drähte erzeugt, die aufgrund der ausreichend hohen Diffusionsgeschwindigkeit, in ihrer Zusammensetzung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration bei der entsprechenden Wachstumstemperatur entspricht und aufgrund der geringen Löslichkeit gemäß dem Phasendiagramm mit konstantem Durchmesser wachsen. Trotz des geringen Einbaus ist noch immer eine p-Dotierung der Drähte zu erwarten. Unter 350 °C starten die Strukturen konische Morphologie aufweisen, welche gemäß den EDX-Mappings durch die Hyperdotierung und den massiven Einbau des Wachstumskeims bedingt ist. Ein konstanter Durchmesser ist im Prinzip auch hier einstellbar, falls gleichzeitig zum DPG eine Ga-Quelle injiziert wird, die die eingebauten Atome ersetzt und die Partikelgröße konstant hält. Die ermittelte Ga-Konzentration in den Ge-Stäbchen liegt bei 4,65 % und liegt damit um Größenordnungen über der entsprechenden Löslichkeitsgrenze. Ein metallischer Charakter der elektronischen Eigenschaften ist bei den Strukturen zu erwarten. Qualitativ ist ein ähnliches Wachstumsregime bei anderen Ge-Vorstufen zu erwarten, welches sich lediglich in der Übergangstemperatur von einem kinetisch kontrollierten Bereich in einen thermodynamisch dominierten Abschnitt unterscheidet.

8 Experimenteller Teil

8.1 Methoden

Sämtliche kritischen synthetischen Schritte, als auch die Handhabung der Chemikalien wurden unter Schlenktechniken oder in einer mit Argon gefüllten Glovebox der Firma MBraun manipuliert. Die Lösungsmittel wurden mit Natrium getrocknet und durch mehrmaliges Einfrieren, Vakuumieren und Auftauen entgast.

8.2 Chemikalien

Die (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(I) Vorstufe ($\text{Ga}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$; GaCp*) wurde durch die Salzelimination von KCp* und GaI in trockenem Benzol gemäß der von Jutzi *et al.* beschriebenen Synthese hergestellt.¹⁴⁹

Das Diphenylgerman DPG wurde von Gelest bezogen.

Die Herstellung von Tris(dimethylamido)gallium(III) ($\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) erfolgte nach einer von Yarema *et al.* modifizierten Prozedur.¹⁴² Zunächst wurden 0,655 g (3,72 mmol) GaCl_3 in 30 ml Diethylether gelöst, bevor 0,567 g (11,11 mmol) LiNMe_2 der Lösung hinzugegeben wurden. Die Suspension wurde für ~14 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Reaktionslösung 10 ml Hexan hinzugefügt wurden und das Rühren für weitere 3 h fortgesetzt wurde. Das Lösungsmittel wurde daraufhin unter Vakuum entfernt, bevor der zurückgebliebene Feststoff in Hexan gelöst wurde. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel danach erneut unter Vakuum entfernt, wobei ein gelblicher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde zum Schluss unter Vakuum bei 55 °C sublimiert, wobei farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 0,430 g (57%) erhalten wurden.

8.3 Versuchsdurchführung

8.3.1 Wachstumsversuche in Lösung

Die Wachstumsversuche in Lösung erfolgten in Edelstahlzellen der Firma HIP mit einem Fassungsvermögen von 1,2 cm³. Die Reaktionszellen wurden über Nacht bei 120 °C getrocknet und anschließend in die mit Argon gefüllte Glovebox transferiert. Nach dem Abkühlen wurde eine Reaktionslösung bestehend aus 0,7 cm³ trockenem Toluol, einer Ga-Vorstufe und einer Ge-Vorstufe in einem Verhältnis von 1:10 (Ga:Ge) in die Zelle eingefüllt und anschließend verschlossen. Der Stahlbehälter wurde in einen vorbeheizten Röhrenofen bei der gewünschten Temperatur zwischen 250 – 300 °C für 3 h beheizt, woraufhin die Zelle in einem Wasserbad

abgeschreckt wurde. Das erhaltene Produkt wurde durch die Zugabe von Toluol und anschließende Zentrifugation bei 8000 rpm für 2 min aufgereinigt. Der farblose beziehungsweise gelbliche Überstand wurde verworfen und der zurückgebliebene gräulich schwarze Rückstand dreimal mit Toluol, dreimal mit Ethanol und erneut dreimal mit Toluol ident aufgereinigt. Eine Übersicht der genauen Einwaagen und jeweiligen Versuchsbedingungen ist in der Tabelle 1 zu erkennen.

Tabelle 1: Einwaagen und Versuchsbedingungen der Wachstumsversuche in Lösung.

