



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN



DIPLOMARBEIT

Synthese und Charakterisierung von verdrahteten Germanium Quantenpunkten

ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)

unter der Leitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein

am
Institut für Festkörperelektronik
der Technischen Universität Wien

von
David Martin Graf, BSc
Matrikelnummer: 1125584
Dorfstraße 29
2191 Atzelsdorf
Österreich

Wien, Oktober 2018

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit gemäß dem Code of Conduct, insbesondere ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Wien, Oktober 2018

.....

David Graf

Kurzfassung

Die fortschreitende Miniaturisierung der Mikroelektronik in Richtung Nanobereich hat in den vergangenen Jahren eine Vielzahl neuer Forschungsgebiete in der Quantenelektronik eröffnet. Nanostrukturen erlauben die Einführung neuer Funktionalitäten, welche die Entwicklung neuartiger Quantenbauelemente ermöglichen. Darüber hinaus können elektrische, optische und magnetische Eigenschaften durch gezieltes Engineering um einige Größenordnungen verbessert werden.

Quantenpunkte zählen zu den bedeutendsten Nanostrukturen, da deren potentielle Anwendungen in den Bereichen Quantencomputer, Quantenkommunikation, Laser und Photovoltaik zu finden sind. Es gibt bereits eine Vielzahl an Herstellungsmethoden für Quantenpunkte, jedoch stellt die elektrische Kontaktierung solcher Strukturen nach wie vor eine Herausforderung dar. Eine Möglichkeit zur Herstellung verdrahteter Quantenpunkte besteht in einer Materialsubstitution ausgehend von Halbleiter-Nanodrähten mit Metall-Kontakten. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde diese Synthesemethode zur Herstellung von Nanodrähten bestehend aus ultrakurzen Segmenten aus Germanium (Ge) eingebettet zwischen einkristallinem Aluminium (Al) untersucht.

Um diese verdrahteten Germanium-Quantenpunkte herzustellen, wurden zunächst Germanium-Nanodrähte mit Aluminium kontaktiert. Anschließend wurden daraus mittels eines thermisch-aktivierten Austauschprozesses axiale Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen synthetisiert. Bei dieser thermischen Prozessierung werden alle Strukturen gleichzeitig behandelt. Aufgrund statistischer Unsicherheiten bei der Substitution weisen die hergestellten Strukturen eine große Variation der Germaniumsegmentlänge auf. Folglich ist nur eine geringe Ausbeute an Heterostrukturen mit ultrakurzen Ge-Segmenten erreichbar. Daher war das Ziel dieser Diplomarbeit alternative Methoden zur separaten Erwärmung der Strukturen zu untersuchen, um die Ge-Quantenpunkte zielgerichtet erzeugen zu können.

Als erstes wurden die Effekte bei Joulescher Erwärmung von Nanodrähten aufgrund eingepprägter Ströme erforscht. Zur Überwachung des Prozessfortschrittes wurden die Versuche im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die zweite untersuchte alternative Methode bestand in der Erwärmung mittels Laserlicht. Hier erfolgte die Beobachtung mittels Raman-Spektroskopie.

Die Ergebnisse bei der Jouleschen Eigenerwärmung zeigen, dass die Verkürzung der Ge-Segmente bei Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit langen Ge-Segmenten nur begrenzt möglich ist, bei jenen Strukturen mit kurzen Ge-Segmenten hingegen kann die Joulesche Eigenerwärmung zu einer vollständigen Substitution führen. Die Methode zur Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mittels Laser scheint zur Synthese verdrahteter Ge-Quantenpunkte geeignet zu sein.

Abstract

In recent years new fields of research in quantum electronics have been arisen, because of the continuous miniaturization of electronics towards nanoscale. Nanostructures allow to introduce new functionalities which enables the development of novel quantum devices. Furthermore, scientists can engineer the material properties of nanostructures over orders of magnitude, e.g. electrical, optical or magnetic properties.

Quantum dots are a very important kind of nanostructures, because of there need for quantum computation, quantum cryptography, logic gates, lasers and solar cells. Now, there are many methods of synthesis available, but it is still a challenge to connect them electrically. One possibility for fabrication of wired quantum dots is a material substitution reaction at a semiconductor nanowire with metallic contacts. Within the scope of this diploma thesis this method of synthesis was studied in order to form nanowires consisting of ultrashort germanium (Ge) segments embedded between monocrystalline aluminium (Al).

In order to fabricate these wired germanium quantum dots, germanium nanowires were connected by aluminium contact pads first. Then axial Al-Ge-Al nanowire heterostructures were realized by a thermally activated substitution reaction. During this thermal treatment all structures are heated simultaneously. Because of statistical uncertainties of the substitution reaction the variation in germanium segment lengths is huge. As a result, the yield of nanowire heterostructures with ultrashort germanium segments is very low. The aim of this diploma thesis was to research on alternative methods of heating up the structures separately in order to fabricate quantum dots with target-oriented size.

First, Joule heating effects on nanowires due to impressed currents were investigated. In order to monitor the progress of the process the experiments were executed in a scanning electron microscope. The second alternative method under investigation was heating the nanowires with laser light. Here the observation takes place with Raman spectroscopy.

The results of Joule heating of Al-Ge-Al nanowire heterostructures shows that the reduction of the segment length is limited at long segments and could lead to a complete substitution at short segments. The method of heating Al-Ge-Al nanowire heterostructures with laser light seems to be an appropriate method of synthesis for wired germanium quantum dots.

Danksagung

Vor allem möchte ich mich bei meinem Betreuer Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alois Lugstein bedanken, der mich herzlich in sein Team aufnahm und mir bei meiner Diplomarbeit jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Sein unermüdliches Engagement und sein Enthusiasmus für die Forschung am Gebiet der Nanodrähte motivierten und inspirierten mich für die bevorstehenden Aufgaben.

Besonders möchte ich O.Univ.Prof.Dr.phil. Emmerich Bertagnolli danken, dass ich die Forschung im Rahmen meiner Diplomarbeit am Institut für Festkörperelektronik betreiben durfte.

Mein Dank geht auch an Univ.Prof. Dr.rer.nat. Gottfried Strasser für die Erlaubnis, dass ich meine Diplomarbeit in den Räumlichkeiten des Zentrum für Mikro- und Nanostrukturen durchführen durfte. In diesem Sinne möchte ich auch all jenen einen Dank aussprechen, die den Betrieb für den Reinraum und die Labors am Laufen halten.

Masiar Sistani, der den ballistischen Transport in Germanium bei Raumtemperatur nachgewiesen hat, als meinen Lehrmeister nennen zu dürfen, empfinde ich als besondere Ehre. Dank seiner Einschulung konnte ich mir jene präzise Arbeitsweise aneignen, die notwendig ist um solch filigrane Strukturen herstellen zu können. Den gemeinsamen Diskurs zur ständigen Evaluierung und Verbesserung der Prozessabläufe werde ich vermissen!

Bei Philipp Staudinger möchte ich mich über die Einführung in die optischen Messtechnik, sowie seine Tipps zur Handhabung der Nanodrähte bedanken.

Weiters möchte ich mich bei Sebastian Glassner für seine Unterstützung, sowie seinen Rat bedanken.

Bei Viktoria Ritter möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und ihre motivierenden Worte bedanken.

Nochmals herzlichen Dank an all meine Kollegen und Kolleginnen für die Unterstützung und tolle Zusammenarbeit!

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren Unterstützung dieses Studium undenkbar gewesen wäre. Besonderer Dank gebührt meinem Bruder, sowie allen Lektoren und Lektorinnen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	II
Abstract	III
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	2
1.2 Ziel der Arbeit	3
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Materialien	6
2.1.1 Germanium	6
2.1.2 Aluminium	7
2.2 Das Materialsystem Aluminium-Germanium	8
2.2.1 Elektronische Eigenschaften	8
2.2.2 Aluminium-Germanium Legierung	9
2.2.3 Diffusion im Materialsystem Aluminium-Germanium	9
2.3 Nanostrukturen	11
2.3.1 Einführung	11
2.3.2 Germanium-Nanodrähte	12
2.3.3 Diffusion in Ge-Nanodrähten mit Al-Kontakten	13
2.4 Methoden zur lokalen Erwärmung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen	15
2.4.1 Joulesche Eigenerwärmung	15
2.4.2 Lokales Heizen mit einem Laser	17
2.5 Methoden zur in situ Kontrolle der Al-Ge Austauschreaktion	19
2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie	19
2.5.2 Raman-Spektroskopie	21
3 Experimentelle Durchführung	25
3.1 Herstellung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen	26
3.2 Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente	31
3.2.1 RTA Prozessierung	31
3.2.2 In situ Beobachtung von Diffusionsprozessen aufgrund Joulescher Eigenerwärmung im Rasterelektronenmikroskop	32
3.2.3 In situ Beobachtung der lokalen Erwärmung durch den Laser mittels Raman-Spektroskopie	36

4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	RTA Prozessierung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen	44
4.1.1	Bestimmung der Prozessparameter	45
4.1.2	Herausforderungen	47
4.2	Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen .	48
4.2.1	Simulation des Temperaturprofils	48
4.2.2	Beobachtungen im Rasterelektronenmikroskop	50
4.2.3	EDX-Analyse	54
4.2.4	Elektrische Charakterisierung	58
4.2.5	Auswertung und Analyse der elektrischen Messwerte	61
4.2.6	Herausforderungen	64
4.3	Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen durch Heizen mittels Laser	66
4.3.1	Charakterisierung der Al-Ge-Al Nanodrähte mittels Raman- Spektroskopie	66
4.3.2	Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop und Beobachtun- gen mittels Raman-Spektroskopie	70
4.3.3	Diskussion	75
4.3.4	Herausforderungen	75
4.4	Vergleich der Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	81
	Abkürzungen	83
	Abbildungsverzeichnis	86
	Tabellenverzeichnis	87
	Literaturverzeichnis	94

1 Einleitung

Im Jahre 1947 gelang es J. Bardeen und J. Brattain unter der von W. Shockley geführten Forschungsgruppe in den Bell Laboratories den ersten Transistor, einen sogenannten Germanium-Punktkontakt-Transistor, herzustellen [1]. Bald darauf konnte der erste siliziumbasierte Transistor realisiert werden, welcher den Siegeszug der Siliziumtechnologie in der Mikroelektronik einleitete. Da Silizium mit 25,8 % Massenanteil das zweithäufigste Element in der Erdkruste ist und im Gegensatz zu Germanium, ein für die Mikroelektronik so wichtiges, stabiles, nicht-hygroskopisches Oxid aufweist, zählt es heute zum vorherrschenden Halbleitermaterial für elektronische Anwendungen [2]. Diesen wirtschaftlichen und herstellungstechnischen Vorteilen von Silizium steht der Nachteil geringerer Ladungsträgerbeweglichkeiten, verglichen mit Germanium, gegenüber. Mittlerweile gelingt es Dielektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante, sogenannte high-k Materialien, abzuscheiden. Für Germanium, welches kein stabiles natives Oxid besitzt, können diese high-k Materialien eine Art Passivierung bereitstellen, wodurch Germanium wieder als potentieller Kandidat für zukünftige Elektronik attraktiv erscheint [3].

Ein wesentliches Ziel, welches in der Mikroelektronik verfolgt wird, ist die Entwicklung von immer schnelleren Transistoren. Dieses Ziel wird entweder durch die Reduktion der *Gatelänge* oder durch die Erhöhung der *Ladungsträgerbeweglichkeit* erreicht [4]. Das Mooresche Gesetz sagt eine Verdopplung der Integrationsdichte für alle 2 Jahre vorher [5]. Damit verbunden wird die *Gatelänge* mit jeder neuen Transistorgeneration verringert. Dies führt letztendlich zu einer extremen Miniaturisierung der Mikroelektronik. Aufgrund dieser fortschreitenden Miniaturisierung erfolgte in den letzten Jahren ein Wandel in der Bauelementarchitektur. Anfangs basierte diese auf der Planartechnologie, welche durch einen schichtweisen Aufbau gekennzeichnet war [6]. Auf Feldeffekttransistoren (FET) mit planaren Bulk Metall-Oxid-Halbleiter (MOS) Strukturen folgten Doppelgate MOSFETs, bei denen der Kanal zwischen zwei Elektroden eingebettet war. Später wurden Multi Gate Anordnungen entwickelt, bei welchen das Gate die Form des griechischen Buchstaben Omega annimmt bzw. der Kanal wie eine Rückenflosse eines Haifischa umschlossen wird (FinFET). Der Trend geht also in Richtung Gate All Around (GAA). Der zu steuernde Kanal wird dabei vollständig von der Steuerelektrode umschlossen, um so die bestmögliche Feldkonfiguration zu erzeugen, welche für die Hochgeschwindigkeitselektronik essentiell ist. Dies bedeutet aber einen drastischen Anstieg der Komplexität der Bauelementarchitektur von zunächst ebenen

1 Einleitung

Schichten bis hin zum dreidimensionalen Aufbau, welcher die Verwendung von sogenannten Nanodrähten nahelegt [7, 8].

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Schaltgeschwindigkeit würde in der Verwendung von Germanium bestehen, da die *Ladungsträgerbeweglichkeiten* in Germanium sowohl für Elektronen als auch für Löcher sehr hoch ist.

Letztendlich finden sich Nanodrähte, sowie auch Germanium und high-k Materialien (z.B.: Aluminiumoxid Al_2O_3) in der ITRS Roadmap [4], welche einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen in der Halbleitertechnologie verschafft, wieder. Laut ITRS Roadmap ist mit der heutigen Standard CMOS (complementary MOS) Technologie die minimale Bauteilgröße durch unverhältnismäßig große Leckströme (off-leakage currents) bis 2030 erreicht. Um die bisherige Leistungssteigerung weiter fortsetzen zu können, empfiehlt die ITRS in ihrer Roadmap etwa die Verwendung von Nanodraht Feldeffekttransistoren [7].

1.1 Motivation

Die Fabrikation von hochintegrierten Schaltkreisen ist stark an den kontinuierlichen Fortschritt der Lithographie gebunden. Die Lithographie ist eine jener Technologien, die diese rasante Miniaturisierung der Elektronik erst ermöglicht hat. Da die minimale Strukturgröße aufgrund von Beugungseffekten von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängt, erfordert die Herstellung immer kleinerer Strukturen Lichtquellen mit extrem kurzen Wellenlängen. Dies führt zu immer komplexer werdenden Optiken und Masken, wodurch die Technologie für eine zunehmende Miniaturisierung sehr kostenintensiv wird [9]. Alternative Methoden zur Herstellung kleinster Strukturen ohne die Verwendung von Masken gibt es etwa in Form von sogenannten selbstjustierenden Prozessen. So würde sich etwa die Herstellung von Heterostrukturen durch Materialsubstitution als eine Methode zur kostengünstigen Synthese von Strukturen, die kleiner als die Auflösungsgrenze des Lichts sind, anbieten [10]. Beispielsweise kann ausgehend von Halbleiter-Nanodrähten mit Metall-Kontakten durch Diffusion, unter der Voraussetzung konträrer Diffusionseigenschaften, eine Materialsubstitution erzielt werden, sodass daraus verdrahtete Quantenpunkte synthetisierbar wären. Die Forschung an Bauelementen mit neuen Funktionalitäten ebnet den Weg in Richtung zukünftiger Quantenelektronik. Elektronische Anwendungen für Quantenpunkte finden sich in Lasern [11], optischen Verstärkern [12], Solarzellen [13, 14], Logikgattern [15], Quantencomputern [16] und der Quantenkommunikation [17, 18]. Auf der einen Seite gibt es bereits eine Vielzahl an Herstellungsmethoden für Quantenpunkte, wie z.B.: Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) [19], metallorganisch-chemische Gasphasenabscheidung (metal-organic chemical vapour deposition, MOCVD) oder Nanoprägelithographie (nanoimprint lithography, NIL) [20], auf der anderen Seite birgt die elektrische Kontaktierung solcher Strukturen Schwierigkeiten. Aufgrund des re-

lativ großen Bohrschen Radius der Exzitonen in Germanium eignet sich dieses besonders gut für quantenelektronische Anwendungen. Daher basieren einige neuartige quantenelektronische Bauelemente, wie z.B.: ein ballistischer Transistor [21] oder ein ballistischer Photodetektor [22], auf Germanium-Nanodrähten. Bisherige Arbeiten an Germanium-Nanodrähten mit Aluminium-Kontakten haben gezeigt, dass es durch einen thermisch-aktivierten Austauschprozess möglich ist, verdrahtete Quantenpunkte herzustellen [23, 24, 25, 26, 27].

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die gezielte Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente (verdrahtete Germanium Quantenpunkte) aus Aluminium-Germanium-Aluminium (Al-Ge-Al) Nanodraht-Heterostrukturen zu untersuchen. Neben dem Standardprozess, der schnellen thermischen Prozessierung (Rapid Thermal Annealing, RTA), wurden zum einen das Verfahren der Jouleschen Eigenerwärmung, also der Erwärmung aufgrund eines Stromes durch den Nanodraht, und zum anderen die Erwärmung mittels Laser studiert. Die beiden alternativen Methoden ermöglichen eine in situ Beobachtung, welche bei der Jouleschen Erwärmung im Rasterelektronenmikroskop (REM) stattfand und bei der Erwärmung mittels Laser durch die Raman-Spektroskopie erfolgte.

Bei der Beobachtung der Jouleschen Eigenerwärmung im REM sollten Längenänderungen der Germaniumsegmente aufgrund von Diffusionsvorgängen ermittelt und das Verhalten der Nanodrähte unter Belastung durch hohe Stromdichten dokumentiert werden. Dazu wurden Videos und Bildaufnahmen im REM aufgezeichnet, sowie, zur näheren Bestimmung, im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgenommen. Neben den Diffusionsvorgängen wurde auch das elektrische Verhalten der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen untersucht.

Die Detektion der Raman Streuungen, welche infolge der Bestrahlung des Germaniums in den Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen durch Laserlicht entstehen, diente der in situ Beobachtung des Aufheizprozesses bei der Erwärmung mittels Laser. Durch eine anschließende Kontrolle im REM sollten Veränderung an der Heterostruktur sichtbar gemacht werden.

Schlussendlich können die Ergebnisse dieser Arbeit dem besseren Verständnis von Diffusions- und Elektromigrationsprozessen, sowie der Analyse des Defektverhaltens in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen dienen. Weiters geben diese Ergebnisse einen Einblick unter welchen elektrischen bzw. optischen Bedingungen sich die Heterostruktur der Nanodrähte verändert.

2 Theoretische Grundlagen

Zu Beginn dieses Kapitels werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Materialien, sowie von Nanostrukturen erläutert. Die bei dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Nanodrähte bestehen aus einkristallinem Germanium (Ge). Für die Kontakte wird Aluminium (Al) verwendet. Zur Synthese axialer Al-Ge-Al Heterostrukturen in den Nanodrähten findet eine Substitution von Germanium durch Aluminium mittels Diffusion statt. Auf die Diffusionseigenschaften wird im Kapitel Materialsystem Aluminium-Germanium näher eingegangen. Auf diesen Grundlagen aufbauend werden anschließend die bei dieser Arbeit zum Einsatz kommenden alternativen Methoden zur Synthese der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen vorgestellt. Gegen Ende dieses Kapitels werden die zur in situ Beobachtung verwendeten Methoden erörtert. Dabei soll in dem Unterkapitel Rasterelektronenmikroskopie ein Einblick in die Funktionsweise des verwendeten REM gegeben werden, da die Joulesche Eigenerwärmung auf diese Weise in situ kontrolliert wurde. Der letzte Teilabschnitt widmet sich der Raman-Spektroskopie, welche zur in situ Prozesskontrolle der Erwärmung durch den Laser zum Einsatz kam.

2.1 Materialien

2.1.1 Germanium

Germanium befindet sich in der vierten Hauptgruppe im Periodensystem und kristallisiert im Diamantgitter (Abb. 2.1a) mit einer Gitterkonstante von 0,566 nm [28]. Die Diamantgitterstruktur setzt sich aus zwei ineinander verschachtelten kubisch-flächenzentrierten Elementarzellen zusammen, wobei eine davon um ein Viertel der Raumdiagonale verschoben ist. Durch die kovalente Bindung der Germaniumatome mit ihren jeweils vier nächsten Nachbarn ergibt sich eine tetraedrische Struktur [28]. Germanium ist ein indirekter Halbleiter, welcher bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 0,66 eV im L-Punkt aufweist. Der Bandabstand im Γ -Punkt beträgt 0,8 eV, siehe Abb. 2.1b. Es besitzt mit etwa $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine der höchsten Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeiten der technisch relevanten Gruppe-4-Halbleitern [29].