$\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$	$\text{GaC}_5(\text{CH}_3)_5$	$\text{GeH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{Ge}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	Temperatur
15 μmol	-	-	149 μmol	300°C
-	18 μmol	-	176 μmol	300°C
13 μmol	-	134 μmol	-	250°C
-	17 μmol	169 μmol	-	250°C

8.3.2 Flüssiginjektions-CVD

Die Versuche wurden erneut in einer Edelstahlzelle der Firma HIP durchgeführt, welche diesmal jedoch ein Fassungsvermögen von 5 mL besaß und an deren Enden jeweils zwei Stahlschläuche angeschlossen werden konnten. Im Reaktionsbehälter wurde zunächst ein unbehandeltes Si-Substrat platziert, woraufhin die Zelle inklusive dazugehöriger Schläuche und Ventile unter Vakuum über Nacht bei 120 °C aufgeheizt wurden und anschließend evakuiert in die Glovebox eingeschleust. Die abgekühlte Zelle wurde mit einer Reaktionslösung bestehend aus 4 mL trockenem Toluol und 1mg der entsprechenden Ga-Vorstufe befüllt, wohingegen eine 10 mg/mL

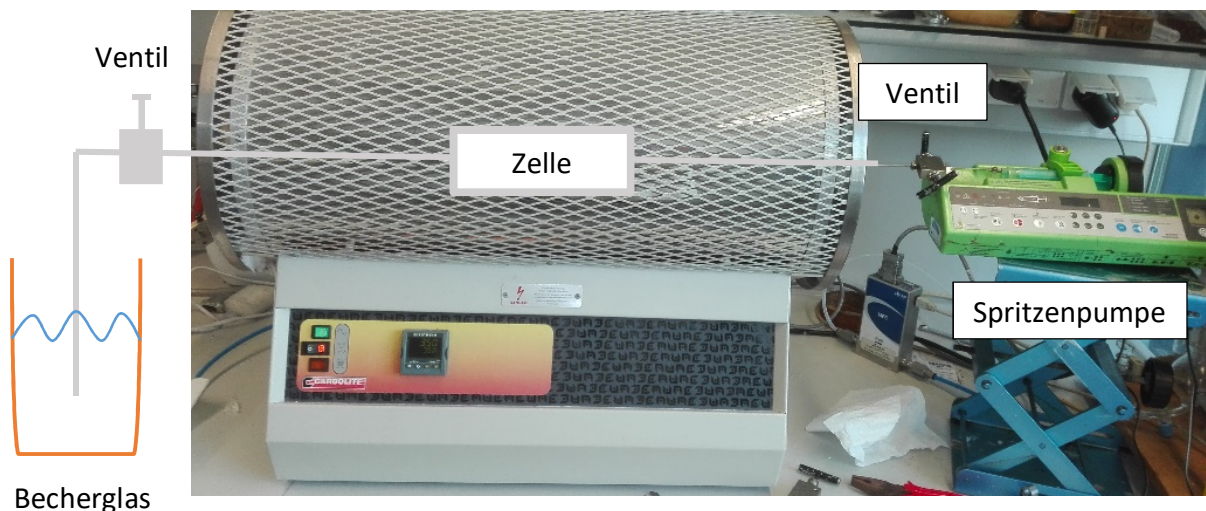


Abb. 24: Darstellung des Aufbaus der Flüssiginjektions-CVD.

DPG-Lösung in Toluol in eine Spritze gefüllt und an die Apparatur angeschlossen wurde. Der gesamte Aufbau wurde gemäß Abb. 24 in einen auf 350 °C vorgeheizten Röhrenofen platziert und für 1 h beheizt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin ins Becherglas abgelassen und im Anschluss wurde die Zelle auf die gewünschte Injektionstemperatur für die Ge-Zersetzung geheizt. Nach einer Wartezeit von 15 min wurden 2 mL der DPG-Lösung mit einem Vorschub von 1 – 1,5 mL/h injiziert, bevor der Behälter verschlossen aus dem Ofen entfernt und langsam an der Luft abgekühlt wurde. Das Substrat wurde zum Schluss aus der Zelle entfernt und zum Reinigen mit Toluol gespült.

1. Wang, D., Synthesis and properties of germanium nanowires. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79* (1), 55-65.
2. Sutter, E.; Sutter, P., Vapor-liquid-solid growth and Sb doping of Ge nanowires from a liquid Au-Sb-Ge ternary alloy. *Applied Physics A* **2009**, *99* (1), 217-221.
3. Schmidt, V.; Wittemann, J. V.; Senz, S.; Gösele, U., Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Advanced Materials* **2009**, *21* (25-26), 2681-2702.
4. Zheng, G. F.; Patolsky, F.; Cui, Y.; Wang, W. U.; Lieber, C. M., Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23* (10), 1294-1301.
5. Domènech-Gil, G.; Barth, S.; Samà, J.; Pellegrino, P.; Gràcia, I.; Cané, C.; Romano-Rodríguez, A., Gas sensors based on individual indium oxide nanowire. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *238*, 447-454.
6. Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A., Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, *4* (9), 4658-64.
7. Kennedy, T.; Mullane, E.; Geaney, H.; Osiak, M.; O'Dwyer, C.; Ryan, K. M., High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 716-723.
8. Smith, A. M.; Nie, S. M., Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43* (2), 190-200.
9. Huang, Y.; Duan, X.; Lieber, C. M., Nanowires for integrated multicolor nanophotonics. *Small* **2005**, *1* (1), 142-7.
10. Cao, L.; Fan, P.; Barnard, E. S.; Brown, A. M.; Brongersma, M. L., Tuning the color of silicon nanostructures. *Nano Lett* **2010**, *10* (7), 2649-54.
11. Hobbs, R. G.; Petkov, N.; Holmes, J. D., Semiconductor Nanowire Fabrication by Bottom-Up and Top-Down Paradigms. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (11), 1975-1991.
12. Barth, S.; Hernandez-Ramirez, F.; Holmes, J. D.; Romano-Rodríguez, A., Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress in Materials Science* **2010**, *55* (6), 563-627.
13. Pennelli, G., Top down fabrication of long silicon nanowire devices by means of lateral oxidation. *Microelectronic Engineering* **2009**, *86* (11), 2139-2143.
14. Sun, Y.; Khang, D. Y.; Hua, F.; Hurley, K.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A., Photolithographic Route to the Fabrication of Micro/Nanowires of III-V Semiconductors. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (1), 30-40.
15. Han, H.; Huang, Z.; Lee, W., Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today* **2014**, *9* (3), 271-304.
16. Pan, C.; Luo, Z.; Xu, C.; Luo, J.; Liang, R.; Zhu, G.; Wu, W.; Guo, W.; Yan, X.; Xu, J.; Wang, Z. L.; Zhu, J., Wafer-Scale High-Throughput Ordered Arrays of Si and Coaxial Si/Si_{1-x}Ge_x Wires: Fabrication, Characterization, and Photovoltaic Application. *ACS Nano* **2011**, *5* (8), 6629-6636.
17. Zhao, L.; Yosef, M.; Steinhart, M.; Goring, P.; Hofmeister, H.; Gosele, U.; Schlecht, S., Porous silicon and alumina as chemically reactive templates for the synthesis of tubes and wires of SnSe, Sn, and SnO₂. *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, *45* (2), 311-5.
18. Xu, J.; Petkov, N.; Wu, X.; Iacopino, D.; Quinn, A. J.; Redmond, G.; Bein, T.; Morris, M. A.; Holmes, J. D., Oriented Growth of Single-Crystalline Bi₂S₃ Nanowire Arrays. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (2), 235-240.
19. Varghese, J.; Barth, S.; Keeney, L.; Whatmore, R. W.; Holmes, J. D., Nanoscale ferroelectric and piezoelectric properties of Sb₂S₃ nanowire arrays. *Nano Lett* **2012**, *12* (2), 868-72.
20. Brumlik, C. J.; Martin, C. R., Template synthesis of metal microtubules. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (8), 3174-3175.
21. Zheng, M. J.; Zhang, L. D.; Li, G. H.; Shen, W. Z., Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters* **2002**, *363* (1), 123-128.

22. Zhang, Z.; Gekhtman, D.; Dresselhaus, M. S.; Ying, J. Y., Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires. *Chemistry of Materials* **1999**, *11* (7), 1659-1665.
23. Bachmann, J.; Jing; Knez, M.; Barth, S.; Shen, H.; Mathur, S.; Gösele, U.; Nielsch, K., Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays of Controlled Geometry and Tunable Magnetism by Atomic Layer Deposition. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (31), 9554-9555.
24. Zhang, Y.; Dai, H., Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2000**, *77* (19), 3015-3017.
25. Jin fan, H.; Knez, M.; Scholz, R.; Nielsch, K.; Pippel, E.; Hesse, D.; Zacharias, M.; Gösele, U., Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nature Materials* **2006**, *5*, 627.
26. Li, M.; Schnablegger, H.; Mann, S., Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization. *Nature* **1999**, *402*, 393.
27. Hopwood, J. D.; Mann, S., Synthesis of Barium Sulfate Nanoparticles and Nanofilaments in Reverse Micelles and Microemulsions. *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (8), 1819-1828.
28. Li, M.; Mann, S., Emergent Nanostructures: Water-Induced Mesoscale Transformation of Surfactant-Stabilized Amorphous Calcium Carbonate Nanoparticles in Reverse Microemulsions. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12* (11-12), 773-779.
29. Filankembo, A.; Pileni, M. P., Is the Template of Self-Colloidal Assemblies the Only Factor That Controls Nanocrystal Shapes? *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (25), 5865-5868.
30. Gates, B.; Yin, Y.; Xia, Y., A Solution-Phase Approach to the Synthesis of Uniform Nanowires of Crystalline Selenium with Lateral Dimensions in the Range of 10–30 nm. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (50), 12582-12583.
31. Gates, B.; Mayers, B.; Grossman, A.; Xia, Y., A Sonochemical Approach to the Synthesis of Crystalline Selenium Nanowires in Solutions and on Solid Supports. *Advanced Materials* **2002**, *14* (23), 1749-1752.
32. Gates, B.; Mayers, B.; Cattle, B.; Xia, Y., Synthesis and Characterization of Uniform Nanowires of Trigonal Selenium. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12* (3), 219-227.
33. Wu, D.; Liu, J.; Zhao, X.; Li, A.; Chen, Y.; Ming, N., Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (2), 547-553.
34. Vayssieres, L.; Beermann, N.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A., Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (2), 233-235.
35. Law, M.; Goldberger, J.; Yang, P., Semiconductor Nanowires and Nanotubes. *Annual Review of Materials Research* **2004**, *34* (1), 83-122.
36. Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L., Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13* (1), 9-24.
37. Wang, Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16* (25), R829-R858.
38. Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L., Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science* **2001**, *291* (5510), 1947-1949.
39. Coskun, S.; Aksoy, B.; Unalan, H. E., Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11* (11), 4963-4969.
40. Bierman, M. J.; Lau, Y. K. A.; Kvit, A. V.; Schmitt, A. L.; Jin, S., Dislocation-Driven Nanowire Growth and Eshelby Twist. *Science* **2008**, *320* (5879), 1060-1063.
41. Morin, S. A.; Bierman, M. J.; Tong, J.; Jin, S., Mechanism and Kinetics of Spontaneous Nanotube Growth Driven by Screw Dislocations. *Science* **2010**, *328* (5977), 476-480.
42. Lee, S. T.; Wang, N.; Zhang, Y. F.; Tang, Y. H., Oxide-Assisted Semiconductor Nanowire Growth. *MRS Bulletin* **1999**, *24* (8), 36-42.