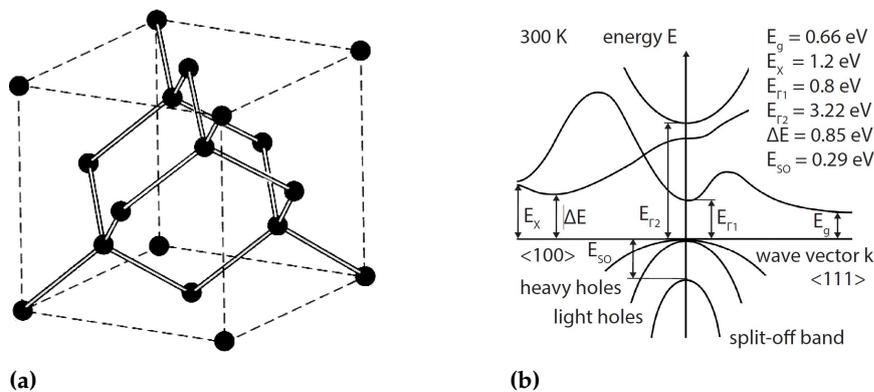


Abbildung 2.1: (a) Diamantgitter von Germanium. Die tetraedrische Struktur ist mit dicken Strichen hervorgehoben. Bildquelle: [30]. (b) Banddiagramm von Germanium bei Raumtemperatur. Germanium ist ein indirekter Halbleiter mit einem Bandabstand von 0,66 eV im L-Punkt. Der Bandabstand im Γ -Punkt ist um 0,14 eV größer. Bildquelle: [31]

Die Wärmeleitfähigkeit beträgt $58,6 \text{ W}/(\text{m}^\circ\text{C})$ bei Raumtemperatur, der Schmelzpunkt von Germanium liegt bei $937,3^\circ\text{C}$ [29]. Die Energie optischer Phononen im Γ -Punkt ist bei Raumtemperatur dreifach entartet bei 37 meV (301 cm^{-1}) angesiedelt, siehe Phonondispersionsdiagramm in Abb. 2.2. Weiters weist Germanium eine Durchbruchfeldstärke von $12,5 \text{ MV}/\text{m}$ auf [32]. Die für diese Arbeit wesentlichen kristallographischen, elektronischen, optischen und thermischen Eigenschaften des Germaniums sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Alle diese Werte beziehen sich auf Germanium in makroskopischer Form. Durch Nanostrukturierung verändern sich diese Materialparameter teilweise, denn bedingt durch das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis kleinerer Strukturen, bestimmt zunehmend die Oberfläche deren Eigenschaften. Ein Maß in Bezug auf die elektrischen und optischen Eigenschaften ist der Bohrsche Radius der Exzitonen a_B , welcher bei Germanium $24,3 \text{ nm}$ misst [33, 34].

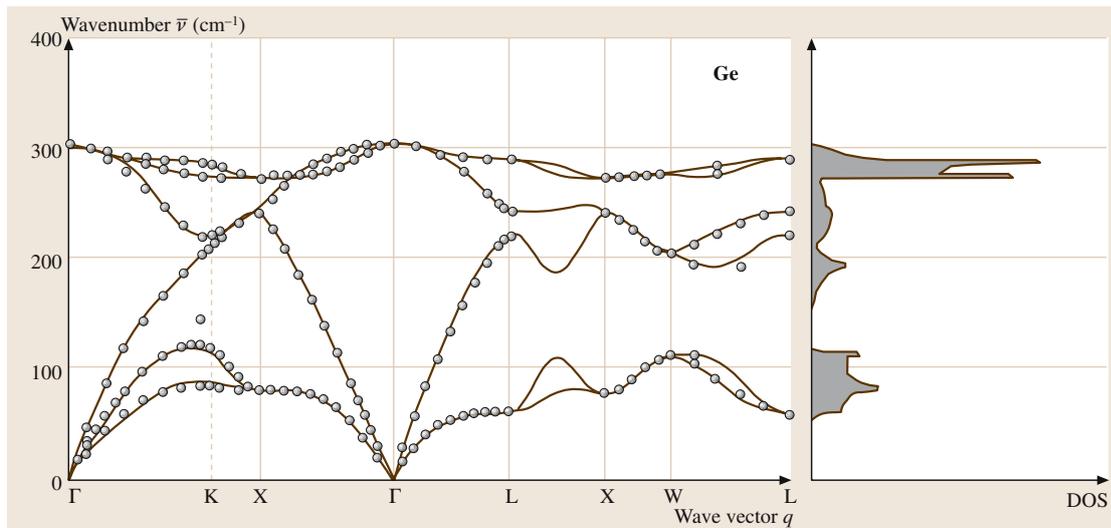


Abbildung 2.2: Phononendispersionsdiagramm von Germanium. Bildquelle: [29]

Kristallsystem	kubisch-flächenzentriert (fcc)
Kristallgittertyp / Strukturtyp	Diamant
Gitterkonstante	$a = 0,566 \text{ nm}$
Bandabstand bei Raumtemperatur	$E_L = 0,664 \text{ eV}$ $E_\Gamma = 0,805 \text{ eV}$
Bandstruktur	indirekter Halbleiter
Phononenenergien im Γ -Punkt bei Raumtemperatur	LTO = $300,9 \text{ cm}^{-1} = 37,3 \text{ meV}$ 3-fach entartet
Schmelzpunkt	$T_m = 937,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur	$\lambda = 58,6 \text{ W}/(\text{m}^\circ\text{C})$

Tabelle 2.1: Liste ausgewählter Materialparameter von Germanium (alpha-Ge) [29]

2.1.2 Aluminium

Aluminium ist ein Leichtmetall, welches in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems zu finden ist. Es ist das häufigst vorkommende Metall (7,57 Masseprozent der Erdrinde), jedoch ist die Gewinnung, vom Bauxit bis zum Aluminiumbarren, sehr energieaufwendig. Als unedles Metall reagiert es mit Sauerstoff und bildet dabei eine unlösliche Oxidschicht, die einer weiterführenden Korrosion entgegenwirkt [28]. In kristalliner Form besitzt es eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit einer Gitterkonstante von 0,405 nm (Abb. 2.3). Aufgrund der geringen spezifischen Dichte ($2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$) bei relativ hoher mechanischer Festigkeit und hoher elektrischer Leitfähigkeit findet es häufig Verwendung in Bereichen der Metallverarbeitung, sowie der Elektrotechnik. Aluminium besitzt einen spezifischen Widerstand von ca. $25 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}$, der Schmelzpunkt

2 Theoretische Grundlagen

liegt bei 660 °C [28, 29].

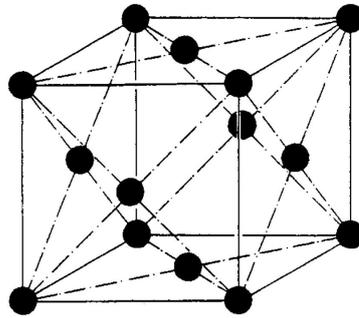


Abbildung 2.3: Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur von Aluminium. Bildquelle: [28]

Kristallsystem	kubisch-flächenzentriert (fcc)
Kristallgittertyp / Strukturtyp	Kupfer
Gitterkonstante	$a = 0,405 \text{ nm}$
spezifischer Widerstand	$\rho = 25 \text{ n}\Omega\text{m}$
Schmelzpunkt	$T_m = 660,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur	$\lambda = 237 \text{ W}/(\text{m}^\circ\text{C})$

Tabelle 2.2: Liste ausgewählter Materialparameter von Aluminium (alpha-Al) [29]

2.2 Das Materialsystem Aluminium-Germanium

2.2.1 Elektronische Eigenschaften

Eine Aluminiumdotierung verursacht im Gegensatz zu Gold (Au) oder Kupfer keine hochaktiven tiefen Störstellen im Germanium und bietet somit keine Rekombinationszentren für Ladungsträger an (Abb. 2.4). Für den Einsatz als Kontaktmaterial in der Mikroelektronik ist dies von entscheidender Bedeutung. Die Höhe der Schottkybarriere beim p-Halbleiter-Metall-Übergang beträgt 361 meV [23].

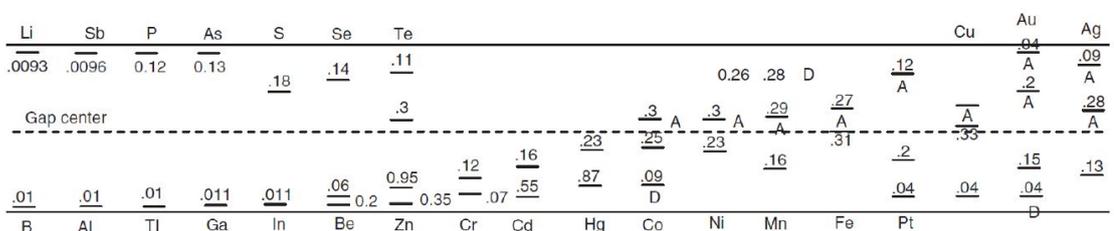


Abbildung 2.4: Störstellendiagramm von Germanium. Bildquelle: [35]

2.2.2 Aluminium-Germanium Legierung

Aluminium und Germanium formen ein eutektisches System mit beschränkter Löslichkeit im festen Zustand (Abb. 2.5). Dieses weist keine stabile intermetallische Phase auf. Die eutektische Temperatur liegt bei 420 °C. Beim Erstarren aus der Schmelze bilden sich zunächst Al-reiche bzw. Ge-reiche Mischkristalle aus, während die Restschmelze zunehmend die eutektische Zusammensetzung (28,4 at.% Ge) annimmt. Beim Unterschreiten der eutektischen Temperatur kristallisiert dann die Restschmelze als heterogenes Kristallitgemenge, das sogenannte Eutektikum [28]. Die Löslichkeit ineinander ist sehr beschränkt, wobei jene von Ge in Al von zunächst 1.9 at.% bei der eutektischen Temperatur auf 0.11 at.% bei Raumtemperatur absinkt. Umgekehrt ist maximal 1.1 at.% Al in Ge löslich [36].

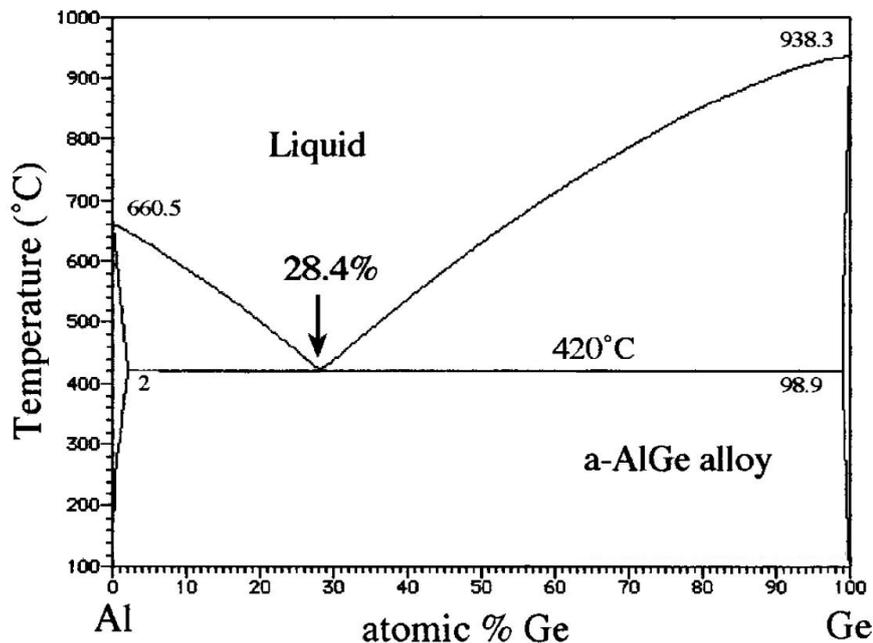


Abbildung 2.5: Al-Ge Phasendiagramm. Adaptiert von: [37]

2.2.3 Diffusion im Materialsystem Aluminium-Germanium

Die Diffusion ist ein fundamentaler Prozess, welcher ein physikalisches System mit vorhandenem Konzentrationsgradienten in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu bringen versucht [38]. Dabei führt die stochastische Teilchenbewegung zum Ausgleich eines Konzentrationsgradienten. Der Diffusionsprozess ist thermisch aktivierbar, wobei der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen ist. Der Diffusionskoeffizient D ist exponentiell von der Temperatur T abhängig und berechnet sich

2 Theoretische Grundlagen

aus der Diffusionskonstante D_0 und der Aktivierungsenergie E_A :

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (2.1)$$

Die Gaskonstante R hat den Wert $8,314459 \text{ J}/(\text{K mol})$. Die Diffusion lässt sich über die Fickschen Gesetze berechnen. Der Teilchenfluss J findet in Richtung des Konzentrationsgefälles statt (1. Gesetz):

$$J = -D \nabla c \quad (2.2)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration spiegelt sich im 2. Gesetz wieder:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (2.3)$$

Diese beiden Gleichungen ergeben zusammengefasst eine parabolische partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (2.4)$$

Bei hinreichend tiefen Temperaturen nehmen die Atome der Kristalle ihre stabilen Gitterplätze ein. Bei einem Temperaturanstieg beginnen die Atome stärker zu schwingen und können ihre Gitterplätze verlassen, wodurch sich vermehrt Leerstellen bilden. Die Atome können sich nun über diese Leerstellen durch das Kristallgitter bewegen. Im Fall von Atomen mit wesentlich kleineren Atomdurchmesser als die der Gitteratome des Wirtskristalls erfolgt die Diffusion auch über Zwischengitterplätze [39].

Im Hinblick auf ein binäres Diffusionssystem bestehend aus Aluminium und Germanium bedeutet dies folgendes: Bei ausreichend hoher Temperatur beginnen die Atome der jeweiligen Materialien über Leerstellen in das jeweils andere Material zu diffundieren [40]. Die Tabelle 2.3 zeigt, dass Germanium bzw. Aluminium in Aluminium sehr rasch diffundieren, aber umgekehrt Germanium bzw. Aluminium in Germanium nur extrem langsam diffundieren. Bei einer Temperatur von 350°C sind die Diffusionskoeffizienten von Ge bzw. Al in Al im Bereich von $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und jene von Ge bzw. Al in Ge nur bei ca. $10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Umstand bildet die Grundlage für eine durch Diffusion hervorgerufene Substitution von Germanium durch Aluminium.

	Aluminium in Aluminium	Germanium in Aluminium	Aluminium in Germanium	Germanium in Germanium
E_A (kJ/mol)	123,5	121,3	332,8	303
D_0 (cm ² /s)	0,137	0,48	1000	24,8

Tabelle 2.3: Al-Ge Diffusionsparameter. Aktivierungsenergien E_A und Diffusionskonstanten D_0 von Aluminium und Germanium [41, 42].

2.3 Nanostrukturen

2.3.1 Einführung

Die rasante Skalierung in der Halbleitertechnologie hat in den vergangenen Jahren eine Vielzahl neuer Forschungsgebiete in Richtung Quantenelektronik eröffnet, da sich grundlegende Materialeigenschaften bei Nanostrukturen (Nanomaterialien) signifikant ändern. Nanomaterialien ermöglichen die Einführung neuer Funktionalitäten, wobei durch gezieltes Engineering elektrische, optische und magnetische Eigenschaften um einige Größenordnungen verbessert werden können [43]. Die Verkleinerung von Strukturen unterhalb des Bohrschen Radius a_B führt (unter anderem) zur Aufspaltung der Energiebänder, sowie zu einer Veränderung der elektronischen Zustandsdichte, siehe Abb. 2.7. Des Weiteren unterliegen Ladungsträger und Phononen durch das sogenannte Quanten-Confinement einer räumlichen Beschränkung. Je nach Dimensionalität wird zwischen 2D, 1D und 0D Quantenstrukturen unterschieden. Unter Quantentöpfe (quantum wells) werden Schichtsysteme mit derart geringer Schichtdicke verstanden, dass eine Quantisierung der Ladungsträger senkrecht zum Schichtsystem auftritt (2D). 1D Strukturen werden als Quantendrähte (quantum wires) bezeichnet, wobei das Löcher- bzw. Elektronengas in zwei Raumrichtungen beschränkt ist. Nanodrähte sind im Unterschied zu Quantendrähten in ihrem Durchmesser etwas größer, sodass man nur mehr von einem quasi-eindimensionalen System spricht. Für 0D Objekte, sogenannten Quantenpunkten (quantum dots), existieren keine Energiebänder mehr, stattdessen treten diskrete Energieniveaus auf. Die Bewegung der Ladungsträger ist dabei in allen drei Raumrichtungen beschränkt [44, 45, 43]. In Abb. 2.6 findet sich eine Einteilung von Nanostrukturen nach der Dimensionalität.

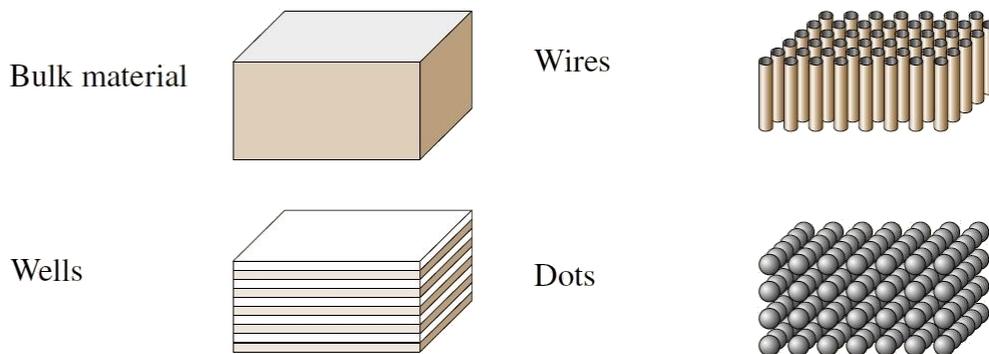


Abbildung 2.6: Einteilung von Nanostrukturen nach der Dimensionalität in Bulk Material (3D), Wells (2D), Wires (1D) und Dots (0D) [29].

2 Theoretische Grundlagen

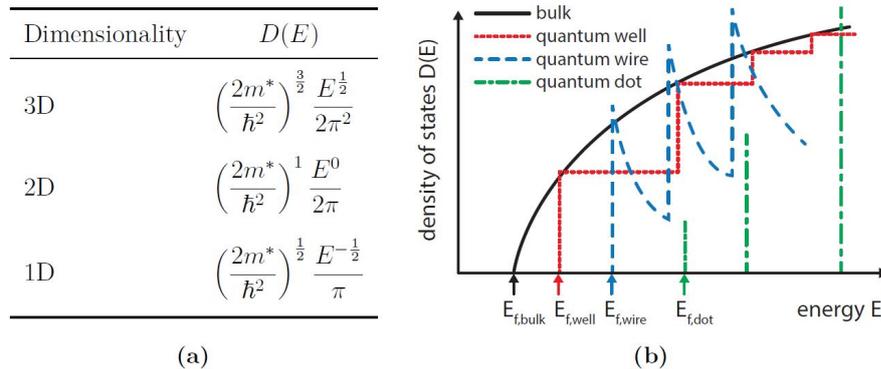


Abbildung 2.7: (a) Mathematische Ausdrücke und (b) Schematische Illustration der Zustandsdichten (density of states, DOS) für Ladungsträger in Quantenstrukturen als Funktion der Energie [27].

2.3.2 Germanium-Nanodrähte

Nanodrähte sind quasi-eindimensionale Nanostrukturen, deren Durchmesser definitonsgemäß kleiner als 100 nm sind. Wegen ihrer Länge von einigen Mikrometern bis Millimetern weisen sie ein sehr großes Aspektverhältnis auf. In Nanodrähten von Materialien mit hoher Ladungsträgermobilität sind aufgrund der reduzierten Dimensionalität Quanteneffekte beobachtbar. Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit einer quantenmechanischen Betrachtung der Ladungsträger als Wellen. Zur Beschreibung des Wellencharakters der Ladungsträger dient die zeitunabhängige Schrödingergleichung [43]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (2.5)$$

Es gibt prinzipiell drei unterschiedliche Strategien zur Synthese von Nanodrähten, diese lauten: „top down“, „template“, „bottom up“. Die Germanium-Nanodrähte für diese Arbeit wurden mit dem sogenannten VLS (Vapor Liquid Solid) „bottom up“ Verfahren auf einem (111)-Siliziumsubstrat gewachsen. Das Wachstum von Nanodrähten mittels VLS geht auf Wagner und Ellis zurück [46]. Dabei werden die Nanodrähte mit Hilfe eines Katalysators aus der Gasphase gewachsen, siehe Abb. 2.8.