43. Zhang, R. Q.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T., Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires. *Advanced Materials* **2003**, *15* (78), 635-640.
44. Wang, N.; Tang, Y. H.; Zhang, Y. F.; Lee, C. S.; Lee, S. T., Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide. *Physical Review B* **1998**, *58* (24), R16024-R16026.
45. Zhang, Y. F.; Tang, Y. H.; Wang, N.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T., Germanium nanowires sheathed with an oxide layer. *Physical Review B* **2000**, *61* (7), 4518-4521.
46. Shi, W. S.; Zheng, Y. F.; Wang, N.; Lee, C. S.; Lee, S. T., Oxide-assisted growth and optical characterization of gallium-arsenide nanowires. *Applied Physics Letters* **2001**, *78* (21), 3304-3306.
47. Shi, W. S.; Zheng, Y. F.; Wang, N.; Lee, C. S.; Lee, S. T., Synthesis and microstructure of gallium phosphide nanowires. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2001**, *19* (4).
48. Barth, S.; Kolečnik, M. M.; Donegan, K.; Krstić, V.; Holmes, J. D., Diameter-Controlled Solid-Phase Seeding of Germanium Nanowires: Structural Characterization and Electrical Transport Properties. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (14), 3335-3340.
49. Biswas, S.; Doherty, J.; Majumdar, D.; Ghoshal, T.; Rahme, K.; Conroy, M.; Singha, A.; Morris, M. A.; Holmes, J. D., Diameter-Controlled Germanium Nanowires with Lamellar Twinning and Polytypes. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (9), 3408-3416.
50. Wagner, R. S.; Ellis, W. C., VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH. *Applied Physics Letters* **1964**, *4* (5), 89-90.
51. Okamoto, H.; Massalski, T. B., The Au-Si (Gold-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1983**, *4* (2), 190-198.
52. Sutter, E.; Sutter, P., Phase Diagram of Nanoscale Alloy Particles Used for Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8* (2), 411-414.
53. Sutter, E. A.; Sutter, P. W., Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4943-4947.
54. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72* (11), 4847-4854.
55. Sun, Y., Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (7), 2497-511.
56. Givargizov, E. I., Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth* **1975**, *31*, 20-30.
57. Glas, F.; Harmand, J. C.; Patriarche, G., Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors? *Phys Rev Lett* **2007**, *99* (14), 146101.
58. Rath, A.; Dash, J. K.; Juluri, R. R.; Ghosh, A.; Grieb, T.; Schowalter, M.; Krause, F. F.; Müller, K.; Rosenauer, A.; Satyam, P. V., A study of the initial stages of the growth of Au-assisted epitaxial Ge nanowires on a clean Ge(100) surface. *CrystEngComm* **2014**, *16* (12).
59. Ma, L.; Gu, J.; Fahrenkrug, E.; Maldonado, S., Electrochemical Liquid-Liquid-Solid Deposition of Crystalline Ge Nanowires as a Function of Ga Nanodroplet Size. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (7), D3044-D3050.
60. Morales, A. M.; Lieber, C. M., A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science* **1998**, *279* (5348), 208-211.
61. Mathur, S.; Shen, H.; Sivakov, V.; Werner, U., Germanium Nanowires and Core-Shell Nanostructures by Chemical Vapor Deposition of [Ge(C₅H₅)₂]. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (12), 2449-2456.
62. Gu, J.; Collins, S. M.; Carim, A. I.; Hao, X.; Bartlett, B. M.; Maldonado, S., Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid-liquid-solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage. *Nano Lett* **2012**, *12* (9), 4617-23.
63. Moutanabbir, O.; Isheim, D.; Blumtritt, H.; Senz, S.; Pippel, E.; Seidman, D. N., Colossal injection of catalyst atoms into silicon nanowires. *Nature* **2013**, *496* (7443), 78-82.

64. Wen, C. Y.; Tersoff, J.; Hillerich, K.; Reuter, M. C.; Park, J. H.; Kodambaka, S.; Stach, E. A.; Ross, F. M., Periodically changing morphology of the growth interface in Si, Ge, and GaP nanowires. *Phys Rev Lett* **2011**, *107* (2), 025503.
65. Wacaser, B. A.; Dick, K. A.; Johansson, J.; Borgström, M. T.; Deppert, K.; Samuelson, L., Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials* **2009**, *21* (2), 153-165.
66. Wang, H.; Zepeda-Ruiz, L. A.; Gilmer, G. H.; Upmanyu, M., Atomistics of vapour-liquid-solid nanowire growth. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1956.
67. Gamalski, A. D.; Ducati, C.; Hofmann, S., Cyclic Supersaturation and Triple Phase Boundary Dynamics in Germanium Nanowire Growth. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (11), 4413-4417.
68. Wen, C. Y.; Tersoff, J.; Reuter, M. C.; Stach, E. A.; Ross, F. M., Step-flow kinetics in nanowire growth. *Phys Rev Lett* **2010**, *105* (19), 195502.
69. Bansen, R.; Schmidtbauer, J.; Juda, U.; Markurt, T.; Teubner, T.; Heimbürger, R.; Boeck, T., Influence of surface roughness on Ge nanowire growth by MBE. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **2013**, *7* (10), 831-834.
70. Morber, J. R.; Ding, Y.; Haluska, M. S.; Li, Y.; Liu, J. P.; Wang, Z. L.; Snyder, R. L., PLD-Assisted VLS Growth of Aligned Ferrite Nanorods, Nanowires, and Nanobelts Synthesis, and Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (43), 21672-21679.
71. Nechache, R.; Nicklaus, M.; Diffalah, N.; Ruediger, A.; Rosei, F., Pulsed laser deposition growth of rutile TiO₂ nanowires on Silicon substrates. *Applied Surface Science* **2014**, *313*, 48-52.
72. Persson, A. I.; Fröberg, L. E.; Jeppesen, S.; Björk, M. T.; Samuelson, L., Surface diffusion effects on growth of nanowires by chemical beam epitaxy. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101* (3), 034313.
73. Jensen, L. E.; Björk, M. T.; Jeppesen, S.; Persson, A. I.; Ohlsson, B. J.; Samuelson, L., Role of Surface Diffusion in Chemical Beam Epitaxy of InAs Nanowires. *Nano Lett.* **2004**, *4* (10), 1961-1964.
74. Borgstrom, M. T.; Immink, G.; Ketelaars, B.; Algra, R.; Bakkers, E. P., Synergetic nanowire growth. *Nat Nanotechnol* **2007**, *2* (9), 541-4.
75. Ermez, S.; Jones, E. J.; Crawford, S. C.; Gradečak, S., Self-Seeded Growth of GaAs Nanowires by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition. *Crystal Growth & Design* **2015**, *15* (6), 2768-2774.
76. Wang, Y.; Schmidt, V.; Senz, S.; Gosele, U., Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nat Nanotechnol* **2006**, *1* (3), 186-9.
77. Jordi, A.; Billel, K.; Pere Roca i, C.; Joan Ramon, M.; Anna Fontcuberta i, M., Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism. *Nanotechnology* **2007**, *18* (30), 305606.
78. Sheehan, M.; Guo, Y.; Flynn, G.; Geaney, H.; Ryan, K. M., The selective synthesis of nickel germanide nanowires and nickel germanide seeded germanium nanowires within a solvent vapour growth system. *CrystEngComm* **2017**, *19* (15), 2072-2078.
79. Melanie, K.; Xudong, W.; Zhong Lin, W.; Robert, L. S., Solid Au nanoparticles as a catalyst for growing aligned ZnO nanowires: a new understanding of the vapour–liquid–solid process. *Nanotechnology* **2007**, *18* (36), 365304.
80. Barth, S.; Seifner, M. S.; Bernardi, J., Growth of monocrystalline In₂O₃ nanowires by a seed orientation dependent vapour–solid–solid mechanism. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (29).
81. Persson, A. I.; Larsson, M. W.; Stenstrom, S.; Ohlsson, B. J.; Samuelson, L.; Wallenberg, L. R., Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nat Mater* **2004**, *3* (10), 677-81.
82. Kodambaka, S.; Tersoff, J.; Reuter, M. C.; Ross, F. M., Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature. *Science* **2007**, *316* (5825), 729-732.
83. Heitsch, A. T.; Fanfair, D. D.; Tuan, H.-Y.; Korgel, B. A., Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (16), 5436-5437.