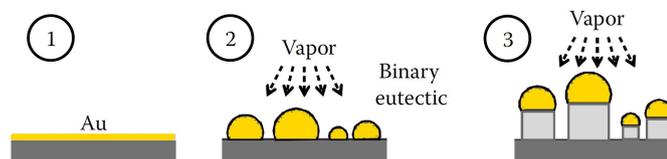


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des VLS Wachstums. 1. Goldschicht (gelb) auf dem Wachstumssubstrat. 2. Bildung von Goldtropfen durch Erwärmung. 3. eutektisches Wachstum der Nanodrähte aus der Gasphase. Bild adaptiert von: [43]

Zunächst wird eine dünne Goldschicht am Substrat abgeschieden und anschließend erhitzt, sodass sich kleine Goldpartikel bilden, welche in weiterer Folge als Katalysator dienen. Bei der folgenden Gasphasenabscheidung wird das Präkursorgas German (GeH_4) zusammen mit einem inerten Trägergas in eine CVD (Chemical Vapor Deposition) Anlage, in welcher sich das Wachstumssubstrat befindet, eingelassen. Bei geeigneten Druckverhältnissen (z.B.: 75 mbar [47]) und oberhalb der eutektischen Temperatur von Au-Ge ($> 260^\circ\text{C}$) werden die Nanodrähte unter ständiger Zufuhr der Prozessgas aus der Gasphase gewachsen [48, 49]. Dabei reichert sich das Germanium in den flüssigen Goldpartikeln an und übersättigt diese. Daraufhin beginnt das Germanium an der Au-Substrat Grenzschicht zu kristallisieren, während der Goldtropfen oben aufschwimmt. Der Durchmesser der Nanodrähte wird dabei durch die Größe des Goldtropfens bestimmt. Die Länge der Nanodrähte wird über den Fluss des Trägergases, den Druck und der Dauer des Prozesses gesteuert. Die für diese Arbeit synthetisierten Nanodrähte sind einige Mikrometer lang und weisen Durchmesser im Bereich von 30 bis 60 nm auf. Die in [111]-Richtung orientierten Nanodrähte wachsen heteroepitaktisch auf das (111)-Siliziumsubstrat auf und besitzen eine sechseckige Querschnittsfläche auf [43, 47]. Nach der Gasphasenabscheidung wurden die für diese Arbeit verwendeten Ge-Nanodrähte in einer ALD (Atomic Layer Deposition) Anlage mit 20 nm Al_2O_3 überzogen. Diese dielektrische Schicht soll als Passivierung fungieren. Dabei sollen Oberflächendefekte passiviert und die Bildung des instabilen Ge-Oxides unterbunden werden [50, 51].

2.3.3 Diffusion in Ge-Nanodrähten mit Al-Kontakten

Die Diffusion in Festkörpern erfolgt maßgeblich über Leerstellen [52] (vergleiche Kapitel 2.2.3). Korngrenzen, sowie Materialversetzungen weisen eine besonders hohe Dichte an Leerstellen auf, wodurch die Diffusivität in diesen Bereichen höher ist als im ungestörten Festkörper. Somit dienen diese mikrostrukturellen Grenzschichten als Pfade für die Materialdiffusion [39, 40]. Ähnliches gilt auch für Materialoberflächen bzw. Grenzschichten. Da die Atome an der Materialoberfläche weniger Bindungspaare aufweisen, sind die Bindungen schwächer als im Inneren des Kristalls und damit ist die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion geringer [39, 24]. Mit größer werdenden Oberflächen-Volumenverhältnis dieser Mikrostrukturen dominiert zunehmend die Diffusion entlang der Oberfläche.

Zeitabhängige Untersuchungen an Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen im TEM haben gezeigt, dass das Ge an der Al-Ge Grenzschicht zur Oberfläche des Nanodrahtes diffundiert. Von dort gelangt das Ge entlang der Oberfläche des Al-Nanodrahtes in die mikroskopischen Al-Kontakte und diffundiert weiter entlang der Korngrenzen des Al. Das Al wiederum besetzt die Leerstellen, welche das Ge hinterlassen hat (Abb. 2.9). Diese spezielle Diffusion führt zu einer schichtweisen Substitution von Ge durch Al. Die Synthese von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen aus Ge-Nanodrähten mit Al-

2 Theoretische Grundlagen

Kontakten basiert auf diesem Mechanismus. Die Materialsubstitution selbst startet merkbar bei einer Temperatur von 288 °C. Deshalb kann diese Austauschreaktion mit sehr moderaten Temperaturen durchgeführt werden, womit die thermische Belastung für die Probe gering gehalten wird.

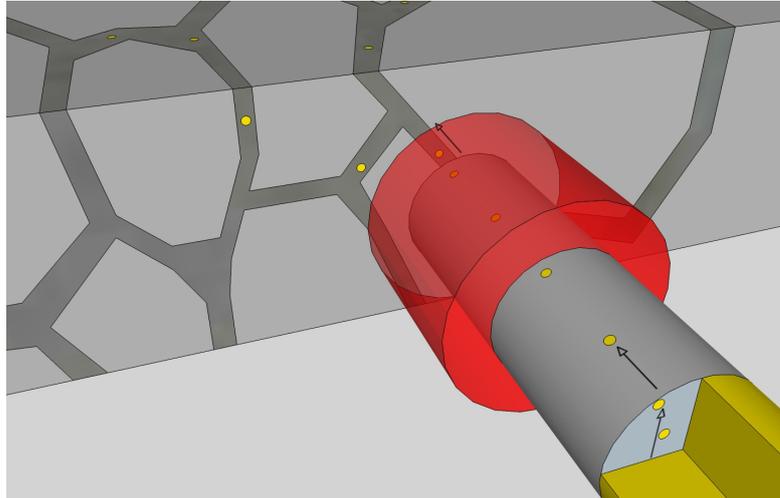


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Synthese von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen. Das Ge (gelb) diffundiert an der Oberfläche des Al-Nanodrahtes (grau) in die Kontakte und in weiterer Folge entlang der Korngrenzen im Al (dunkelgrau). Die Al₂O₃ Passivierung (rot) ist nur angedeutet.

Untersuchungen der Al-Ge Diffusion mit einer erschöpflichen Aluminiumquelle haben gezeigt, dass die Substitution zum Erliegen kommt, sobald die Löslichkeitsgrenze von Ge in Al erreicht wird [24]. Bei der Synthese von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen aus Ge-Nanodrähten mit mikroskopischen Al-Kontakten kann das Al als unerschöpflich betrachtet werden. Die Bedeutung dieser Löslichkeitsgrenze liegt hier darin, dass der Abtransport von Ge über den reagierten Al-Nanodraht immer möglich sein muss, sodass es zu keiner Sättigung von Ge im Al kommen kann. Dies kann mittels homogener Erwärmung des gesamten Nanodrahtes inklusive der Randbereiche der Al-Kontakte gewährleistet werden.

In TEM Aufnahmen erscheint die Al-Ge Grenzschicht atomar-scharf. Außerdem ergaben EDX Untersuchungen im reagierten Teil des Nanodrahtes die Ausbildung von monokristallinen Aluminium in reiner Form. Um dieses reine Al herum wurde eine sehr dünne radiale Schicht aus Al mit einer geringen Konzentration an Ge detektiert [23]. Diese Schicht ist etwa 2 nm dick und entspricht den Rückständen des Diffusionspfades an der Oberfläche des Nanodrahtes.

2.4 Methoden zur lokalen Erwärmung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

2.4.1 Joulesche Eigenerwärmung

Joulesche Wärme ist definiert als diejenige Energie, welche aufgrund elektrischer Verluste in einem stromdurchflossenen Widerstandselement in Wärme umgewandelt wird. Dabei geben die Ladungsträger ihre Bewegungsenergie indirekt durch Streuprozesse in Form von ungerichteten Gitterschwingungen, sogenannten Phononen, an die Atome im Festkörper weiter. Folglich führt diese im Material umgesetzte elektrische Leistung zu einer Erwärmung des Materials [53]. Das Joulesche Gesetz besagt, dass die elektrisch erzeugte Wärmemenge Q proportional zur Leistung P ist und in quadratischer Abhängigkeit zum Strom I durch den Widerstand R steht.

$$P = I^2 R \quad (2.6)$$

Somit berechnet sich die elektrisch zugeführte Wärmemenge Q_{zu} über:

$$Q_{zu} = \int P dt \quad (2.7)$$

Die über die Fläche A abgeführte Wärmemenge Q_{ab} berechnet sich mit der Wärmeleitfähigkeit λ und den Temperaturgradienten ∇T durch [28]:

$$Q_{ab} = -\lambda \iint \nabla T dt dA \quad (2.8)$$

Im stationären Fall ist die zeitliche Änderung der zugeführten Wärmemenge gleich jener der abgeführten Wärmemenge. Daher ergibt sich für die Aufrechterhaltung eines bestimmten Temperaturgradienten ∇T durch folgende Integration über die Fläche die benötigte elektrische Leistung P :

$$\frac{dQ_{zu}}{dt} = \frac{dQ_{ab}}{dt} \quad (2.9)$$

$$P = -\lambda \int \nabla T dA \quad (2.10)$$

Bei dieser Arbeit werden Ströme in passivierte Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen eingepreßt, sodass eine gezielte Joulesche Eigenerwärmung erreicht wird. Das Germanium besitzt aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaft einen wesentlich höheren ohmschen Widerstand als das Aluminium. Daher fällt in diesem Bereich des Nanodrahtes der größte Teil der Leistung ab, womit die Erwärmung der Nanodraht-Heterostruktur vom Ge-Segment aus stattfindet. Gleichzeitig wird Wärme mittels Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Wärmekonvektion abgeführt, wodurch sich schließlich ein

2 Theoretische Grundlagen

thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. In einer Vakuumkammer tritt praktisch keine Wärmekonvektion über die Umgebung auf und unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung bei moderaten Temperaturen kann der Wärmetransport bei einem Nanodraht mittels Wärmeleitung angenähert werden. Die folgenden Berechnungen wurden unter der Annahme, dass die Wärmeabfuhr in axialer Richtung über das Aluminium zu den makroskopischen Kontakten hin stattfindet, durchgeführt.

Mit Hilfe eines thermischen Ersatzschaltbildes kann die Temperaturerhöhung ΔT über den thermischen Widerstand R_{th} abgeschätzt werden:

$$\Delta T = R_{th}P \quad (2.11)$$

Der thermische Widerstand resultiert aus der Geometrie und den thermischen Parametern. Nach kurzer Umformung ergibt sich für eine Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur ein thermischer Widerstand von:

$$R_{th}(l_{Ge}, d) = \frac{\Delta x}{2A\lambda_{Al}} = \frac{l_K - l_{Ge}}{d^2\pi\lambda_{Al}} \quad (2.12)$$

Darin ist l_{Ge} die Ge-Segmentlänge, d der Durchmesser des Nanodrahtes ohne Passivierung und l_K der Kontaktabstand, siehe Abb. 2.10. Der Faktor 2 in dieser Formel rührt daher, weil die Wärme nach zwei Seiten hin abgeführt wird. In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse der thermischen Berechnungen für einen Nanodraht mit 30 nm Durchmesser und einem Kontaktabstand von $2 \mu\text{m}$ bei Variation der Ge-Segmentlänge eingetragen. Die Zieltemperatur an der Al-Ge Grenzschicht soll 300°C betragen, damit die Diffusion und somit die Materialsubstitution stattfinden kann. Zwecks Vereinfachung wurde angenommen, dass die Temperatur beim Berührungspunkt des Nanodrahtes mit dem makroskopischen Kontakt bereits auf Raumtemperatur abgefallen ist. Laut diesen Berechnungen bewegt sich die benötigte Leistung, abhängig von der Ge-Segmentlänge, zwischen rund $100 \mu\text{W}$ bis $200 \mu\text{W}$ für eine Temperatur von 300°C an der Al-Ge Grenzschicht. Bedingt durch die Geometrie zeichnet sich der Trend ab, dass Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit kürzeren Ge-Segmenten höhere Ströme benötigen, um die Zieltemperatur von 300°C an der Al-Ge Grenzschicht zu erreichen.

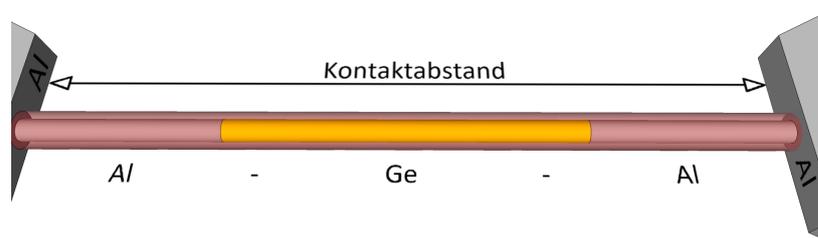


Abbildung 2.10: Modell einer passivierten Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur inklusive der mikroskopischen Al-Kontakte. Die Al_2O_3 Passivierung (rot) ist transparent gezeichnet, um die Heterostruktur sichtbar darzustellen.

2.4 Methoden zur lokalen Erwärmung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

l_{Ge} (nm)	R (k Ω)	P (μ W)	I (μ A)	R_{th} (M $^{\circ}$ C/W)
100	19.0	97.0	71.5	2.8
200	37.9	102.4	52.0	2.7
300	56.9	108.4	43.7	2.5
400	75.8	115.2	39.0	2.4
500	94.8	122.9	36.0	2.2
600	113.7	131.6	34.0	2.1
700	132.7	141.8	32.7	1.9
800	151.7	153.6	31.8	1.8
900	170.6	167.5	31.3	1.6
1000	189.6	184.3	31.2	1.5

Tabelle 2.4: Ergebnisse der Berechnungen für die Joulesche Eigenerwärmung einer Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur bei Variation der Ge-Segmentlänge l_{Ge} . R ... Elektrischer Widerstand des Ge-Segments, P bzw. I ... Leistungsabfall am bzw. Strom durch das Ge-Segment, R_{th} ... thermischer Widerstand. Es wurden die Bulk-Materialparameter aus Kapitel 2.1 verwendet.

2.4.2 Lokales Heizen mit einem Laser

Mit dieser Methode sollen die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mittels lokaler Laserbestrahlung gezielt erwärmt werden. Dabei werden die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen, welche sich auf einem Silizium-Wafer mit 100 nm thermischem Siliziumdioxid befinden, mittig im Fokus des Laserstrahls platziert. Die Photonen des Lasers wechselwirken mit den Phononen im Nanodraht und mit den Phononen im Substrat. Dies führt bei geeigneter Laserleistung zu einer Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur bis zu jener Temperatur, bei welcher die Al-Ge Substitution effektiv startet. Bei dieser Arbeit wurde die Erwärmung durch den Laser mit einem Raman-Spektroskop in situ mitverfolgt. Der Laser fungiert also gleichzeitig als Heizquelle sowie auch als Anregungsquelle für die Raman-Spektroskopie. Das Laserlicht wird dabei über Spiegel, Blenden und Linsen gebündelt bevor es auf die Probenoberfläche trifft. Aufgrund einer kreisförmigen Blende entsteht ein radialsymmetrisches Intensitätsprofil $I(r)$, welches mathematisch mittels Beugungsringen (Airy disks) beschrieben werden kann:

$$I(r) = I_0 \left(\frac{2 J_1\left(\frac{2\pi r NA}{\lambda}\right)}{\frac{2\pi r NA}{\lambda}} \right)^2 \quad (2.13)$$

Darin beschreibt $J_1(x)$ die Bessel-Funktion erster Gattung in 1-ter Ordnung; I_0 gibt die maximale Intensität wieder. Die Abb. 2.11 zeigt, dass die Intensität periodisch gegen Null geht, wobei sich im innersten Kreis 83.8 % der Leistung befinden. Der Durchmes-

2 Theoretische Grundlagen

Der Durchmesser d dieses inneren Kreises berechnet sich zu [54]:

$$d = \frac{1.22 \lambda}{NA} \quad (2.14)$$

Aus dieser Formel ist erkennbar, dass die Wellenlänge λ zusammen mit der Numerischen Apertur NA des Objektivs den Fokaldurchmesser bestimmt. Die Abb. 2.11 zeigt den Vergleich der Airy-Funktion mit einer Gaußschen Näherung des Strahlprofils plus deren kumulierte Leistungen. Die kumulierte Leistung P ergibt sich aus dem Integral:

$$P = \int_0^R \int_0^{2\pi} I(r) r \, d\alpha \, dr \quad (2.15)$$

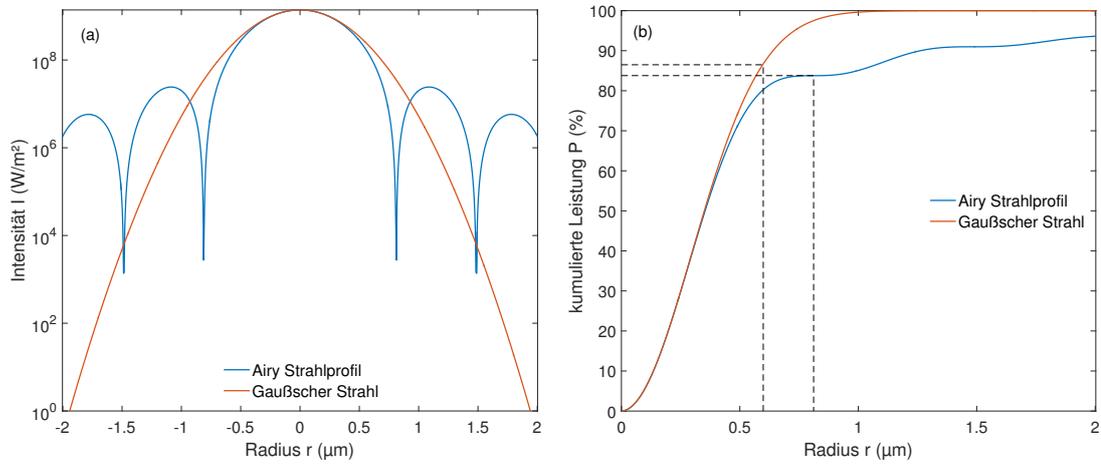


Abbildung 2.11: Vergleich der Intensitätsprofile (a) bzw. der kumulierten Leistungen (b) von einem Strahl mit Airy-Profil mit dem eines Gauß-Profiles. Für die Gaußsche Näherung ist die Standardabweichung $\sigma = \frac{0.45\lambda}{2NA}$. (Das Integral über beide Funktionen ist gleich). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweilige Definition des Durchmessers (innerster Kreis bzw. $\frac{I_0}{e^2}$).

Der Überlappungsbereich des Al-Ge-Al Nanodrahtes mit diesem Airy-Intensitätsprofil kann bei Substitution von $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ mittels folgender Integralrechnung ermittelt werden:

$$P = \int_{-d/2}^{d/2} \int_{-l/2}^{l/2} I(x, y) \, dx \, dy \quad (2.16)$$

Die Berechnungen für einen Durchmesser des Laserstrahls von 1623 nm ergeben, dass 2-10 % der Lichtleistung das Ge-Segment (Durchmesser 30 nm und variabler Länge bis $1 \mu\text{m}$) bestrahlt. Für eine hinreichende Erwärmung sind mindestens $100 \mu\text{W}$ am Ge-Segment notwendig. Die Absorption folgt dem Beer-Lambertschen Gesetz, welches den exponentiellen Abfall der Intensität $I(z)$ über die Tiefe z im Material wiedergibt:

$$I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha z} \quad (2.17)$$

α beschreibt darin den Absorptionskoeffizienten, I_0 ist die Intensität an der Oberfläche. Bei Nanodrähten, im Speziellen, kann sich die optische Absorption erheblich von der des Festkörpers unterscheiden. Diese sogenannte Absorptionseffizienz weist darüber hinaus ein ausgeprägtes Frequenzverhalten auf. Der Grund hierfür sind Resonanzeffekte (leaky mode resonances), welche bei immer kleiner werdenden Durchmessern stärker zu tragen kommen [55]. Weiters ist bei der Absorptionseffizienz auch ein Unterschied zwischen TM (transversal magnetisch; elektrisches Feld parallel zur Achse des Nanodrahtes) und TE (transversal elektrisch) Polarisation erkennbar, wobei diese Polarisationsabhängigkeit ebenfalls mit kleineren Durchmesser des Nanodrahtes ausgeprägter wird [56].

Weiters berechnet sich der Photonenfluss F aus der Lichtleistung P zu:

$$F = \frac{P\lambda}{hc_0} \quad (2.18)$$

wobei λ die Wellenlänge, h das Plancksche Wirkungsquantum und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind.

2.5 Methoden zur in situ Kontrolle der Al-Ge Austauschreaktion

In diesem Abschnitt werden die zum Einsatz kommenden Methoden zur Prozesskontrolle beschrieben. Die Rasterelektronenmikroskopie wird zur Beobachtung von Ereignissen während der Jouleschen Eigenerwärmung verwendet. Mittels Raman-Spektroskopie wird die Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur während der Behandlung durch dem Laser mitverfolgt.

2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Das REM ermöglicht die Visualisierung von Strukturen, welche kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind und somit mit optischen Mikroskopen nicht auflösbar wären. Die Funktionsweise des REM basiert auf der Detektion von zurückgestreuten Elektronen bzw. emittierten Sekundärelektronen infolge des Beschusses einer Probe mit Elektronen (Primärelektronen). Dabei rastert ein Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe ab [57]. Der Elektronenstrahl wird entweder mittels thermischer Emission oder Feldemission erzeugt. Die Elektronen werden durch eine Extraktionsspannung von einigen Kilovolt beschleunigt und mittels magnetischen Linsen fokussiert. Ein elektromagnetisches Ablenssystem ermöglicht die Untersuchung des gewünschten Bereiches auf der Probe [57]. Die Auflösungsgrenze des REM wird maßgeblich vom Durchmesser des Elektronenstrahls, sowie von Abbildungsfehlern (sphärische, chromatische Aberration und Beugungsfehler) der magnetischen Optik bestimmt. Eine Optimierung findet mittels Adjustierung des Fokus und des Astigmatismus statt [58].

2 Theoretische Grundlagen

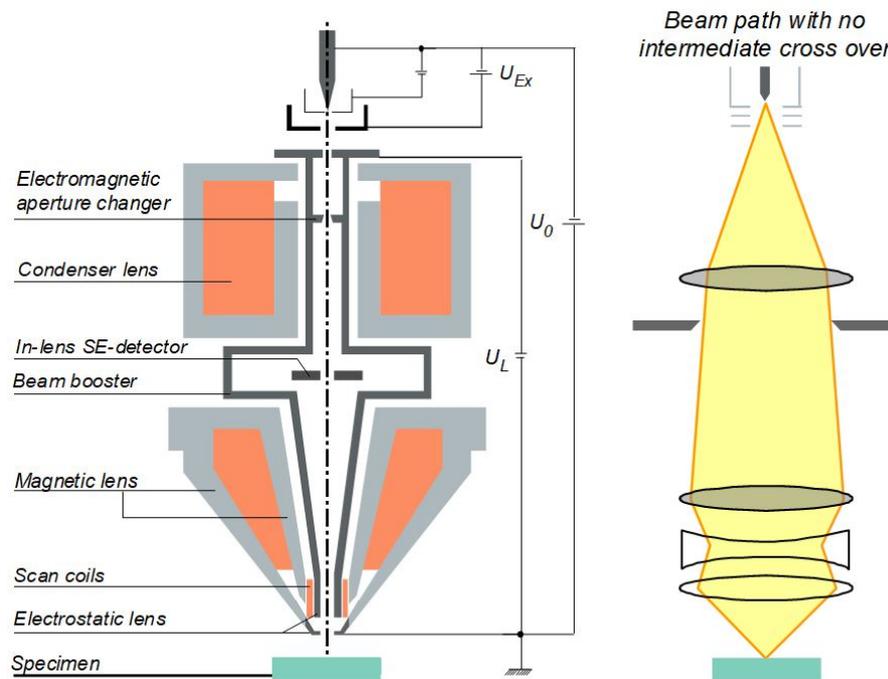


Abbildung 2.12: Prinzipieller Aufbau der Elektronensäule (links) und schematischer Strahlengang (rechts)

In dieser Arbeit kommt ein „Zeiss NEON 40EsB CrossBeam“ System zum Einsatz. Deshalb wird hier auf das REM eines derartigen Systems näher eingegangen. In Abb. 2.12 sind der prinzipielle Aufbau der Elektronensäule, sowie ein schematischer Strahlengang durch diese dargestellt. Bei diesem REM findet die Erzeugung des Elektronenstrahls mittels einer Schottky-Feldemissionskathode im Ultrahochvakuum ($< 10^{-8}$ mbar) statt [59]. Im Vergleich zur thermischen Emission erlaubt die Feldemission eine höhere Helligkeit und eine geringere Energiestreuung, sowie einen Emissionspunkt, welcher mit einigen Nanometern sehr gering ist. Im Anschluss an die Emissionskathode befindet sich eine Kondensatorlinse zur Optimierung des Strahlenganges durch eine Apertur. Bei der Apertur kann mithilfe eines elektromagnetischen Wechslers eine Auswahl aus Blendenöffnungen unterschiedlicher Durchmesser getroffen werden. Ebenfalls besteht damit die Möglichkeit den Elektronenstrahl abzublenken. Schließlich passiert der Elektronenstrahl noch die Objektivlinse, bevor dieser auf die Objektobjektfläche trifft. Die Objektivlinse selbst besteht aus einer Kombination von einer magnetischen Linse und einer elektrostatischen Linse, wodurch die Aberration verringert und eine hohe Auflösung erzielt wird [60]. Eine Ablenkspule ermöglicht die Rasterung des Elektronenstrahls über die Objektobjektfläche. Die Proben selbst werden auf dem Probenhalter platziert und mit diesem elektrisch verbunden, um Aufladungseffekte zu minimieren. Über eine Schleuse werden die Proben in die Probenkammer eingebracht. Während der Untersuchungen wird die Probenkammer mit Hilfe einer Turbomoleku-

larpumpe auf ca. 10^{-6} mbar evakuiert.

Zur Detektion stehen ein „InLens“ und ein „SE2“ Detektor zur Verfügung. Mit Hilfe des „InLens“ Detektors kann der Materialkontrast gut dargestellt werden, wobei dies auf der Detektion von zurückgestreuten Elektronen basiert. Der Sekundärelektronendetektor „SE2“ bietet eine höhere Tiefenschärfe, wodurch dieser eine gute topographische Auflösung aufweist. Die Signale der Detektoren werden zur Bildgebung verwendet und können auch in einem freien Mischungsverhältnis überlagert dargestellt werden. Ein weiterer Vorteil des verwendeten Systems ist, dass kein signifikanter Boersch-Effekt, also keine anomale Energieverteilung, auftritt.

2.5.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie, optische Methode zur Analyse von Materialien auf deren strukturelle und chemische Zusammensetzung. Sie beruht auf der inelastischen Lichtstreuung, welche durch Interaktion von elektromagnetischen Feldern mit den molekularen Vibrations- und / oder Rotationsbewegungen von Materie entstehen [61, 62].

Die Umwandlung der elektromagnetischen Energie der Photonen in interne Energie kann anhand von drei Prozessen beschrieben werden. Erstens die sogenannte elektronische Anregung, das heißt die Elektronen eines Moleküls können angeregt werden. Zweitens bieten auch die Oszillationen der Atome eines Moleküls, sowie, drittens die Rotation der Moleküle um ihren Schwerpunkt Möglichkeiten zur Licht-Materie Interaktion [63]. Symmetrische Vibrationen bzw. Rotationen (Abb. 2.13) führen zu einer Änderung der Polarisierbarkeit, wodurch sich die Dipole formen, die für den Raman-Effekt verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu verhält sich die Infrarotspektroskopie komplementär.

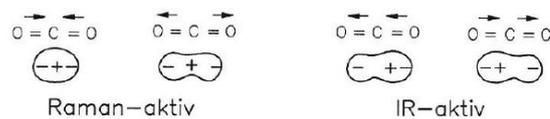


Abbildung 2.13: Schematische Veranschaulichung von Raman- (symmetrischer) und IR-aktiver (asymmetrischer) Schwingungsmodi am Beispiel eines CO_2 Moleküls [62].

Mathematisch beschrieben, oszilliert die Polarisierbarkeit α mit der Frequenz ν_M der Molekülbewegungen:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_M \cos(2\pi\nu_M t), \quad (2.19)$$

wobei α_0 die Polarisierbarkeit in der Ruhelage und α_M die Änderung der Polarisierbarkeit aufgrund von Molekülbewegungen darstellt. Infolge der Anregung durch ein elektrisches Feld E einer Lichtwelle mit der Amplitude E_i und der Frequenz ν_i

$$E = E_i \cos(2\pi\nu_i t) \quad (2.20)$$

2 Theoretische Grundlagen

wird ein elektrisches Dipolmoment p induziert, welches nun die Mischterme $\nu_i + \nu_M$ und $\nu_i - \nu_M$ beinhaltet, die den Raman-Effekt kennzeichnen:

$$p = \alpha E \quad (2.21)$$

$$p = \alpha_0 E_i \cos(2\pi\nu_i t) + \frac{1}{2} \alpha_M E_i [\cos(2\pi(\nu_i + \nu_M)t) + \cos(2\pi(\nu_i - \nu_M)t)] \quad (2.22)$$

Der erste Term entspricht der elastischen Rayleigh-Streuung mit der Frequenz ν_i des eingestrahlten Lichts [62]. Ein sich zeitlich änderndes Dipolmoment gilt als Quellterm für weitere elektromagnetischen Wellen, in diesem Fall regt es zur Lichtstreuung an. Aus quantenmechanischer Sicht werden bei der Raman-Spektroskopie die Moleküle einer Probe mit dem intensiven, monochromatischen Licht eines Lasers in einen virtuellen Zustand angeregt. Beim unmittelbaren Verlassen dieses virtuellen Zustandes wird ein Photon emittiert. Im Falle eines Energieunterschiedes zwischen Anfangszustand und Endzustand kommt es zu einer Frequenzverschiebung im Spektrum des gestreuten Lichts, diese Art der Streuung wird daher als inelastisch bezeichnet [61]. Wie in Abb. 2.14 dargestellt, wird, je nachdem ob das Signal eine Rotverschiebung bzw. eine Blauverschiebung erfährt, zwischen Stokes bzw. Anti-Stokes Raman unterschieden. Beim Stokes Raman befindet sich der Endzustand auf einem energetisch höheren Niveau als der Anfangszustand, es wird also Energie an die Materie abgegeben, um vibronische Schwingungen anzuregen. Wohingegen das Anti-Stokes Raman energiereicher als das Laserlicht ist, weil zusätzlich die Schwingungsenergie eines angeregten Zustandes an das Photon abgegeben wird und letztendlich der Endzustand energetisch tiefer als der Anfangszustand liegt [64].

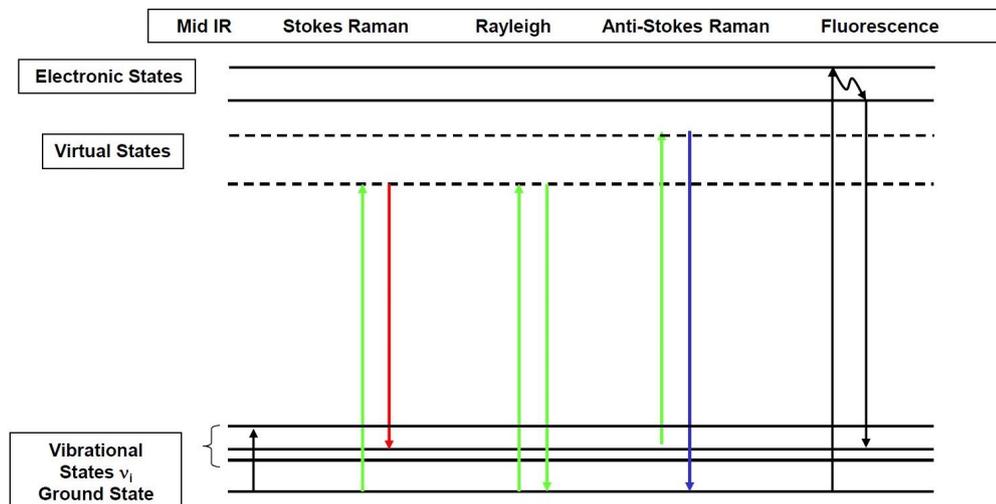


Abbildung 2.14: Das Energiediagramm zeigt das Stokes und das Anti-Stokes Raman im Vergleich mit der Rayleigh-Streuung und Fluoreszenz, sowie IR Absorption. Bildquelle: [65]

Jenes zurückgestrahlte Licht, welches dieselbe Wellenlänge wie das Laserlicht besitzt, wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet [65] und ist ebenfalls im gemessenen Spektrum enthalten. Da die Rayleigh-Streuung im Vergleich zur Raman-Streuung um 6 Größenordnungen größer ist, muss diese durch Filtermaßnahmen abgeschwächt werden. Dies erfordert einen hochselektiven Detektor, damit es zu keiner Übersättigung durch die Rayleigh-Streuung kommt. Der Raman-Effekt gehört zu den nichtlinearen Prozessen dritter Ordnung und ist daher sehr intensitätsschwach [66]. Folglich bedarf es einer Anregungsquelle mit hoher Intensität, wobei dies durch die Fokussierung eines Laserstrahls auf der Probe erreicht wird [66]. Die Intensität der Raman-Linien sind proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit [61]. Da sich bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand befinden, sind die Stokes-Signale intensiver als diejenigen des Anti-Stokes Raman [64]. Das gemessene Spektrum enthält einzigartige, materialspezifische Informationen, sodass diese charakteristische Signaturen zur Identifikation der chemischen, sowie strukturellen Zusammensetzung von Materialien herangezogen werden [63]. Die Raman-Linien befinden sich im Infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Verschiebung zur Anregungsfrequenz ν_i wird mittels spektroskopischer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angegeben:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_R} \right) = \frac{\nu_i - \nu_R}{c_0} \quad (2.23)$$

Darin steht λ_i für die Wellenlänge der Anregungsquelle und λ_R für die Raman-Wellenlänge. ν_r ist Frequenz des zurückgestrahlten Lichts. In Abb. 2.15 werden die Relationen der spektroskopischen Wellenzahl zu Energie, Frequenz und Wellenlänge dargestellt. Theoretisch würde jeder dieser beschriebenen Mechanismen bei genau einer Wellenzahl einen Messwert liefern. Da die Übergangszeit von einem angeregten Zustand in den Endzustand mit in etwa 10 fs endlich ist, kommt es zu einer Linienverbreiterung [65]. Entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation bedeutet dies, dass eine schmale Linienbreite mit einem lange angeregtem Zustand korrespondiert. Diese sogenannte natürliche Linienverbreiterung kann mittels einer „voigt“ Funktion, welche aus der Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion entsteht modelliert werden. Durch temperaturbedingte Bewegungen der absorbierenden Moleküle kommt es zusätzlich zu einer Doppler Verbreiterung. Diese beruht auf dem Doppler Effekt, bei welchem die unterschiedlichen Geschwindigkeitskomponenten entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserlichts zu Frequenzänderungen führen. Letztendlich führen auch die durch Druck entstehenden Kollisionen der Moleküle zu einer Reduktion der Lebenszeit angeregter Zustände und wiederum zu einer Linienverbreiterung [63]. Bei hohen Lichtintensitäten ist eine asymmetrische Verbreiterung der Raman-Linien zu beobachten. Dabei wird in der Probe eine hohe Anzahl an Ladungsträgern frei, welche infolge mit der Phononenstreuung interferieren. Dieser Effekt ist unter Fano-Resonanz bekannt [61]. Weiters können sich Nanostrukturen aufgrund deren geringer thermischer Leitfähigkeit und deren erhöhter thermischer Isolation zum Substrat bei hohen Lichtintensitäten erwär-

2 Theoretische Grundlagen

men. Diese Erwärmung der Nanostrukturen führt zur Verschiebung der Raman-Linie zu kleineren Wellenzahlen [61].

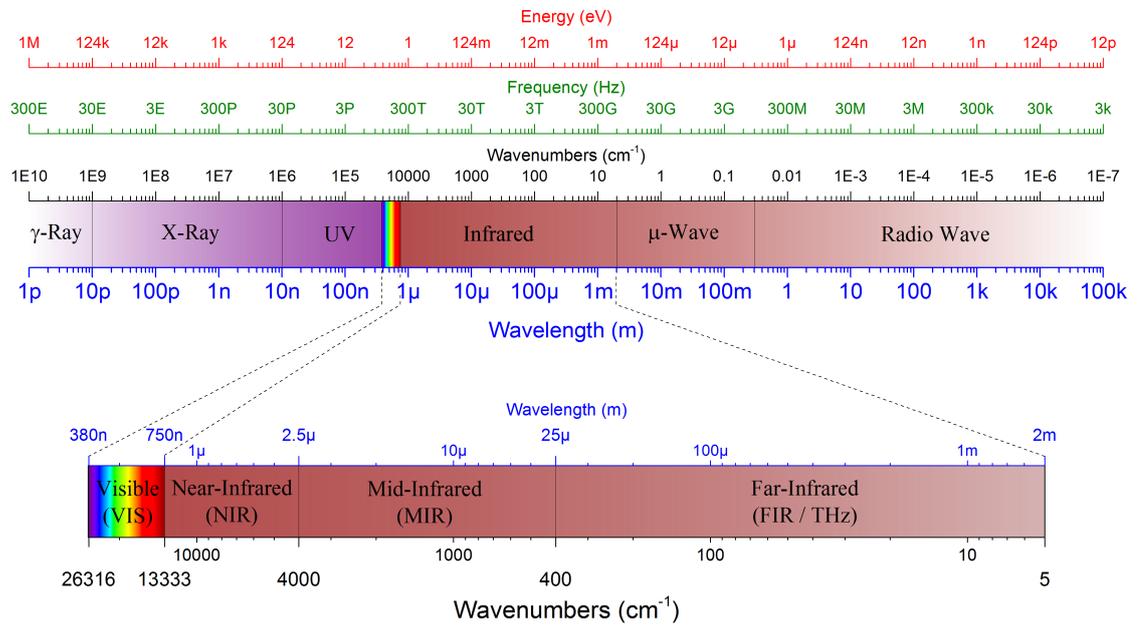


Abbildung 2.15: Elektromagnetisches Spektrum mit Skalen für Energie, Frequenz, Wellenzahl und Wellenlänge. Der infrarote Spektralbereich ist vergrößert dargestellt. Bildquelle: [63]

3 Experimentelle Durchführung

Zu Beginn dieses Kapitels wird die Herstellung einer Probe mit Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen erläutert. In den anschließenden Abschnitten wird die experimentelle Durchführung von drei unterschiedlichen Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente beschrieben. Allen untersuchten Methoden ist die gezielte Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen gemein. Dabei ist das Ziel, jene Temperatur zu erreichen, bei welcher ein gut kontrollierbarer Diffusionsprozess initiiert wird, um so eine Verkürzung der Germaniumsegmentlänge durch Materialsubstitution zu erzielen. Die Ansätze dazu sind allerdings vollkommen unterschiedlich. Bei der Standardprozessierung (RTA) wird das Substrat mit allen darauf befindlichen Nanodrähten homogen auf die Zieltemperatur gebracht, wobei der Wärmeeintrag durch Infrarotlampen in einem Ofen erfolgt. Die Methode der Jouleschen Erwärmung bedient sich der Eigenerwärmung eines Nanodrahtes aufgrund elektrischer Verluste, welche in dessen Germaniumsegment durch eingeprägte Ströme hervorgerufen werden. Bei der dritten Methode, dem lokalen Heizen mit einem Laser, wird der jeweilige Nanodraht lokal mit der Energie eines gebündelten Laserstrahls auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Die beiden letztgenannten Methoden, die Joulesche Erwärmung bzw. das lokale Heizen mittels Laser, kommen zur Synthese ultrakurzer Segmente neu zum Einsatz. Deshalb sollen deren Prozessfortschritte mittels in situ Beobachtung kontrolliert werden. Die Diffusionsvorgänge aufgrund Joulescher Eigenerwärmung werden in situ mittels Rasterelektronenmikroskopie beobachtet. Bei dem lokalen Heizen mittels Laser hingegen wird der Prozessfortschritt mittels Raman-Spektroskopie mitverfolgt.

3.1 Herstellung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen aus passivierten Germanium-Nanodrähten beschrieben. Die für diese Arbeit verwendeten Germanium-Nanodrähte wurden mit dem sogenannten VLS (Vapor Liquid Solid) Verfahren gewachsen und in einer ALD (atomic layer deposition) Anlage mit einer Passivierung aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) überzogen. Details dazu finden sich im Kapitel 2.3.2. Die Synthese von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen umfasst den Transfer der Germanium-Nanodrähte vom Wachstumssubstrat auf eine Probe mit vorstrukturierten Goldkontakten, weiters die Verbindung der Goldkontakte mit den Nanodrähten durch Aluminiumleiterbahnen, sowie den thermisch-induzierten Austauschprozess zwischen Aluminium und Germanium.

Der detaillierte Prozessablauf lautet wie folgt:

1. Aufbringen der Germanium-Nanodrähte
 - Transfer der Nanodrähte vom Wachstumssubstrat in eine flüssige Lösung
 - Auftropfen der Nanodrähte auf die mit Kontakten vorstrukturierte Probe
2. Fertigung der Aluminiumleiterbahnen zu den Germanium-Nanodrähten
 - Elektronenstrahlolithographie: Individuelle Strukturierung der Zuleitungen
 - Ätzen: Freilegen der Kontaktbereiche
 - Sputtern: Aluminiumabscheidung
 - Liftoff: Entfernung des überschüssigen Aluminiums von der Probe
3. Ausbildung axialer Al-Ge-Al Heterostrukturen in den Nanodrähten
 - Thermische Behandlung: Aluminium-Germanium Substitution durch:
 - a) Schnelle thermische Prozessierung (RTA), *oder*
 - b) Joulesche Eigenerwärmung, *oder*
 - c) Lokales Heizen mittels Laser

1. Aufbringen der Germanium-Nanodrähte

Zunächst wird ein Stück des Wachstumssubstrats mit den darauf befindlichen Ge-Nanodrähten in ein mit Isopropanol gefülltes Reagenzglas gelegt. Mit Hilfe von Ultraschall werden die Nanodrähte vom Wachstumssubstrat gelöst. Anschließend werden die in Isopropanol dispergierten Nanodrähte mit einer Mikropipette auf eine mit makroskopischen Au-Kontakten vorstrukturierte Probe aufgetropft. Daraufhin wird die Probe mit Stickstoff trocken geblasen. Letztendlich liegen die Nanodrähte vereinzelt

3.1 Herstellung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

auf der vorstrukturierten Probe. Die Abb. 3.1 zeigt einen passivierten Ge-Nanodraht zwischen Au-Kontakten auf der Probe.

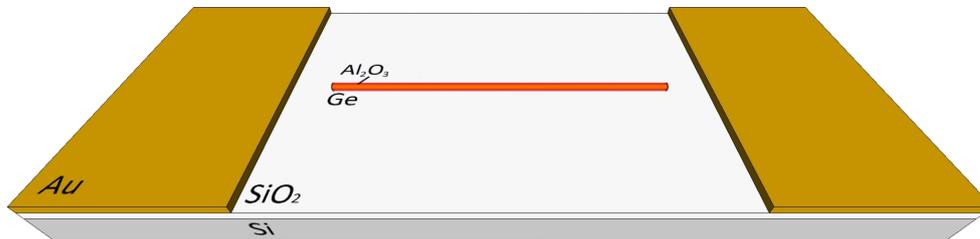


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Ge-Nanodrahtes mit Al₂O₃ Passivierung zwischen Goldkontakten auf dem Substrat, bestehend aus hoch p-dotiertem Silizium mit einer 100 nm dicken Oxidschicht.