84. Seifner, M. S.; Biegger, F.; Lugstein, A.; Bernardi, J.; Barth, S., Microwave-Assisted Ge_{1-x}Sn_x Nanowire Synthesis: Precursor Species and Growth Regimes. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (17), 6125-6130.
85. Wang, J.; Chen, K.; Gong, M.; Xu, B.; Yang, Q., Solution-solid-solid mechanism: superionic conductors catalyze nanowire growth. *Nano Lett* **2013**, *13* (9), 3996-4000.
86. Holmes, J. D.; Johnston, K. P.; Doty, R. C.; Korgel, B. A., Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science* **2000**, *287* (5457), 1471-1473.
87. Tuan, H. Y.; Lee, D. C.; Hanrath, T.; Korgel, B. A., Germanium nanowire synthesis: An example of solid-phase seeded growth with nickel nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (23), 5705-5711.
88. Chambouleyron, I.; Fajardo, F.; Zanatta, A. R., Aluminum-induced crystallization of hydrogenated amorphous germanium thin films. *Applied Physics Letters* **2001**, *79* (20), 3233-3235.
89. Yu, L.; Alet, P. J.; Picardi, G.; Roca i Cabarrocas, P., An in-plane solid-liquid-solid growth mode for self-avoiding lateral silicon nanowires. *Phys Rev Lett* **2009**, *102* (12), 125501.
90. Ke, Y.; Weng, X. J.; Redwing, J. M.; Eichfeld, C. M.; Swisher, T. R.; Mohny, S. E.; Habib, Y. M., Fabrication and Electrical Properties of Si Nanowires Synthesized by Al Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Growth. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4494-4499.
91. Ohishi, Y.; Takarada, S.; Aikebaier, Y.; Muta, H.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S.; Miyazaki, Y.; Uchida, N.; Tada, T., Thermoelectric properties of gallium-doped p-type germanium. *Japanese Journal of Applied Physics* **2016**, *55* (5).
92. Guilloy, K.; Pauc, N.; Gentile, P.; Robin, E.; Calvo, V., Uniform phosphorus doping of untapered germanium nanowires. *Nanotechnology* **2016**, *27* (48), 485701.
93. Xu, C.; Gallagher, J. D.; Wallace, P. M.; Senaratne, C. L.; Sims, P.; Menéndez, J.; Kouvetakis, J., In situ low temperature As-doping of Ge films using As(SiH₃)₃ and As(GeH₃)₃: fundamental properties and device prototypes. *Semiconductor Science and Technology* **2015**, *30* (10).
94. Chizmeshya, A. V. G.; Ritter, C.; Tolle, J.; Cook, C.; Menendez, J.; Kouvetakis, J., Fundamental studies of P(GeH₃)₃, As(GeH₃)₃, and Sb(GeH₃)₃: Practical n-dopants for new group IV semiconductors. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (26), 6266-6277.
95. Perea, D. E.; Hemesath, E. R.; Schwalbach, E. J.; Lensch-Falk, J. L.; Voorhees, P. W.; Lauhon, L. J., Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *Nat Nanotechnol* **2009**, *4* (5), 315-9.
96. Bar-Sadan, M.; Barthel, J.; Shtrikman, H.; Houben, L., Direct imaging of single Au atoms within GaAs nanowires. *Nano Lett* **2012**, *12* (5), 2352-6.
97. Seifner, M. S.; Hernandez, S.; Bernardi, J.; Romano-Rodriguez, A.; Barth, S., Pushing the Composition Limit of Anisotropic Ge_{1-x}Sn_x Nanostructures and Determination of Their Thermal Stability. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (22), 9802-9813.
98. Long, B.; Alessio Verni, G.; O'Connell, J.; Shayesteh, M.; Gangnaik, A.; Georgiev, Y. M.; Carolan, P.; O'Connell, D.; Kuhn, K. J.; Clendenning, S. B.; Nagle, R.; Duffy, R.; Holmes, J. D., Doping top-down e-beam fabricated germanium nanowires using molecular monolayers. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2017**, *62*, 196-200.
99. Choy, K. L., Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* **2003**, *48* (2), 57-170.
100. Allen, J. E.; Hemesath, E. R.; Perea, D. E.; Lensch-Falk, J. L.; Li, Z. Y.; Yin, F.; Gass, M. H.; Wang, P.; Bleloch, A. L.; Palmer, R. E.; Lauhon, L. J., High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires. *Nat Nanotechnol* **2008**, *3* (3), 168-73.
101. Hemesath, E. R.; Schreiber, D. K.; Gulsoy, E. B.; Kisielowski, C. F.; Petford-Long, A. K.; Voorhees, P. W.; Lauhon, L. J., Catalyst incorporation at defects during nanowire growth. *Nano Lett* **2012**, *12* (1), 167-71.