2. Fertigung der Aluminiumleiterbahnen zu den Germanium-Nanodrähten

Als nächstes werden die Ge-Nanodrähte unter Verwendung der Elektronenstrahlolithographie (electron beam lithography, EBL) und der Sputterabscheidung mit Aluminiumleiterbahnen an die Goldkontakte angeschlossen. Dazu müssen zunächst geeignete Nanodrähte mit Hilfe des Elektronenmikroskopes ausgewählt werden. Für diese Germanium-Nanodrähte werden individuelle Verbindungen hin zu den makroskopischen Goldkontakten konstruiert. Die Struktur dieser mikroskopischen Verbindungen wird mittels Elektronenstrahl belichtet. Dabei werden die individuellen Pfade inklusive der geplanten Kontaktbereiche mit den Nanodrähten in einem positiven Photolack (PMMA) geschrieben (Abb. 3.2). Auf die Entwicklung des Photolackes folgt eine Ätzprozedur zur Freilegung der Germanium-Nanodrähte im Kontaktbereich, um einen guten elektrischen Kontakt zu ermöglichen. Dazu wird im ersten Ätzschritt die durch ALD gewachsene Al₂O₃ Passivierung im Kontaktbereich mit gepufferter Fluorwasserstoffsäure (buffered hydrofluoric acid, BHF = NH₄F + H₂O + HF) entfernt. Im zweiten Ätzschritt wird mit Iodwasserstoffsäure (hydroiodic acid, HI) die native GeO_x-Schicht von der Oberfläche des Germanium-Nanodrahtes weggeätzt (Abb. 3.3). Im Anschluss wird die Struktur der mikroskopischen Verbindungen mittels Sputterabscheidung aus Aluminium gefertigt (Abb. 3.4). Im letzten Schritt zur Herstellung der Aluminiumleiterbahnen wird das überschüssige Metall mittels Lift-off von der Probe abgehoben und entfernt (Abb. 3.5). Die Aluminiummetallisierung dient in weiterer Folge auch als Quelle für die Diffusion in die Germanium-Nanodrähte.

3 Experimentelle Durchführung

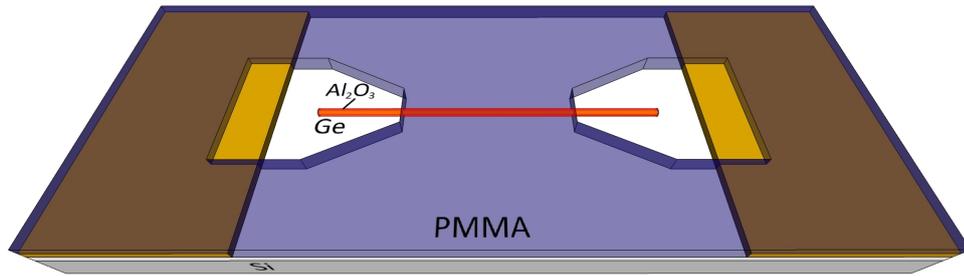


Abbildung 3.2: Mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie werden die mikroskopischen Verbindungen in den Photolack (PMMA) geschrieben.

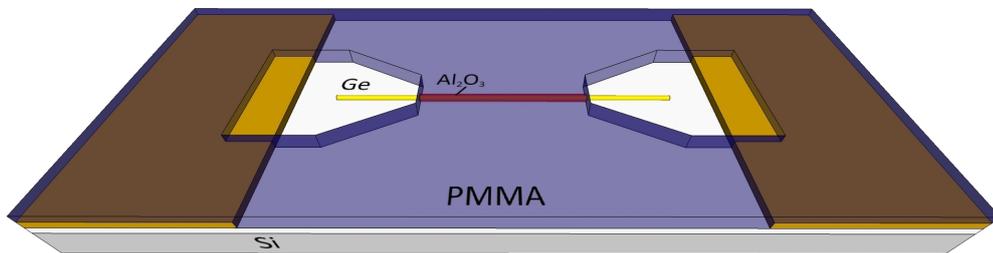


Abbildung 3.3: Mittels Ätzprozedur werden die Ge-Nanodrähte im Kontaktbereich freigelegt.

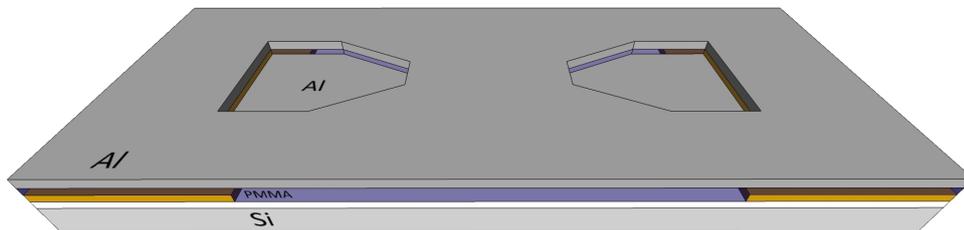


Abbildung 3.4: Beim Sputtern wird Aluminium auf der Probe abgeschieden.

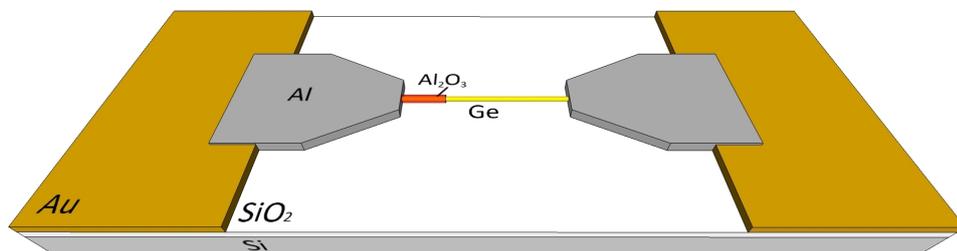


Abbildung 3.5: Beim Liftoff wird das überschüssige Aluminium entfernt. (Bem: Die Al_2O_3 Passivierung ist hier nur einseitig angedeutet.)

3. Ausbildung axialer Al-Ge-Al Heterostrukturen in den Nanodrähten

Zur Herstellung der eigentlichen Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen ist eine thermische Behandlung erforderlich. Dabei sorgt die Diffusion aufgrund stark unterschiedlicher Diffusionskonstanten von Germanium bzw. Aluminium in das jeweils andere Material für einen Austauschprozess. Bei dieser Substitution diffundiert das Germanium aus dem Nanodraht in die Al-Kontakte und wird in weiterer Folge im Nanodraht von den Kontakten her durch Aluminium ersetzt. Dadurch bildet sich eine axiale Al-Ge-Al Heterostruktur im Nanodraht mit atomar-scharfen Grenzschichten zwischen Aluminium und Germanium aus (Abb. 3.6). Nachdem die Nanodrähte einer thermischen Behandlung unterzogen wurden, wird das Ergebnis mit dem REM kontrolliert. Diese Al-Ge Materialsubstitution wird üblicherweise mittels RTA bewerkstelligt. In den folgenden Kapiteln wird auf diesen Prozess, sowie auf alternative Methoden zur Synthese verdrahteter Germanium Quantenpunkten mittels Materialsubstitution eingegangen.

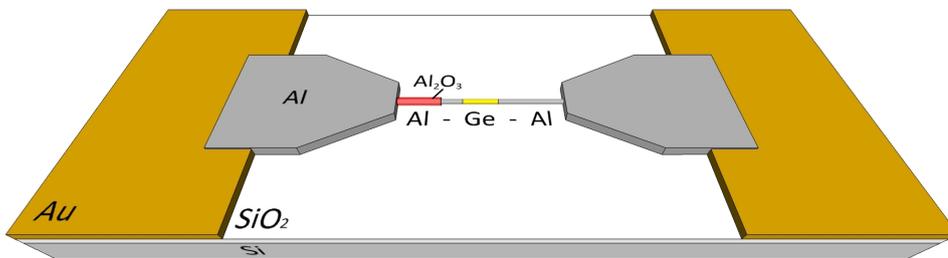


Abbildung 3.6: Nach der thermischen Behandlung (Bem: Die Al_2O_3 Passivierung ist hier nur einseitig angedeutet.)

Eckdaten zu den Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

Die für diese Arbeit verwendeten Ge-Nanodrähte weisen Durchmesser zwischen 25 und 60 nm auf. Die Ge-Nanodrähte wurden zusätzlich mit einer 20 nm dicken Al_2O_3 Passivierung überzogen. Die Nanodrähte sind mindestens $3\ \mu\text{m}$ lang, wobei diese so angeschlossen werden, dass die Kontaktabstände zwischen den Al-Leiterbahnen jeweils $2\ \mu\text{m}$ betragen. Erst durch eine thermisch-induzierte Diffusion findet eine Materialsubstitution zwischen Germanium und Aluminium statt, welche zur Ausbildung einer axiale Al-Ge-Al Heterostruktur im Nanodraht führt. Die daraus resultierende Germaniumsegmentlänge variiert je nach Substitutionsrate und Prozessdauer von 0 nm (vollständig substituiert) bis hin zu der Länge des Kontaktabstandes. Eine vollständige Substitution kommt einem kristallinen Al-Nanodraht gleich. Hier ist das Ziel die Synthese von verdrahteten Quantenpunkten, also Heterostrukturen mit ultrakurzem Ge-Segment deren Segmentlänge etwa dem zweifachen Bohrschen Radius von Germanium ($a_{B_{\text{Ge}}} = 24,3\ \text{nm}$) entspricht.

Eine vorstrukturierte Probe besitzt 19 Felder mit je 6 Goldkontakten (Abb. 3.7), es können also 57 Nanodrähte pro Probe mit zwei Kontakten angeschlossen werden. Das Sub-

3 Experimentelle Durchführung

strat dieser Proben besteht aus hoch p-dotiertem Silizium (Si) mit 100 nm thermischgewachsenen Siliziumdioxid (SiO_2). Auf der Probe befinden sich zusätzlich Backgate-Kontakte, welche mit dem hoch dotierten p-Si unterhalb der SiO_2 -Schicht verbunden sind.

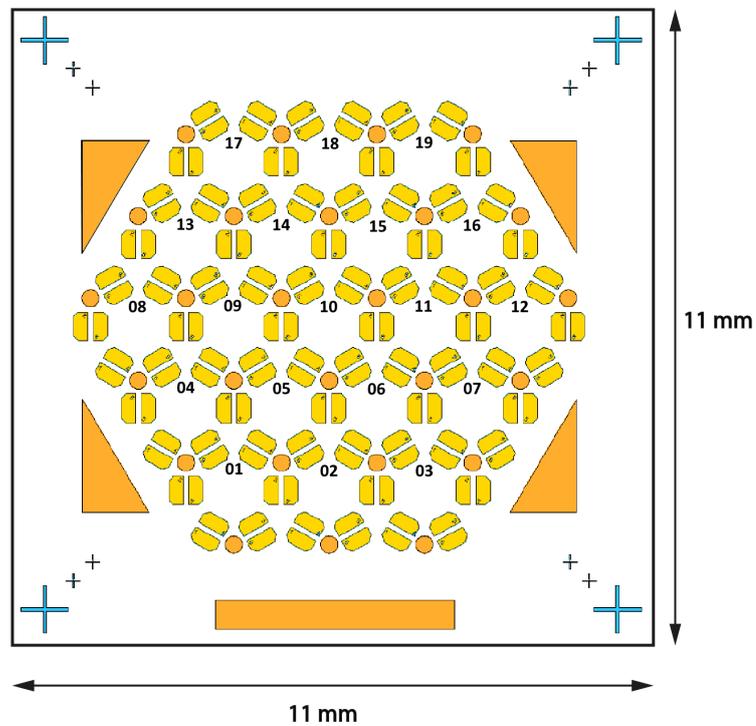


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der mit Goldkontakten (gelb) vorstrukturierten Probe. Die Backgate-Kontakte (orange) sind mit dem hochdotierten Si verbunden. Bild adaptiert von: [26]

3.2 Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente

3.2.1 RTA Prozessierung

Mittels RTA Prozessierung wird die Probe mitsamt den mit Al-Kontakten versehenen Ge-Nanodrähte erhitzt. In Folge diffundiert das Germanium aus den Nanodrähten in die Aluminium-Kontakte und wird dabei im Nanodraht Atomlage für Atomlage von den Kontakten her durch monokristallines Aluminium ersetzt. Mit diesem thermisch-induzierten Austauschprozess können Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit atomar-scharfen Al-Ge Grenzschichten hergestellt werden [23]. Eine weitere Reduktion der Ge-Segmentlänge ist zu einem späteren Zeitpunkt durch Wiederholung der thermischen Behandlung möglich.

Zentrales Element ist der RTA Ofen „UniTemp UTP 1100“ (Abb. 3.8). Dabei handelt es sich um eine mit mehreren Infrarotlampen ausgestattete Prozesskammer, welche auf eine Temperatur von 1000 °C erwärmt werden kann. Die Lampen weisen eine Gesamtleistung von 18 kW auf und können durch diese hohe Leistung Aufheizraten von bis zu 75 °C/s erreichen [67].

Die Prozessvorbereitung sieht eine Probenreinigung in Aceton und Isopropanol vor, damit es zu keiner ungewollten Verdampfung von Rückständen und somit Verunreinigung der Kammer, sowie der Probe selbst, kommt. Beim RTA Prozess befindet sich die Probe mit den Nanodrähten in der Prozesskammer auf einem Trägerwafer, wodurch ein guter thermischer Kontakt garantiert ist. Damit ein gut kontrollierter Prozess gewährleistet wird, sieht die Prozessroutine mehrmaliges Abpumpen und Fluten der Prozesskammer mit Formiergas (H_2N_2) vor [68]. Nach diesen Reinigungsschritten wird ein schneller Temperaturanstieg vorgegeben, anschließend wird die Zieltemperatur eine bestimmte Zeit gehalten und anschließend wird die Abkühlphase durch Flutung der Kammer mit hohem Stickstoffdurchfluss beschleunigt. Der detaillierte Prozessablauf sieht anfangs eine Heizrate von 75 °C/s bis 320 °C vor. Darauf folgend wird eine Heizrate von 50 °C/s bis zum Erreichen der Zieltemperatur von 350 °C vorgegeben, um das Überschwingen der Temperatur zu minimieren. Die übliche Haltezeit beträgt zwischen 15 s und 150 s. Die thermische Behandlung findet unter Formiergasatmosphäre statt, um eine ungewollte Oxidation zu vermeiden. Die Realisierung der gewünschten Ge-Segmentlängen wird durch Vorgabe von Temperatur und Prozessdauer, basierend auf empirischen Daten, gewährleistet. Bei dieser Arbeit wurden ausschließlich Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Kontaktabständen von 2 μm prozessiert und analysiert. Die daraus ermittelten Substitutionsraten sind im Kapitel 4.1.1 zu finden. Die resultierende Ge-Segmentlänge $l_{\text{Ge}_{\text{RES}}}$ ergibt sich aus der Prozessdauer t_{Sub} und der Substitutionsrate R_{Sub} , welche wiederum von der Prozessdauer und der Prozesstemperatur T_{Sub} abhängig ist, zu:

$$l_{\text{Ge}_{\text{RES}}} = l_{\text{Ge}_{\text{IST}}} - t_{\text{Sub}} R_{\text{Sub}}(t_{\text{Sub}}, T_{\text{Sub}}) \quad (3.1)$$

3 Experimentelle Durchführung

Die RTA Prozessierung zeichnet sich aufgrund der hohen Aufheizraten durch eine kurze Prozessdauer in der Größenordnungen von Sekunden bis wenigen Minuten aus.

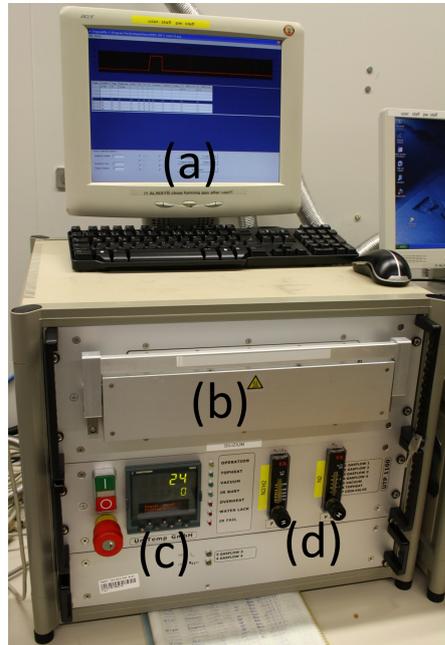


Abbildung 3.8: Foto des RTA Ofens UniTemp UTP 1100: (a) Programmsteuerung, (b) Prozesskammer, (c) Temperaturanzeige, (d) Gasflussanzeige. Foto adaptiert von [68]

3.2.2 In situ Beobachtung von Diffusionsprozessen aufgrund Joulescher Eigenerwärmung im Rasterelektronenmikroskop

Eine alternative Methode zur Herstellung ultrakurzer Segmente wurde in der gezielten Jouleschen Eigenerwärmung von Nanodrähten untersucht. Dabei wird Strom in die jeweilige Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur eingepreßt. Auf Grund des im Vergleich zum Aluminium größeren elektrischen Widerstandes des Ge-Segments wird im Germanium ein Leistungsabfall hervorgerufen, welcher zu einer Temperaturerhöhung des Nanodrahtes führt. Durch diese Erwärmung soll die Al-Ge Materialsubstitution initiiert werden, sodass eine Verkürzung des Ge-Segments erzielt wird. Der Prozessfortschritt wird in situ mit einem REM überwacht. Die Grafik in Abb. 3.9 soll das Konzept der Jouleschen Erwärmung im REM verdeutlichen. Weiters dient diese Untersuchung auch zur Erfassung des Defektverhaltens bei hohen Stromdichten (bzw. Leistungsdichten) in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen.

Die Joulesche Erwärmung wurde in einem REM des Typs „Zeiss NEON 40EsB Cross-Beam“ unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) durchgeführt, siehe Abb. 3.10. Im REM wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV eingestellt und eine Apertur mit einer Blendenöffnungen von $30 \mu\text{m}$ gewählt. Der Arbeitsabstand betrug 5-7 mm. Zuvor wurde die

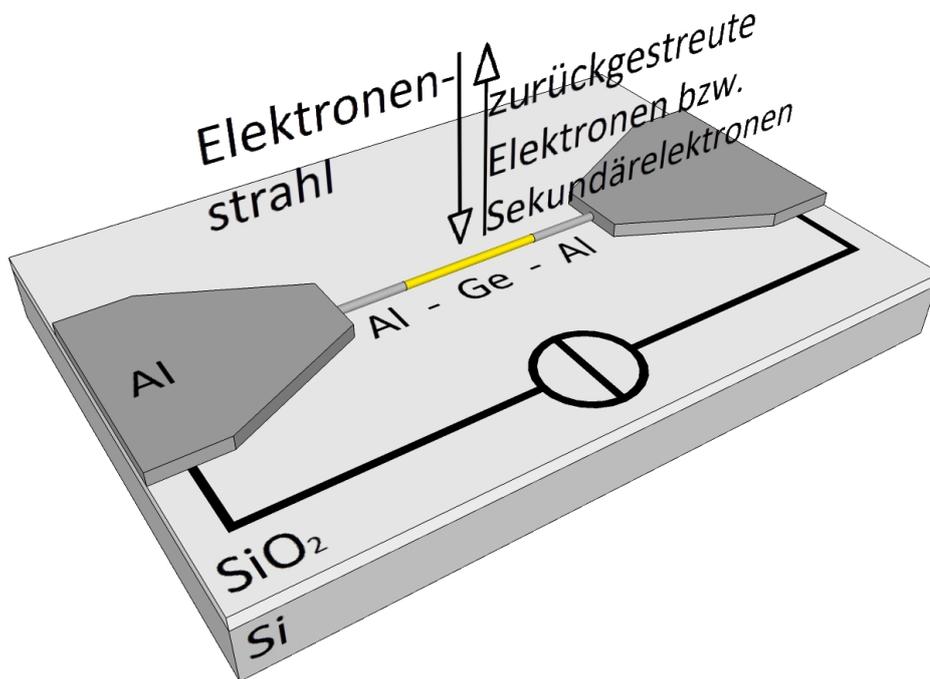


Abbildung 3.9: Joulesche Eigenerwärmung: Joulesche Verluste im Ge-Segment sorgen für eine gezielte Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur. Der Prozessfortschritt wird mittels REM verfolgt. Dabei werden die zurückgestreuten Elektronen, sowie die generierten Sekundärelektronen detektiert.