102. Chen, W.; Yu, L.; Misra, S.; Fan, Z.; Pareige, P.; Patriarche, G.; Bouchoule, S.; Roca i Cabarrocas, P., Incorporation and redistribution of impurities into silicon nanowires during metal-particle-assisted growth. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4134.
103. Xu, C.; Senaratne, C. L.; Sims, P.; Kouvetakis, J.; Menendez, J., Ultralow Resistivity Ge:Sb heterostructures on Si Using Hydride Epitaxy of Deuterated Stibine and Trigermane. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (36), 23810-9.
104. Mailoa, J. P.; Akey, A. J.; Simmons, C. B.; Hutchinson, D.; Mathews, J.; Sullivan, J. T.; Recht, D.; Winkler, M. T.; Williams, J. S.; Warrender, J. M.; Persans, P. D.; Aziz, M. J.; Buonassisi, T., Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon. *Nat Commun* **2014**, *5*, 3011.
105. Prucnal, S.; Liu, F.; Voelskow, M.; Vines, L.; Rebohle, L.; Lang, D.; Berencen, Y.; Andric, S.; Boettger, R.; Helm, M.; Zhou, S.; Skorupa, W., Ultra-doped n-type germanium thin films for sensing in the mid-infrared. *Sci Rep* **2016**, *6*, 27643.
106. Seifner, M. S.; Sistani, M.; Porrati, F.; Di Prima, G.; Pertl, P.; Huth, M.; Lugstein, A.; Barth, S., Direct Synthesis of Hyperdoped Germanium Nanowires. *ACS Nano* **2018**, *12* (2), 1236-1241.
107. Wirths, S.; Geiger, R.; von den Driesch, N.; Mussler, G.; Stoica, T.; Mantl, S.; Ikonc, Z.; Luysberg, M.; Chiussi, S.; Hartmann, J. M.; Sigg, H.; Faist, J.; Buca, D.; Grützmacher, D., Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si. *Nature Photonics* **2015**, *9* (2), 88-92.
108. Fahrenkrug, E.; Biehl, J.; Maldonado, S., Electrochemical Liquid-Liquid-Solid Crystal Growth of Germanium Microwires on Hard and Soft Conductive Substrates at Low Temperature in Aqueous Solution. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (9), 3389-3396.
109. Ma, J.; Wei, S.-H., Electron-limiting defect complex in hyperdoped GaAs: TheDDXcenter. *Physical Review B* **2013**, *87* (11).
110. Pertl, P.; Seifner, M. S.; Herzig, C.; Limbeck, A.; Sistani, M.; Lugstein, A.; Barth, S., Solution-based low-temperature synthesis of germanium nanorods and nanowires. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2018**.
111. Richard, S.; Aniel, F.; Fishman, G., Energy-band structure of Ge, Si, and GaAs: A thirty-bandk-pmethod. *Physical Review B* **2004**, *70* (23).
112. Samà, J.; Seifner, M. S.; Domènech-Gil, G.; Santander, J.; Calaza, C.; Moreno, M.; Gràcia, I.; Barth, S.; Romano-Rodríguez, A., Low temperature humidity sensor based on Ge nanowires selectively grown on suspended microhotplates. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *243*, 669-677.
113. Collins, G.; Fleming, P.; Barth, S.; O'Dwyer, C.; Boland, J. J.; Morris, M. A.; Holmes, J. D., Alkane and Alkanethiol Passivation of Halogenated Ge Nanowires. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (23), 6370-6377.
114. Meshgi, M. A.; Biswas, S.; McNulty, D.; O'Dwyer, C.; Verni, G. A.; O'Connell, J.; Davitt, F.; Letofsky-Papst, I.; Poelt, P.; Holmes, J. D.; Marschner, C., Rapid, Low-Temperature Synthesis of Germanium Nanowires from Oligosilylgermane Precursors. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (10), 4351-4360.
115. Barth, S.; Seifner, M. S.; Bernardi, J., Microwave-assisted solution-liquid-solid growth of Ge_{1-x}Sn_x nanowires with high tin content. *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51* (61), 12282-5.
116. Lu, X.; Fanfair, D. D.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A., High Yield Solution-Liquid-Solid Synthesis of Germanium Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (45), 15718-15719.
117. Seifner, M. S.; Pertl, P.; Bernardi, J.; Biswas, S.; Holmes, J. D.; Barth, S., Lead-supported germanium nanowire growth. *Materials Letters* **2016**, *173*, 248-251.
118. Flynn, G.; Palaniappan, K.; Sheehan, M.; Kennedy, T.; Ryan, K. M., Solution synthesis of lead seeded germanium nanowires and branched nanowire networks and their application as Li-ion battery anodes. *Nanotechnology* **2017**, *28* (25), 255603.
119. Chockla, A. M.; Korgel, B. A., Seeded germanium nanowire synthesis in solution. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (7), 996-1001.