Probe mit den darauf befindlichen Nanodrähten inklusive einem Aufsatz zum Heizen der Probe in die Probenkammer eingebaut. Die Nanodrähte sind dabei elektrisch über Bonddrähte und anschließende Kabel über eine elektrische Vakuumdurchführung mit einem Strom-Spannungsregler (Source Measure Unit, SMU) außerhalb des REM verbunden. In die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen wurde Strom unter ständiger Anpassung der Spannungsbegrenzung eingeprägt und schrittweise um $2\ \mu\text{A}$ erhöht. Um die Strukturen ins thermische Gleichgewicht zu bringen, war eine Wartezeit von 30 s bei jedem Stromwert vorgesehen. Da der überwiegende Teil der Leistung in das Ge-Segment eingebracht wird, ist ein steiler Temperaturgradient entlang der jeweiligen Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur zu erwarten. Um diesen entgegenzuwirken, wurde die Substrattemperatur mit Hilfe eines Heiztisches erhöht und so die gesamte Probe aufgeheizt. Im Detail besteht dieser Heizaufbau aus einem Heiztisch und einem dazugehörigen Kupferaufsatz mit einem Einschub für ein Keramikplättchen. Zur mechanischen Befestigung wurde die Probe auf ein Keramikplättchen geklebt und mit diesem auf den Kupferaufsatz des Heiztisches geschraubt. Der Temperaturfühler wurde zwischen Heizwendel und Kupferaufsatz befestigt (Abb. 3.11). Das Keramikplättchen besitzt vorstrukturierte Dickschicht-Al-Leiterbahnen und Pins nach au-

3 Experimentelle Durchführung

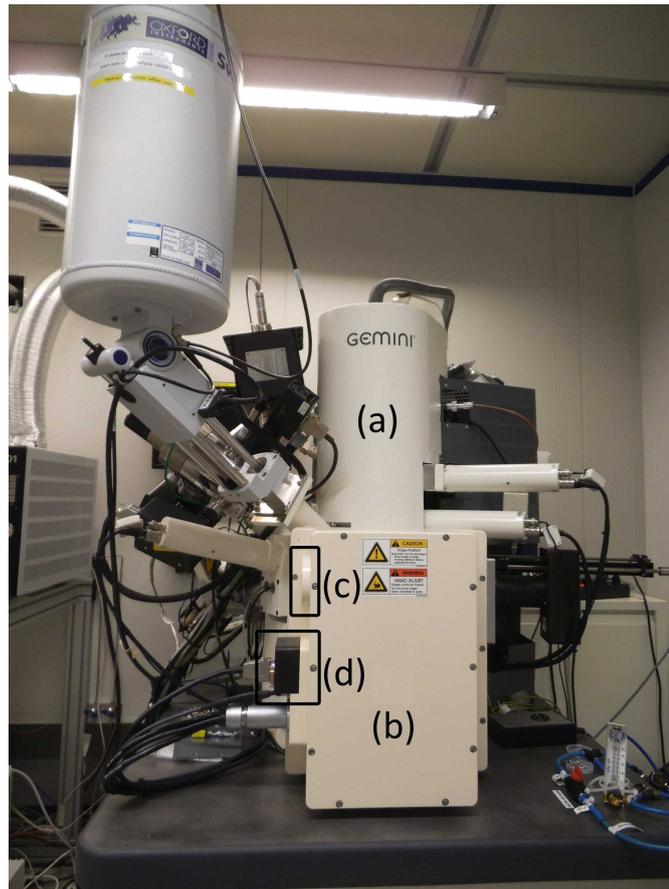


Abbildung 3.10: Foto des REM „Zeiss NEON 40EsB CrossBeam“: (a) Elektronensäule, (b) Probenkammer, (c) Vakuumdurchführung für die Wasserkühlung und die Temperaturregelung des Heiztisches, (d) elektrische Vakuumdurchführung

ßen zur elektrischen Kontaktierung. Bonddrähte verbinden die makroskopischen Au-Kontakte auf der Probe mit den Al-Leiterbahnen der Keramikleiterplatte. An den Pins der Keramikleiterplatte wurden kurze Drähte mit hitzebeständiger Teflonisolierung gelötet und zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit wurden die Drahtansätze mit Kleber versiegelt. Am anderen Ende dieser steifen Drähte mit Teflonisolierung wurde eine Steckerleiste gelötet. Von dieser stellen flexible Drähte die weitere elektrische Verbindung bis zur Vakuumdurchführung her, um die Drehbarkeit des Aufbaus im Elektronenmikroskop weiterhin zu gewährleisten. Außerhalb des REMs befindet sich die SMU zur Regelung des Prozesses. Die Verdrahtung des Messaufbaus im REM ist in Abb. 3.12 zu sehen. Die Kabel zur Temperaturregelung des Heiztisches, sowie die dazugehörigen Schläuche für die Wasserkühlung werden über eine separate Vakuumdurchführung nach außen geführt.

3.2 Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente



Abbildung 3.11: Der Heizaufbau besteht aus dem Heiztisch und einem Kupferaufsatz. Die Probe wurde auf eine Keramikleiterplatte geklebt und an den Kupferaufsatz angeschraubt. Der Temperaturfühler ist zwischen Heizwendel und Kupferaufsatz befestigt (Bildmitte).

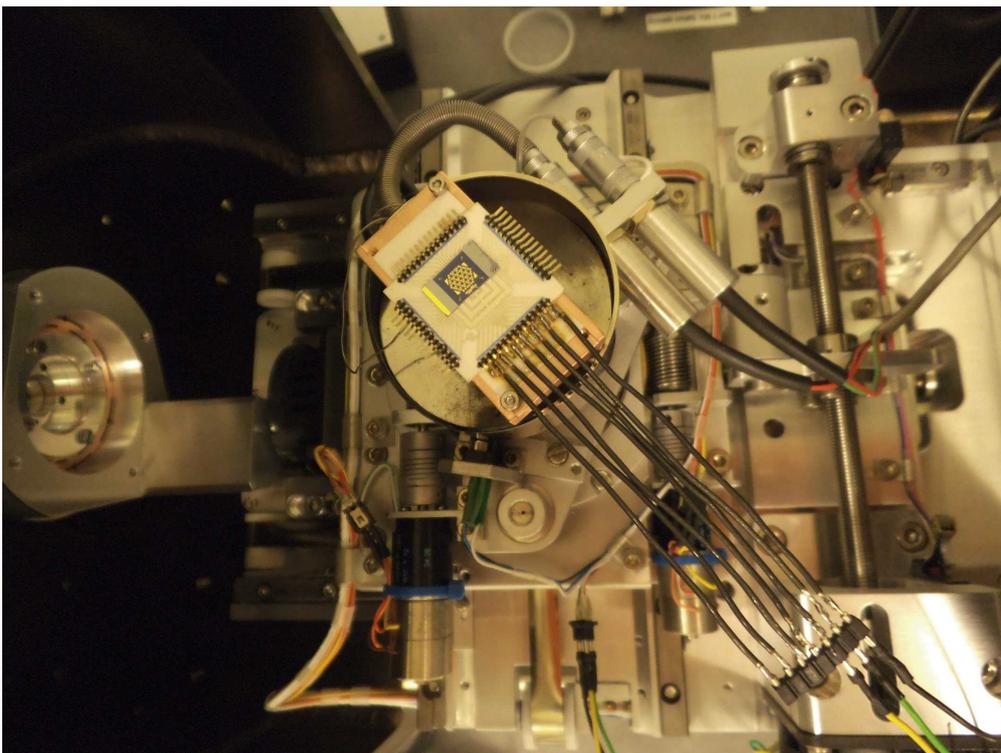


Abbildung 3.12: Verdrahtung des Messaufbaus im Elektronenmikroskop. Steife Drähte mit Teflonbeschichtung führen vom Heizaufbau zu einer Steckerleiste. Von dieser führen flexible Drähte zur Durchführung, um die Drehbarkeit des Aufbaus im REM zu gewährleisten.

3.2.3 In situ Beobachtung der lokalen Erwärmung durch den Laser mittels Raman-Spektroskopie

Als nächste Methode zur Synthese ultrakurzer Ge-Segmente aus Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen wird die lokale Erwärmung durch den Laser vorgestellt. Auch bei dieser Methode ist das Ziel die Initiierung der Al-Ge Austauschreaktion, wenngleich die in situ Beobachtung des Prozesses hier durch die Raman-Spektroskopie indirekt über die Temperatur des Germaniums erfolgt. Der Wärmeeintrag findet durch die Übertragung der Energie von den Photonen eines gebündelten Laserstrahls auf die Phononen im Nanodraht und auf die Phononen im Nahbereich (Al-Kontakte, Si + SiO₂ Substrat) um diesen statt. Das inelastisch gestreute Licht wird mittels Raman-Spektroskopie analysiert und zur Prozesskontrolle herangezogen. Dabei kann auf das thermische Verhalten, die strukturelle Zusammensetzung, sowie auf den quantitativen Gehalt an Germanium im Nanodraht geschlossen werden. Die Grafik in Abb. 3.13 soll die Idee der in situ Beobachtung der lokalen Erwärmung durch den Laser mittels Raman-Spektroskopie verdeutlichen.

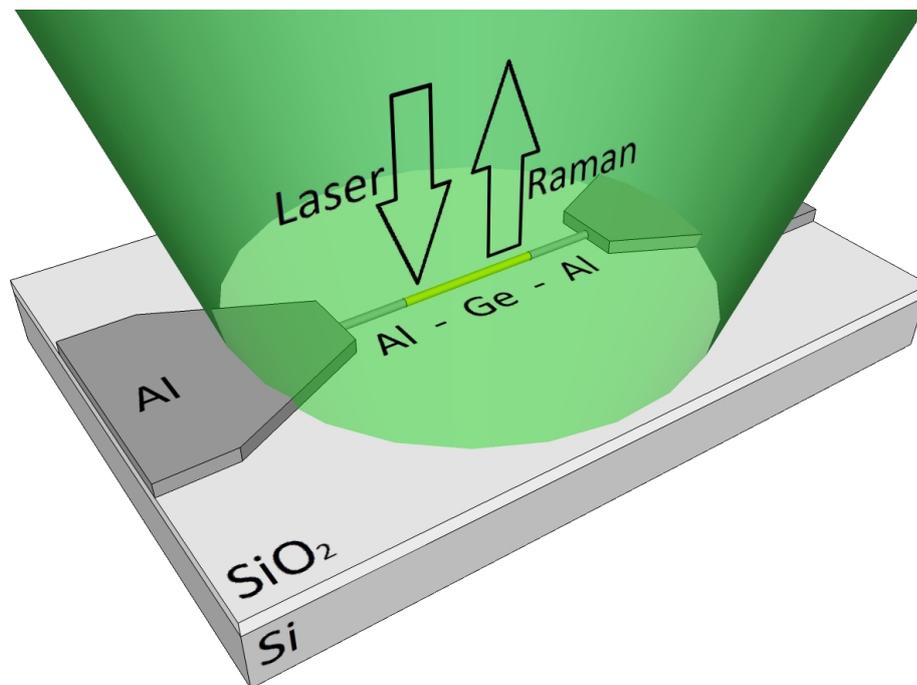


Abbildung 3.13: Lokales Heizen mittels Laser: Ein fokussierter Laserstrahl sorgt für eine gezielte Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur. Die inelastisch zurückgestreuten Photonen dienen der in situ Beobachtung mittels Raman-Spektroskopie.

Bei dieser Methode kommt der Aufbau eines Raman-Mikroskops WITec alpha300 unter atmosphärischen Druck zum Einsatz. Das konfokale Raman-Setup ist in zurückge-

3.2 Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente

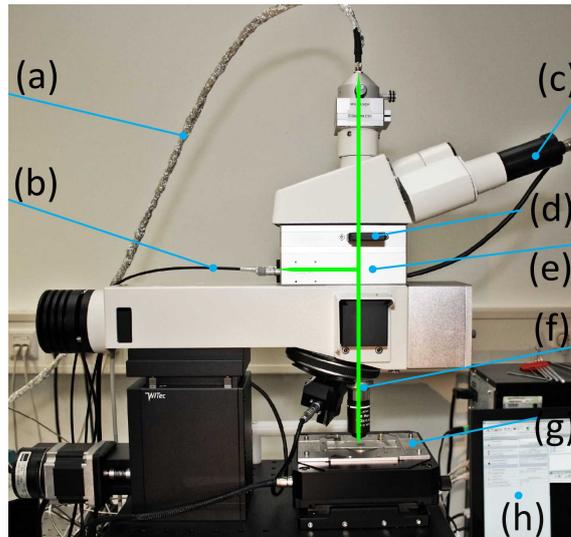


Abbildung 3.14: Foto des Raman-Mikroskops WITec Alpha300: (a) Detektionsfaser, (b) Glasfaser vom Laser, (c) Okular mit CCD Kamera, (d) Filter, (e) Strahlteiler, (f) Objektiv, (g) XY-Tisch, (h) PC mit WITec Software. Foto adaptiert von [68]

streuter Geometrie angeordnet, siehe Abb. 3.14. Die wichtigsten Komponenten umfassen einen frequenzverdoppelnden Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ im Dauerstichbetrieb, ein Spektrometer mit einem Reflexionsgitter (grating), einen CCD Detektor, ein Mikroskop mit Kamera und eine entsprechende Software. Nähere Details zum Raman-Spektroskop finden sich in der Tabelle 3.1. Über den Mikroskop-Turm stehen mehrere Objektive zur Auswahl, die für diese Untersuchung verwendeten Objektive werden weiter unten näher erläutert.

Laser:	Nd:YAG Wellenlänge maximale Lichtleistung Polarisation	Frequenzverdoppelnd $\lambda = 532 \text{ nm}$ $P_{max} = 35 \text{ mW}$ Linear
Strahlteiler:	dichromatisch	
Filter:	Semrock 532 nm RazorEdge	Langpass Filter
Spektrometer:	WITec UHTS300: Reflexionsgitter (Grating) Brennweite (focal length) Blendenzahl (aperture ratio) Pixeldichte (pixel resolution)	$\Lambda^{-1} = 1800 \text{ g/mm}$ $f = 300 \text{ mm}$ $k = f/4$ $< 0.9 \text{ cm}^{-1}$
Detektor:	CCD Andor DV401-BV	

Tabelle 3.1: Technische Daten des Raman-Setups WITec Alpha300 [69]

3 Experimentelle Durchführung

Die Probe wird am Probenhalter des Raman-Setups fixiert. Das Laserlicht wird in das System über eine polarisationserhaltende Glasfaser eingekoppelt, passiert dann einen Strahlteiler und wird auf die Objektoberfläche mit einem achromatischen Objektiv fokussiert [69]. Das gestreute Licht wird wieder durch dasselbe Objektiv aufgefangen, gefiltert und zum Spektrometer geführt. Der Strahlengang ist in Abb. 3.15 schematisch dargestellt.

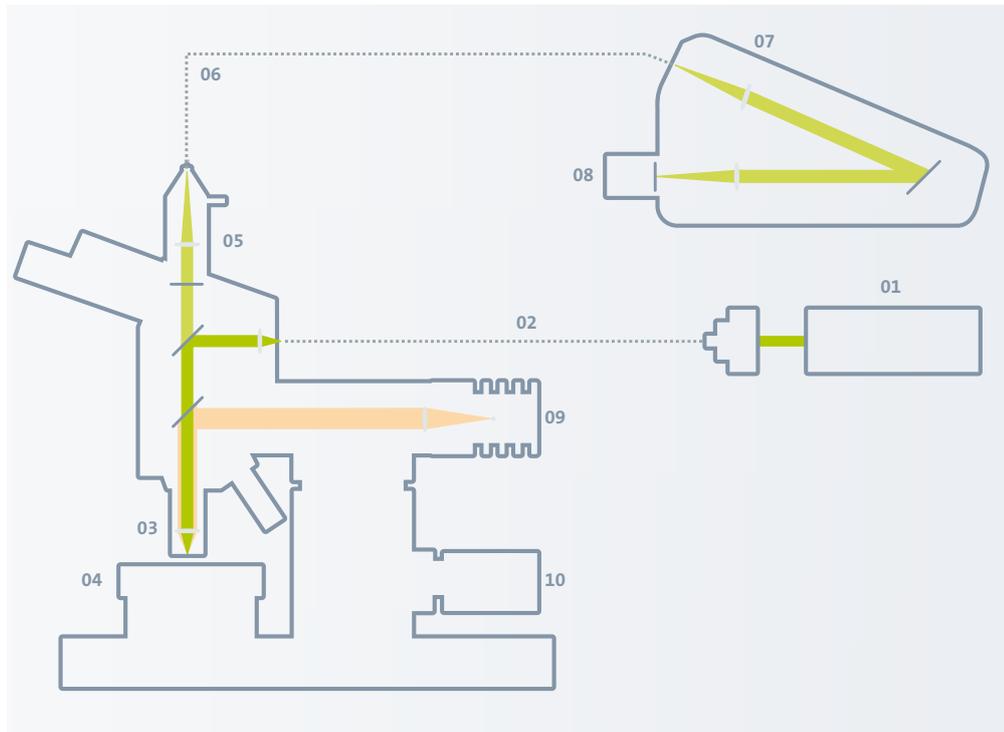


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Strahlengangs durch das Raman-Mikroskop. 01 Laser, 02 polarisationserhaltende Glasfaser, 03 Objektiv, 04 XY-Tisch, 05 Filter, 06 Glasfaser, 07 Spektrometer, 08 CCD Detektor, 09 Weißlichtbeleuchtung, 10 Höhenverstellung [70]

Üblicherweise werden Raman-Spektren mit verhältnismäßig geringer Leistung aufgenommen, sodass es zu keiner Erwärmung der Probe kommt. Jedoch wird beim Heizen mittels fokussiertem Laserstrahl die Laserleistung sukzessive erhöht, um im Nanodraht jene Temperatur zu erreichen, bei welcher die Substitution effektiv startet. Um einen möglichst großen Energieeintrag durch das Laserlicht auf den Nanodraht zu gewährleisten, ist bei noch geringer Laserleistung eine Feinjustierung mit dem XY-Tisch erforderlich. Dazu muss zunächst der Laser präzise in der Mitte des Germaniumsegments positioniert werden. Dies ist nur durch Maximierung des Germanium-Signals im Raman-Spektrum möglich, da die Dimensionen von Nanodrähten unter der Auflösungsgrenze optischer Mikroskope liegen. Eine weitere Optimierung erfolgt durch die Kollimation des Laserstrahls. Damit sich der Nanodraht im Fokus des Laserstrahls be-

findet, kann der Arbeitsabstand des Objektivs mittels Höhenverstellung angefahren werden. Schlussendlich wird der größtmögliche Energieeintrag in den Nanodraht bei paralleler Polarisation des Lichtes in Bezug auf den Nanodraht erzielt.

Aufgrund einer runden Blende ergibt sich ein radialsymmetrisches Airy-Intensitätsprofil, welches im Detail vom gewählten Objektiv abhängt. (Die Formeln dazu finden sich im Kapitel 2.4.2.) In der Tabelle 3.2 sind die Eigenschaften der verwendeten Objektive und deren berechneten Fokusdurchmesser bei einer Wellenlänge von 532 nm zusammengefasst. Der Durchmesser im Brennpunkt ist mit dem Nikon Objektiv mit 20-facher Vergrößerung mehr als doppelt so groß als mit dem Nikon Objektiv mit 100-facher Vergrößerung. Nicht nur der innerste Kreis des Airy-Scheibchens ist bei der Verwendung dieses Objektivs ausgedehnter, auch der weitere Verlauf des Intensitätsprofils über den Radius ist flacher. Da der Kontaktabstand der verwendeten Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen $2\ \mu\text{m}$ beträgt, kann unter Verwendung des 20x Objektivs der Nanodraht inklusive den Randbereichen der Kontakte mittels fokussiertem Laserstrahl erhitzt werden. Dies ist eine notwendige Bedingung für den Abtransport des Germaniums aus dem Nanodraht in die mikroskopischen Al-Kontakte bei der Materialsubstitution.

	Ver- größerung M	Numerische Apertur NA	Trans- mission T (%)	Arbeits- abstand WD (mm)	Fokus- durchmesser d (nm)
Nikon E Plan	20x	0,40	78,0	3,80	1623
Nikon E Plan	100x	0,90	52,1	0,23	721
Zeiss	100x	0,75	39,9	4,00	865

Tabelle 3.2: Eigenschaften der verwendeten Objektive bei einer Wellenlänge von 532 nm, sowie die daraus resultierenden Fokusdurchmesser der Airy-Scheibchen.

3 Experimentelle Durchführung

In der folgenden Abb. 3.16 werden die Intensitätsprofile unter Verwendung des Objektivs mit 20-facher Vergrößerung mit dem mit 100-facher Vergrößerung gegenübergestellt. Diese Berechnungen ergeben Intensitäten von bis zu $4 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ im Zentrum des Laserstrahls.

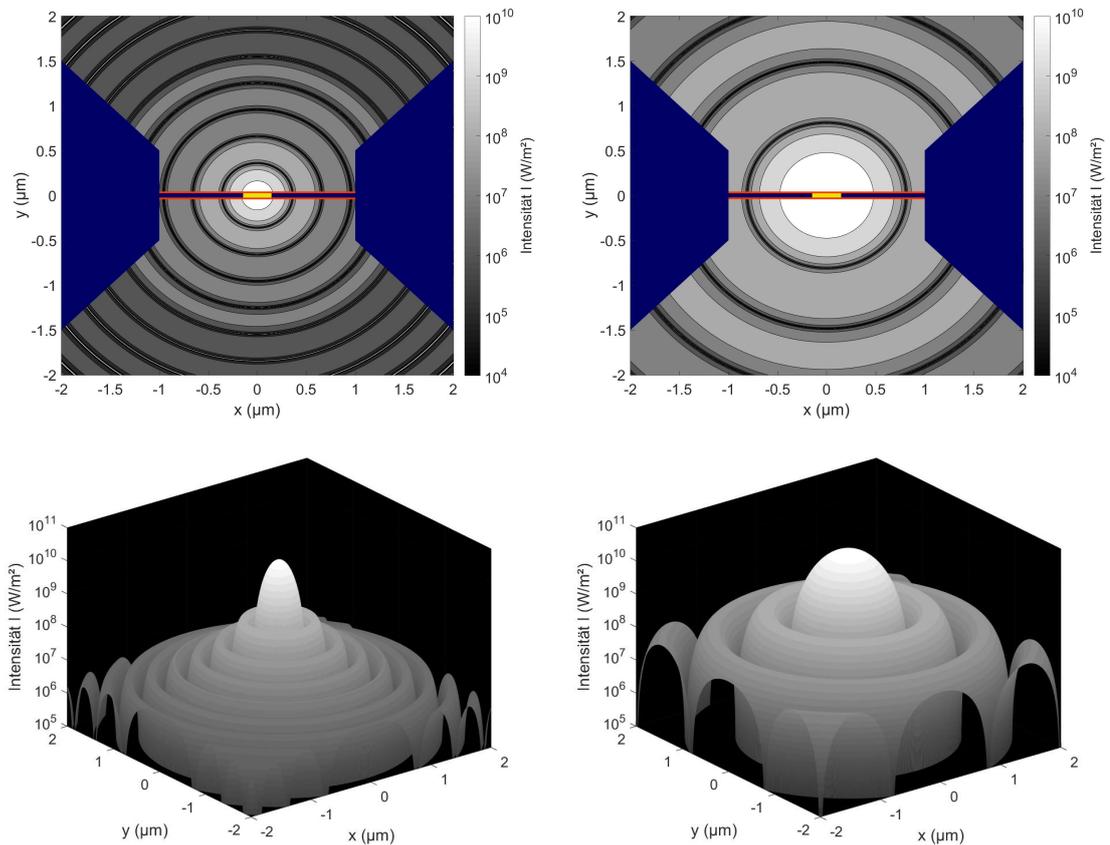


Abbildung 3.16: Matlab Berechnungen der Airy-Beugungsringe mit dem Nikon Objektiv mit 100-facher (links) und 20-facher Vergrößerung (rechts). Oben sind die 2D Darstellungen der Intensitätsprofile mit maßstabsgetreuen Nanodraht-Heterostrukturen und Kontakten abgebildet. Unten sind die jeweiligen 3D Darstellungen gezeigt. Je heller der Grauton, desto höher ist die Intensität im jeweiligen Punkt. Zur Berechnung wurden für das 100x Objektiv eine Leistung von 30 mW und für das 20x Objektiv 5 mW herangezogen. Die Intensitäten im Zentrum des Laserstrahls sind mit bis zu $4 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ annähernd gleich.

Als vorbereitende Maßnahme wurde das Substrat mit den darauf befindlichen Nanodraht-Heterostrukturen mit Hilfe eines elektrischen Heizelements erwärmt, um die Veränderung der Germanium-Raman-Linie bei Erwärmung zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde die Probe auf ein zur elektrischen Isolation fungierendes Keramikplättchen und in weiterer Folge auf das Heizelement geklebt. Ein zusätzlicher Glasträger

3.2 Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente

dient zur mechanischen Befestigung unter dem Raman-Mikroskop. Das Widerstandselement wurde mit Hilfe einer SMU auf die entsprechenden Leistungen geregelt, wobei die Temperaturkontrolle mittels PT100 Normwiderstand und Multimeter gegeben war. Damit wurde ein Temperaturbereich von 100 °C angesteuert. Der Aufbau dazu ist in Abb. 3.17 zu sehen.



Abbildung 3.17: Heizelement mit der Probe. Die zwei inneren Pins werden für die Leistungszufuhr zum Heizelement verwendet und die zwei äußeren Pins dienen zur Temperaturkontrolle mittels PT100 Normwiderstand.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die gesammelten Ergebnisse der drei unterschiedlichen Methoden zur Herstellung ultrakurzer Germaniumsegmente zur Diskussion gegenübergestellt und miteinander verglichen. Im ersten Unterkapitel werden die Prozessparameter für die RTA Prozessierung näher diskutiert und die Notwendigkeit für die Entwicklung alternativer Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente mittels Materialsubstitution gezeigt. Daraufhin folgen die Ergebnisse der Jouleschen Eigen erwärmung und der Methode des lokalen Heizens mittels Laser von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen. Am Ende des Kapitels befindet sich ein ausführlicher Vergleich dieser Methoden.

4.1 RTA Prozessierung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

Die RTA Prozessierung ist die Standardmethode zur Synthese kurzer Germaniumsegmente in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen. Dabei befindet sich die Probe mit all den darauf befindlichen Nanodrähten in gutem thermischen Kontakt mit einem Trägerwafer in der Prozesskammer, wodurch sich eine homogene Temperaturverteilung über die gesamte Probe und im Speziellen entlang der jeweiligen Nanodrähte ergibt. Dies hat zur Folge, dass bei einer geeigneten Temperatur das Germanium in das Aluminium diffundieren kann und die Nanodrähte über die Aluminiumzuleitungen verlässt. Das Aluminium wiederum diffundiert von den mikroskopischen Leiterbahnen in den Nanodraht, besetzt die frei werdenden Plätze und bildet dort eine kristalline Struktur aus. Die durch diese Substitution entstehenden Übergänge vom kristallinen Aluminium zum Germanium sind atomar-scharf (siehe Abb. 4.1), wodurch sich mit dieser Methode perfekte Nanodraht-Heterostrukturen aus Al-Ge-Al herstellen lassen.

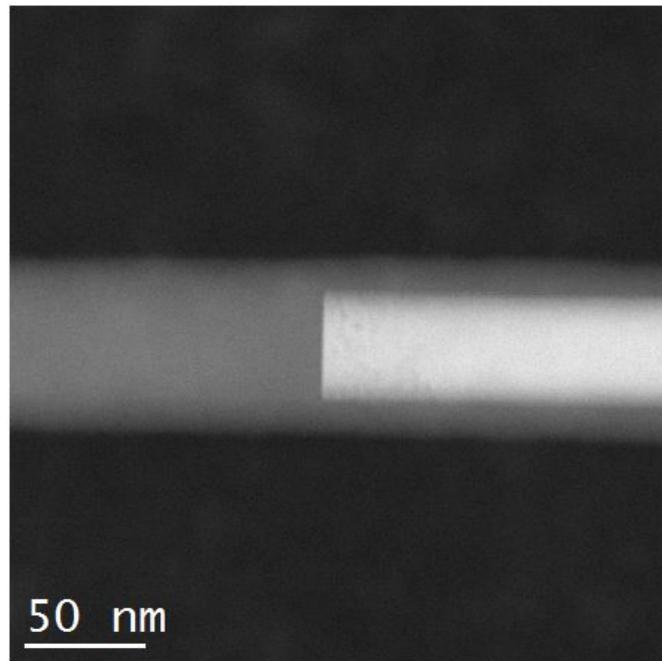


Abbildung 4.1: Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von einem Ausschnitt einer Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur, welche mittels RTA Prozess gefertigt wurde. Es zeigt dessen Al-Ge Grenzschicht, wobei das Germanium weiß und das kristalline Aluminium grau dargestellt ist.

4.1.1 Bestimmung der Prozessparameter

Durch Temperatur- und Zeitvorgabe wird eine gute Kontrollierbarkeit des Prozesses erreicht. Im Wesentlichen bestimmen diese beiden Parameter die Substitutionsraten. Um adäquate Substitutionsraten zu gewährleisten, liegt die übliche Prozessstemperatur etwas über jener Temperatur, bei welcher die Substitution effektiv startet. Allerdings unterscheiden sich die Substitutionsraten von Nanodraht zu Nanodraht auf ein und derselben Probe, wodurch es mit dieser Methode nicht möglich ist, viele Segmente gleicher Länge herzustellen. In Abb. 4.2 ist eine typische Verteilung von Segmentlängen nach der thermischen Behandlung dargestellt. Aus diesem Histogramm wird ersichtlich, dass sich nach einem Substitutionsschritt nur jeweils maximal sechs Heterostrukturen pro 50 nm Intervall befinden. Um nun verdrahtete Quantenpunkte (Germaniumsegmentlänge $l_{Ge} < 2 a_{B_{Ge}} = 48,6 \text{ nm}$; $a_{B_{Ge}}$... Bohrsche Radius der Exzitonen bei Germanium [33, 34, 26]) zu synthetisieren, könnte entweder die Prozesszeit verlängert werden oder es könnten weitere kürzere Prozessschritte folgen. Jedoch ist aufgrund der großen Streuung der Segmentlängen die Ausbeute zur gezielten Herstellung einer bestimmten Segmentlänge (50 nm Intervall) kleiner als 15 %.

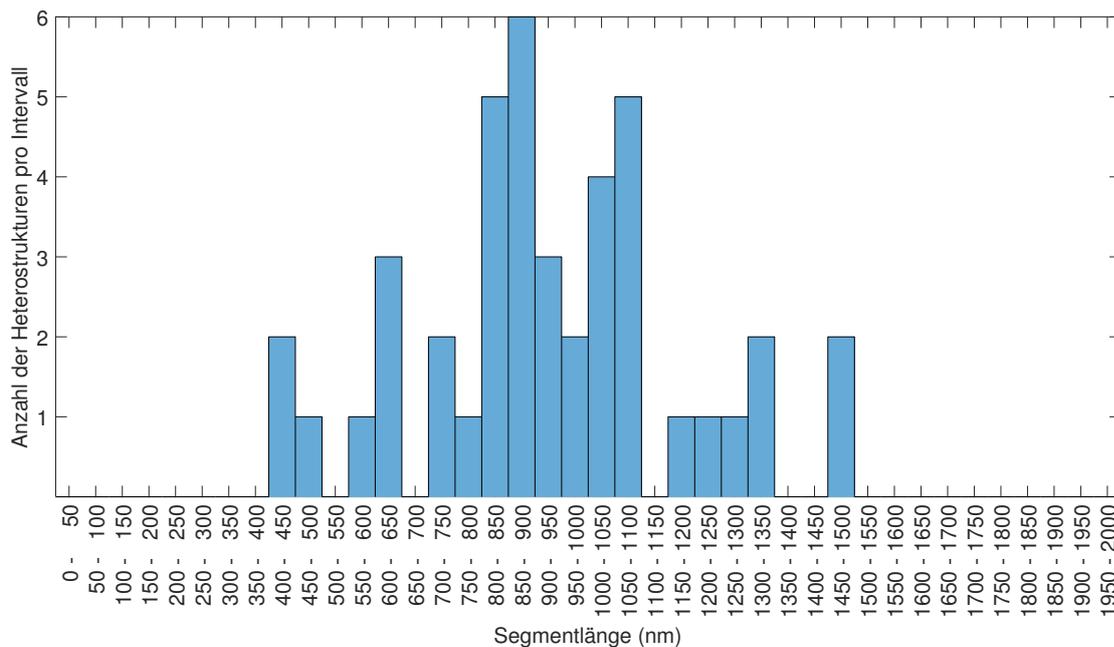


Abbildung 4.2: Histogramm der Segmentlängen einer Probe nach einem Substitutionsschritt mit der Prozessdauer von 120 s bei 350 °C. Der Kontaktabstand der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen beträgt jeweils $2 \mu\text{m}$, diese Distanz entspricht der maximalen Segmentlänge vor der thermischen Behandlung.

Die Grafik in Abb. 4.3 zeigt den Verlauf der Substitutionsraten einiger Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen, deren Segmente durch vielmalige thermische Behandlungen

4 Ergebnisse und Diskussion

gen sukzessive verkleinert wurden. Das Resultat ist verblüffend, da bei einigen Nanodrähten, welche zunächst sehr große Substitutionsraten aufwiesen, bei einer weiteren thermischen Prozessierung die Substitution deutlich langsamer verlief. Wiederum andere Nanodrähte, welche auf derselben Probe nur wenige Millimeter entfernt liegen, zeigen das genau entgegengesetzte Verhalten. Diese Tatsache erschwert die zielgerichtete Synthese von ultrakurzen Ge-Segmenten. Der Grund für dieses variierende Diffusionsverhalten dürfte in der zeitlichen Variation des Startzeitpunktes der Diffusion liegen. Vergleicht man nämlich in Abb. 4.4 den jeweils ersten Substitutionsschritt (a) mit den darauf folgenden (b), so ist zu erkennen, dass die Streuung der Substitutionsraten um den Medianwert bei ersteren wesentlich größer ist. Dies ist an der Größe der Box ersichtlich, welche die Streuung repräsentiert. Eine mögliche Erklärung hierfür findet sich im „Durchstoßen“ des Materialkontaktes zwischen dem Germanium-Nanodraht und dem gesputterten Aluminium beim ersten Substitutionsschritt. Folglich hat dieser initiale Anstoß eine größere Auswirkung auf die Streuung der Substitutionsrate. Darüber hinaus ist in dieser Abbildung ersichtlich, dass die Substitutionsrate mit Fortdauer des Prozesses ansteigt.

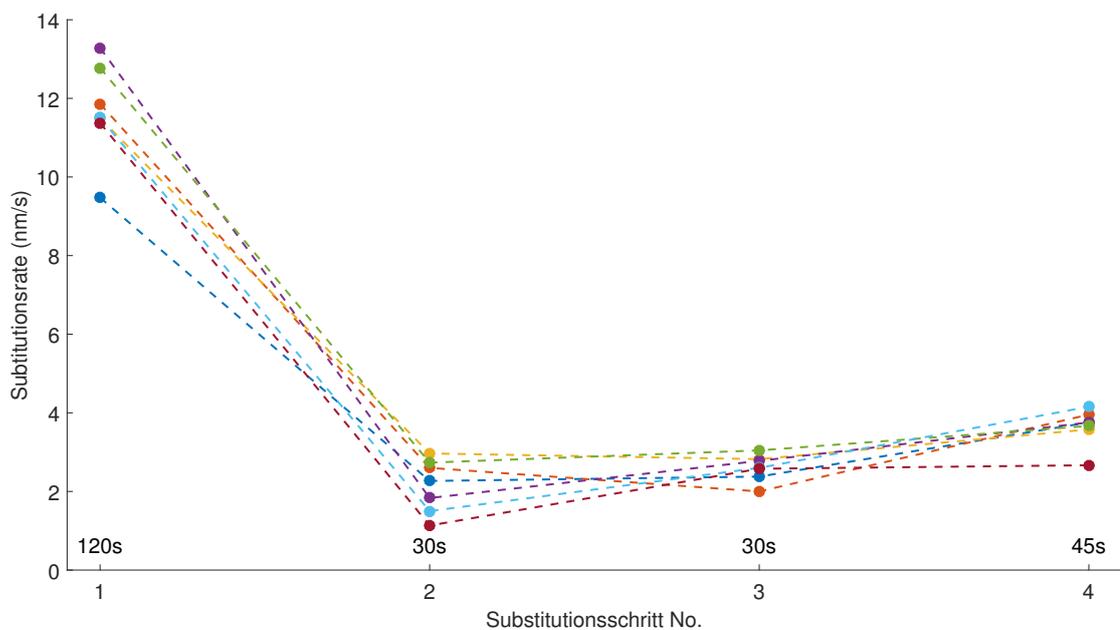


Abbildung 4.3: Verlauf der Substitutionsraten von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen bei mehrmaliger thermischer Prozessierung. Zu beachten ist, dass die Prozessdauer von Schritt zu Schritt variiert. Kreuzende Linien deuten auf einen Wechsel von verhältnismäßig langsamen zu schnellen Substitutionsraten und umgekehrt hin.

4.1 RTA Prozessierung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

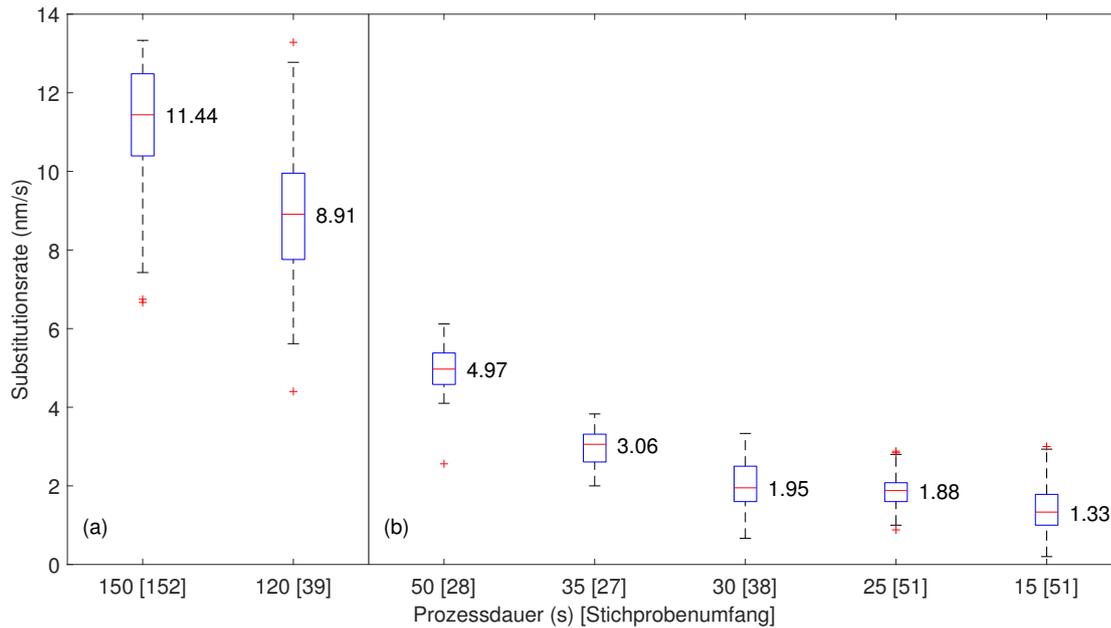


Abbildung 4.4: Auswertung der Substitutionsraten bei Prozessdauern zwischen 150 s und 15 s von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit $2 \mu\text{m}$ Kontaktabstand. (a) Jeweils erster Substitutionsschritt; (b) weitere Substitutionsschritte, bei bereits vorhandenen Segmenten. In den eckigen Klammern ist der jeweilige Stichprobenumfang angegeben. Die roten Striche mit den Zahlenwerten geben die Medianwerte wieder. In den Boxen sind 50 % der jeweiligen Stichprobe enthalten, diese reichen vom 25 %-Quantil bis zum 75 %-Quantil. Die roten Kreuze kennzeichnen statistische Ausreißer. Zu beachten ist, dass bei einer Prozessdauer von 150 s der Maximalwert (13,33 nm/s) dem einer vollständigen Substitution des Nanodrahtes gleichbedeutend ist.

4.1.2 Herausforderungen

Obwohl die Germanium Nanodrähte mit einer Passivierung vor Oxidation geschützt sind, existiert an der Oberfläche des Nanodrahtes eine dünne Germaniumoxidschicht [71, 27]. Mehrmalige thermische Prozessierung fördert aufgrund von Sauerstoff-Diffusion das Wachstum des Germaniumoxids. Deshalb sollte die thermische Belastung möglichst gering gehalten werden – in der Praxis sollte daher die Anzahl der Substitutionsschritte gering sein. Die gleichzeitige thermische Prozessierung aller Nanodrähte hat den wesentlicher Nachteil, dass eine gezielte Herstellung von ultrakurzen Ge-Segmenten mit adäquater Ausbeute nicht möglich ist, weil statistische Schwankungen im Prozess eine breite Verteilung der Ge-Segmentlängen zur Folge haben. Daher wurden alternative Methoden zur gezielten Synthese ultrakurzer Segmente untersucht, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden sollen.

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Jouleschen Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen präsentiert. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wird Strom in die Nanodrähte eingepreßt, um diese gezielt zu erwärmen. Im Idealfall setzt diese Eigenerwärmung eine Substitutionsreaktion im Materialsystem Al-Ge in Gang, wodurch es letztendlich zu einer kontrollierbaren Reduktion der Ge-Segmentlänge kommt. Dabei wurde der Prozessfortschritt mittels Elektronenmikroskopie in situ beobachtet. Zu Beginn des Kapitels vermittelt ein Simulationsergebnis einen Eindruck über die theoretisch erzielbaren Temperaturen. Anschließend werden die Ergebnisse der Jouleschen Eigenerwärmung im REM anhand deren visuellen Merkmalen diskutiert. Die detaillierten Ergebnisse einer EDX-Analyse im TEM bringen weitere Aufschlüsse. Danach werden die Details zu den Strom-Spannungskennlinien dargelegt. Mit der Auswertung der elektrischen Messwerte wird ein Überblick über die Ergebnisse geschaffen und anhand dieser die Effektivität des Verfahrens diskutiert. Gegen Ende des Kapitels werden die Herausforderungen bei dieser Methode erörtert.