120. Chockla, A. M.; Harris, J. T.; Korgel, B. A., Colloidal Synthesis of Germanium Nanorods. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (7), 1964-1970.
121. Tabatabaei, K.; Lu, H.; Nolan, B. M.; Cen, X.; McCold, C. E.; Zhang, X.; Brutchey, R. L.; van Benthem, K.; Hihath, J.; Kauzlarich, S. M., Bismuth Doping of Germanium Nanocrystals through Colloidal Chemistry. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (17), 7353-7363.
122. Heath, J. R.; LeGoues, F. K., A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantum wires. *Chemical Physics Letters* **1993**, *208* (3), 263-268.
123. Hanrath, T.; Korgel, B. A., Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (7), 1424-1429.
124. Lu, X.; Harris, J. T.; Villarreal, J. E.; Chockla, A. M.; Korgel, B. A., Enhanced Nickel-Seeded Synthesis of Germanium Nanowires. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (10), 2172-2177.
125. Barth, S.; Boland, J. J.; Holmes, J. D., Defect transfer from nanoparticles to nanowires. *Nano Lett* **2011**, *11* (4), 1550-5.
126. Lotty, O.; Hobbs, R.; O'Regan, C.; Hlina, J.; Marschner, C.; O'Dwyer, C.; Petkov, N.; Holmes, J. D., Self-Seeded Growth of Germanium Nanowires: Coalescence and Ostwald Ripening. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (2), 215-222.
127. Hobbs, R. G.; Barth, S.; Petkov, N.; Zirngast, M.; Marschner, C.; Morris, M. A.; Holmes, J. D., Seedless Growth of Sub-10 nm Germanium Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (39), 13742-13749.
128. Fahrenkrug, E.; Maldonado, S., Electrochemical liquid-liquid-solid (ec-LLS) crystal growth: a low-temperature strategy for covalent semiconductor crystal growth. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (7), 1881-90.
129. Fahrenkrug, E.; Gu, J.; Jeon, S.; Veneman, P. A.; Goldman, R. S.; Maldonado, S., Room-temperature epitaxial electrodeposition of single-crystalline germanium nanowires at the wafer scale from an aqueous solution. *Nano Lett* **2014**, *14* (2), 847-52.
130. DeMuth, J.; Ma, L.; Lancaster, M.; Acharya, S.; Cheek, Q.; Maldonado, S., Eutectic-Bismuth Indium as a Growth Solvent for the Electrochemical Liquid-Liquid-Solid Deposition of Germanium Microwires and Coiled Nanowires. *Crystal Growth & Design* **2017**, *18* (2), 677-685.
131. Al-Salman, R.; Mallet, J.; Molinari, M.; Fricoteaux, P.; Martineau, F.; Troyon, M.; Zein El Abedin, S.; Endres, F., Template assisted electrodeposition of germanium and silicon nanowires in an ionic liquid. *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10* (41), 6233-7.
132. Willert, A.; El Abedin, S. Z.; Endres, F., Synthesis of Silicon and Germanium Nanowire Assemblies by Template-Assisted Electrodeposition from an Ionic Liquid. *Australian Journal of Chemistry* **2014**, *67* (6).
133. Chi, C.; Hao, J.; Liu, X.; Ma, X.; Yang, Y.; Liu, X.; Endres, F.; Zhao, J.; Li, Y., UV-assisted, template-free electrodeposition of germanium nanowire cluster arrays from an ionic liquid for anodes in lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (24), 15210-15215.
134. Omi, H.; Ogino, T., Self-assembled Ge nanowires grown on Si(111). *Applied Physics Letters* **1997**, *71* (15), 2163-2165.
135. Zhang, J. J.; Rastelli, A.; Schmidt, O. G.; Scopece, D.; Miglio, L.; Montalenti, F., Self-organized evolution of Ge/Si(001) into intersecting bundles of horizontal nanowires during annealing. *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (8).
136. Han, W.-Q.; Wu, L.; Zhu, Y.; Strongin, M., In-situ Formation of Ultrathin Ge Nanobelts Bonded with Nanotubes. *Nano Lett.* **2005**, *5* (7), 1419-1422.
137. Wu, Y.; Yang, P., Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (13), 3165-3166.
138. Dunwei, W.; Hongjie, D., Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal Germanium Nanowires by Chemical Vapor Deposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (24), 4783-4786.

139. Dailey, J. W.; Taraci, J.; Clement, T.; Smith, D. J.; Drucker, J.; Picraux, S. T., Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon. *Journal of Applied Physics* **2004**, *96* (12), 7556-7567.
140. O'Regan, C.; Biswas, S.; Barth, S.; Morris, M. A.; Petkov, N.; Holmes, J. D., Size-controlled growth of germanium nanowires from ternary eutectic alloy catalysts. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (23), 4597-4605.
141. Wu, Y.; Yang, P., Germanium Nanowire Growth via Simple Vapor Transport. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (3), 605-607.
142. Yarema, M.; Worle, M.; Rossell, M. D.; Erni, R.; Caputo, R.; Protesescu, L.; Kravchyk, K. V.; Dirin, D. N.; Lienau, K.; von Rohr, F.; Schilling, A.; Nachttegaal, M.; Kovalenko, M. V., Monodisperse colloidal gallium nanoparticles: synthesis, low temperature crystallization, surface plasmon resonance and Li-ion storage. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (35), 12422-30.
143. Dyagileva, L. M.; Mar'in, V. P.; Tsyganova, E. I.; Razuvaev, G. A., Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *175* (1), 63-72.
144. Bhattacharjee, A.; Roj, A.; Roy, D.; Roy, M., Thermal Decomposition Study of Ferrocene [(C₅H₅)₂Fe]. *Journal of Experimental Physics* **2014**, *2014*, 1-8.
145. Wang, F.; Richards, V. N.; Shields, S. P.; Buhro, W. E., Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chemistry of Materials* **2013**, *26* (1), 5-21.
146. Olesinski, R. W.; Abbaschian, G. J., The Ga-Ge (Gallium-Germanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1985**, *6* (3), 258-262.
147. Schmidt, V.; Senz, S.; Gösele, U., Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Lett.* **2005**, *5* (5), 931-935.
148. Alexander, H.; Eppenstein, H.; Gottschalk, H.; Wendler, S., Tem Of Dislocations Under High Stress In Germanium And Doped Silicon. *Journal of Microscopy* **1980**, *118* (1), 13-21.
149. Jutzi, P.; Schebaum, L. O., A novel synthetic route to pentaalkylcyclopentadienylgallium(I) compounds. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *654* (1), 176-179.