4.2.1 Simulation des Temperaturprofils

Eine Simulation soll die Erwärmung von stromdurchflossenen Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen visualisieren. Dazu wurde ein Modell mit den typischen physikalischen Abmessungen der zu untersuchenden Strukturen erstellt. Der Nanodraht wurde hierbei idealisiert mit einer runden Querschnittsfläche modelliert. Die spezifischen Widerstände wurden aus realen Messwerten ermittelt, für die Wärmeleitfähigkeit wurden aus Mangel an Verfügbarkeit dieser Werte für Nanostrukturen Bulk-Werte herangezogen. Aufgrund dieser und weiterer Modellvereinfachungen kann sich die tatsächliche Temperatur von der simulierten Temperatur unterscheiden. Zum Einen ist die thermische Leitfähigkeit von Halbleiternanodrähten signifikant kleiner als die entsprechenden Werte für Bulkmaterialien [72]. Dies würde bedeuten, dass höhere Temperaturen zu erwarten sind. Zum Anderen wurden ballistische Transporteffekte, sowie die Stoßionisation in dieser Simulation nicht berücksichtigt. Die beiden letztgenannten Effekte würden ersten Einschätzungen zufolge ein unsymmetrisches Temperaturprofil hervorrufen. Weiters wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nicht berücksichtigt. Die Simulation wurde auch vereinfacht ohne thermischer Abstrahlung durchgeführt. Die 3D Simulation ergab, dass die Wärmeleitung hauptsächlich entlang des Nanodrahtes stattfindet, daher ist die Querschnittsfläche in dieser Hinsicht von besonderer Bedeutung. Da ein dünner Nanodraht einen größeren thermischen Widerstand besitzt, erwärmt sich dieser leichter.

Das Simulationsergebnis in Abb. 4.5 zeigt die Temperaturverteilung entlang von vier Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unterschiedlichen Ge-Segmentlängen auf-

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

grund Joulescher Eigenerwärmung unter der Verwendung realer Strom-Spannungswerte. Dabei ist ein näherungsweise linearer, steiler Temperaturgradient entlang der c-Al Bereiche des Nanodrahtes zu erkennen, wobei die Temperatur an den mikroskopischen Kontakten praktisch auf Umgebungstemperatur abfällt (32°C bis 57°C). Im Germaniumsegment ist ein parabolischer Anstieg des Temperaturverlaufes bis hin zur Maximaltemperatur in der Segmentmitte zu erkennen. Für die Al-Ge Substitution muss die Temperatur an der Grenzschicht (strichlierte Linie) zwischen Aluminium und Germanium 288°C übersteigen. Wie das Ergebnis dieser Simulation veranschaulicht, kann diese Temperatur bei hinreichendem Leistungsabfall erreicht werden. Jedoch verhindert der Abfall der Temperatur hin zu den mikroskopischen Kontakten eine weitere Diffusion des Germaniums in die c-Al Bereiche des Nanodrahtes. Um diesen steilen Temperaturgradienten zu den Kontakten hin entgegen zu wirken, wurde bei einigen Experimenten die Substrattemperatur mit Hilfe eines Heiztisches erhöht. Für ein 440 nm langes Ge-Segment ergeben sich in der Simulation bei einem Leistungsabfall von $330\ \mu\text{W}$ (blaue Linie) sogar Temperaturen jenseits des Schmelzpunktes von Aluminium (Bulk Wert: 660°C). Im Hinblick auf Diffusionsphänomene befindet sich der interessante Bereich zwischen 288°C und 660°C .

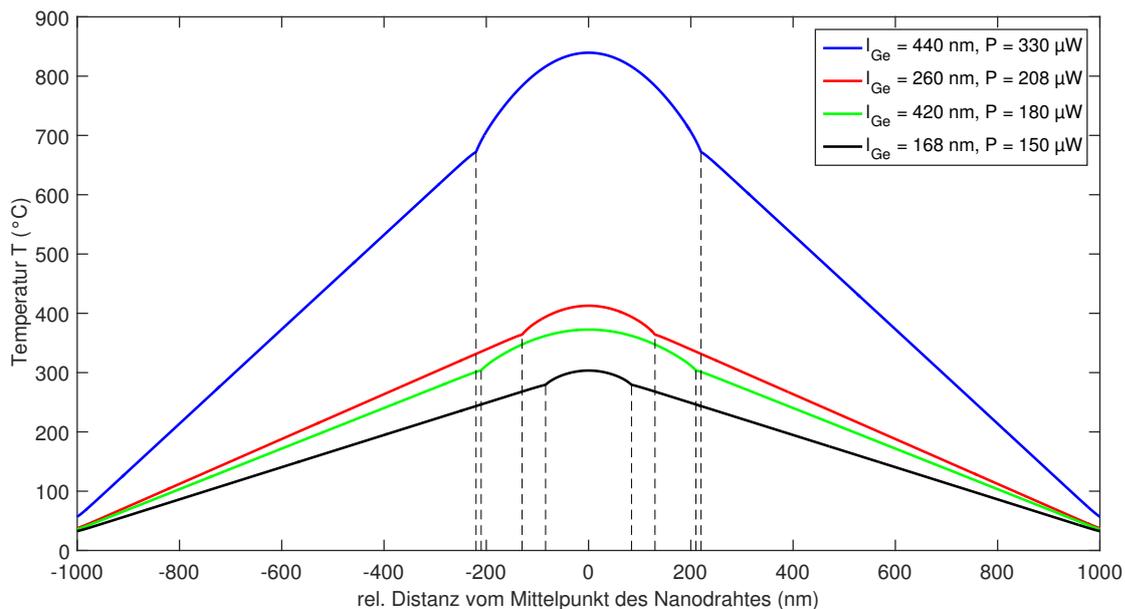


Abbildung 4.5: Simulierte Erwärmung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unterschiedlich langen Ge-Segmenten und einem Durchmesser von 30 nm aufgrund eingprägter Ströme bei vorgegebenen spezifischen Widerständen (basierend auf realen Strom-Spannungspaaren). Die Simulation zeigt ein inhomogenes Temperaturprofil entlang des Nanodrahtes. Die strichlierten Linien Kennzeichnen die jeweilige Al-Ge Grenzschicht. Der Kontaktabstand beträgt jeweils $2\ \mu\text{m}$.

Dem Trend in Abb. 4.6 zufolge erwärmen sich bei gleichem Strom längere Segmen-

4 Ergebnisse und Diskussion

te stärker. Wie erwartet ist die Erwärmung bei höheren Strömen größer. Daher ist es, nicht zuletzt aufgrund der Unterbestimmung der thermischen Leitfähigkeit denkbar, dass auch eine Erwärmung über den Schmelzpunkt von Germanium bei langen Ge-Segmenten (> 500 nm) und bei entsprechend hohen Strömen ($100 \mu\text{A}$) möglich ist. Weiters ist zu beachten, dass die Schmelzpunkte von Nanomaterialien deutlich unter denen der Bulk Werte liegen können. Im Rahmen dieser Arbeit haben erste Hochtemperaturuntersuchungen an diesen Nanodrähten deutlich niedrigere Schmelztemperaturen im Vergleich zu Bulk, sowohl für Aluminium (ca. 560°C statt 660°C bei Bulk) als auch für Germanium (ca. 883°C statt 937°C bei Bulk), ergeben. Ähnliches wurde auch schon an anderer Stelle publiziert: [73, 49, 74].

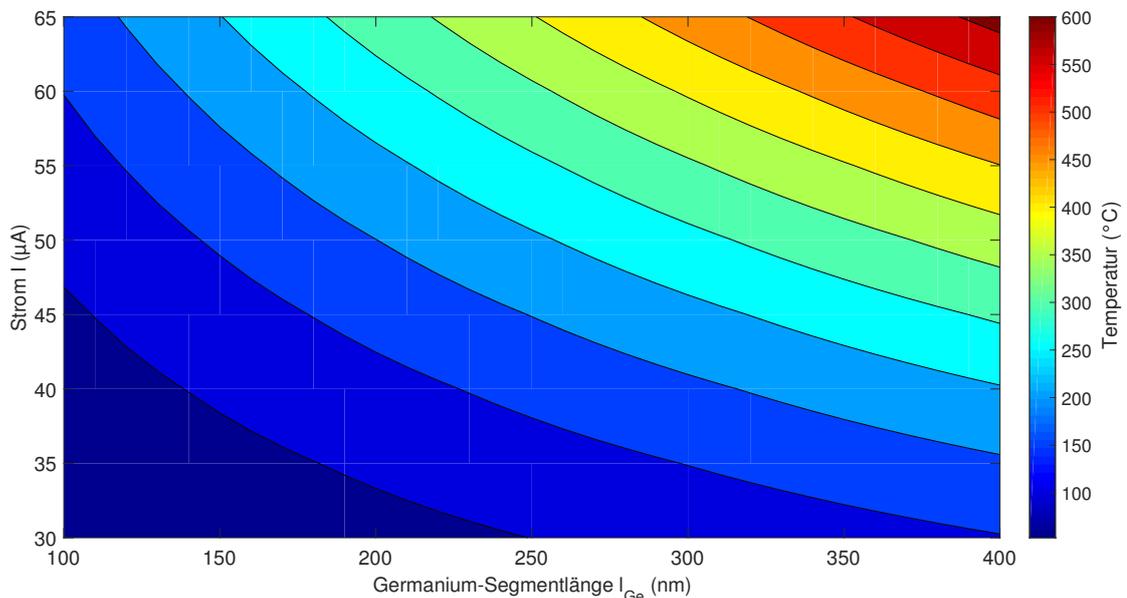


Abbildung 4.6: Simulation des Temperaturtrends bei Variation der Ge-Segmentlänge und bei Variation des eingepprägten Stromes. Es sind die Temperatur-Maximalwerte, welche sich in der jeweiligen Segmentmitte ergeben, eingetragen.

4.2.2 Beobachtungen im Rasterelektronenmikroskop

In diesem Abschnitt werden die gesammelten Ergebnisse von der Joulescher Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen anhand der Aufnahmen im REM nach deren visueller Merkmale bewertet. Entsprechend dieser lassen sich die Nanodrähte nach Germaniumsegmentlänge in 3 Gruppen gliedern (< 100 nm, 100 nm - 500 nm, > 500 nm).

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten kürzer als 100 nm

Die Beobachtungen haben gezeigt, dass bei den Heterostrukturen mit kurzen Ge-

Segmenten (< 100 nm) unter geeigneten Strom- bzw. Leistungsdichten eine Diffusion hervorgerufen werden kann, welche eine vollständige Substitution zur Folge hat. Dabei wird das Germanium vollständig durch Aluminium substituiert, sodass die Nanodrähte anschließend metallisches Verhalten aufweisen. Im REM ist kein Germaniumsegment bzw. sonstige Germanium-Konglomeration im Aluminium erkennbar, siehe Abb. 4.7. Fallweise bildete sich auch ein Nanoloch im c-Al Bereich (Abb. 4.8). In den Kapiteln 4.2.4 bzw. 4.2.5 finden sich die Details zur Entstehung bzw. Ursache dieser vollständigen Substitution.

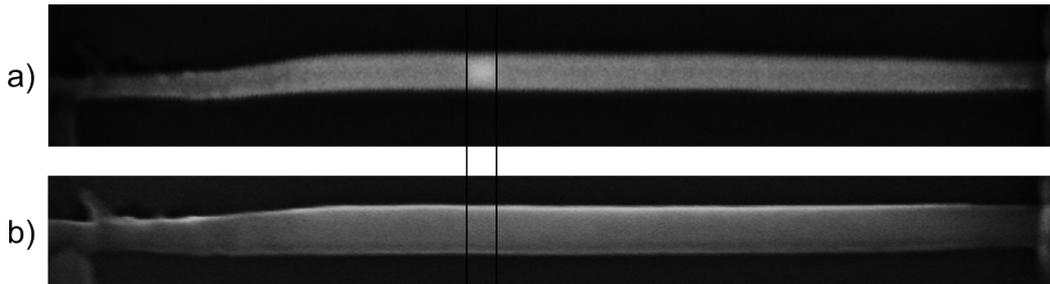


Abbildung 4.7: Vollständige Substitution. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer ursprünglichen Ge-Segmentlänge von 38 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung ohne erkennbares Germanium (weiß) im Aluminium (grau).

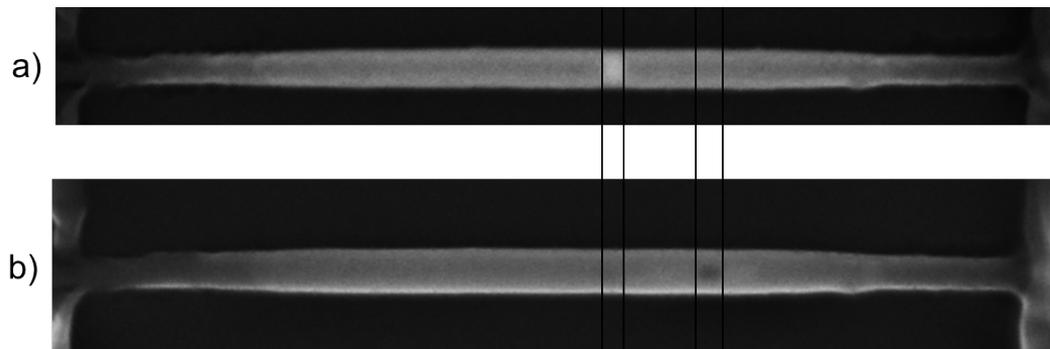


Abbildung 4.8: Vollständige Substitution und Bildung eines Nanoloches. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer ursprünglichen Ge-Segmentlänge von 40 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung: Ge wurde vollständig substituiert, zeitgleich entstand ein Nanoloch (schwarz) im Al Bereich.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten im Bereich 100 – 500 nm

Der mittlere Ge-Segmentlängen-Bereich (100 nm - 500 nm) wird von der Bildung von Nanolöchern dominiert. Diese Nanolöcher weisen eine Mannigfaltigkeit an Ausprägungsformen auf. Aufgrund dieser sind weitere Unterscheidungen zwischen 1 Nanoloch und mehrfach Nanoloch-Bildung bzw. zwischen Nanoloch im c-Al und am Ge-Segment möglich. Exemplarisch dafür sind Nanodrähte mit ein bzw. zwei Nanolö-

4 Ergebnisse und Diskussion

chern in den Abb. 4.9 bzw. Abb. 4.10 zu sehen. Diese Nanolöcher scheinen an beiden Seiten in hellere Bereiche überzugehen. Auf die Bildung von Nanolöchern wird im Kapitel 4.2.3 näher eingegangen. Neben dem Auftreten dieser Nanolöcher zeigte sich aber auch, dass die Germaniumsegmente eine Reduktion der Segmentlänge durch eine von Joulescher Wärmeentwicklung hervorgerufenen Substitution erfahren können. Dieser Prozess ist in diesem Segmentlängen-Bereich nur begrenzt und stoppt nach einigen Nanometern Substitution. Aufgrund des steilen Temperaturgradienten läuft die Diffusion zu den Kontakten hin langsamer. Dadurch kommt der Abtransport von Germanium und der Nachschub von Aluminium ins Stocken. Hier wirkt dann ein weiterer Effekt dieser Materialsubstitution entgegen: Steigt der Germaniumanteil im Aluminium auf bis zu 2 at.% wird die Löslichkeitsgrenze von Germanium im Aluminium erreicht, wodurch sich ein Bereich ausbildet, welcher wie eine Diffusionsbarriere wirkt (siehe Al-Ge Phasendiagramm Abb. 2.5 und Quelle [24]). Die Abb. 4.11 zeigt eine Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur deren Ge-Segment durch Diffusion eine Reduktion von 425 nm auf 385 nm erfahren hat.

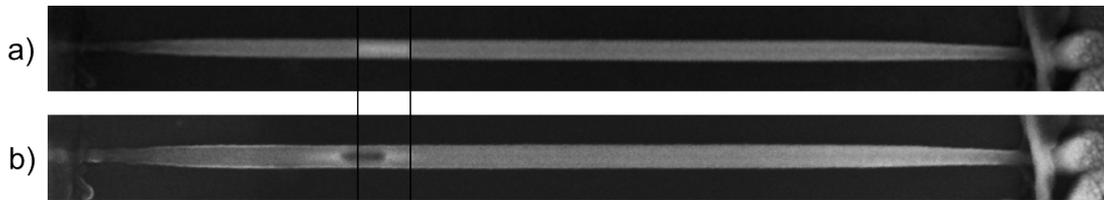


Abbildung 4.9: Bildung eines Nanoloches. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer Ge-Segmentlänge von ursprünglich 168 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung: Ein ebenso großes Nanoloch mit Schweif aus Germanium auf beiden Seiten.

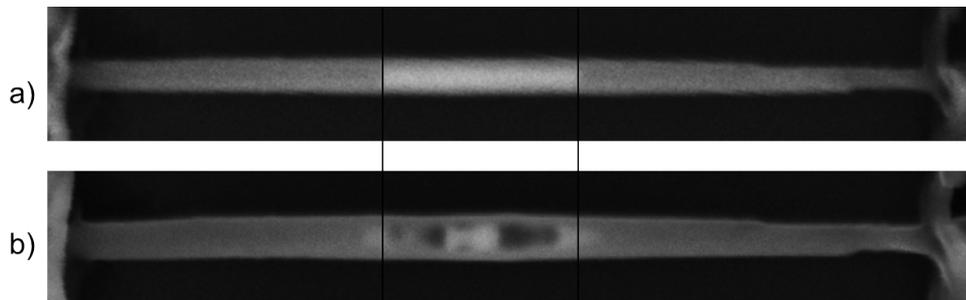


Abbildung 4.10: Bildung zweier Nanolöcher. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer Ge-Segmentlänge von ursprünglich 420 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung: Zwei größere Nanolöcher, sowie Germanium außerhalb des vormaligen Segmentbereichs.

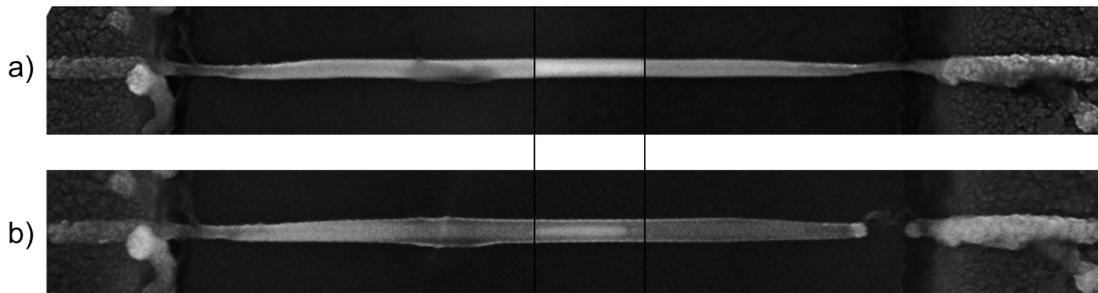


Abbildung 4.11: Al-Ge Materialsubstitution. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer ursprünglichen Ge-Segmentlänge von 425 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung: Ge-Segmentlänge $l_{Ge} = 385$ nm. Reduktion des Ge-Segmentes um 40 nm aufgrund von Diffusion hervorgerufen durch Joulesche Erwärmung. Im unteren Bild ist ein Defekt im c-Al, welcher auf eine Schwachstelle zurückzuführen ist, zu sehen.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten länger als 500 nm

Bei der Jouleschen Erwärmung von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit langen Ge-Segmenten (> 500 nm) tritt das Phänomen auf, dass diese zerplatzen und das Germanium aus der umhüllenden Al_2O_3 Schicht entweicht. Durch Joulesche Erwärmung werden bei langen Ge-Segmenten Temperaturen jenseits des Schmelzpunktes von Germanium erreicht. Aufgrund des steigenden Druckes im Inneren des Nanodrahtes gibt die Al_2O_3 Passivierung abrupt nach. Folglich zerreißt der Nanodraht im Bereich des Segments und flüssiges Germanium entweicht und hinterlässt in der Mitte des Nanodrahtes Schmelzperlen. Ein derartiger Fall ist in Abb. 4.12 dargestellt.

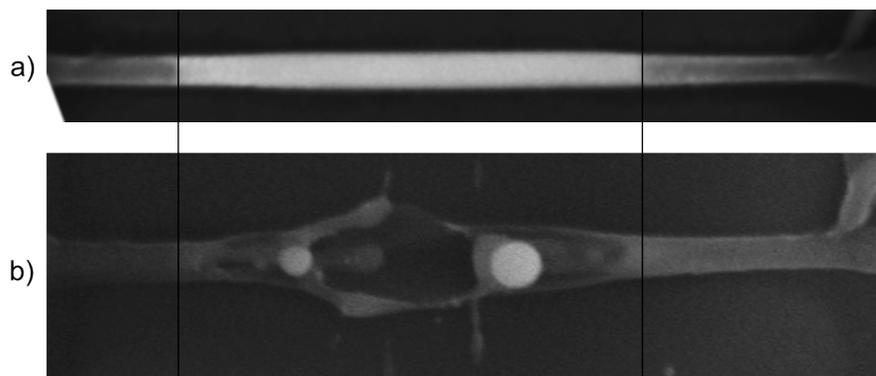


Abbildung 4.12: Entstehung von Schmelzperlen. a) Nanodraht-Heterostruktur mit einer ursprünglichen Ge-Segmentlänge von 1062 nm. b) Nanodraht nach der Jouleschen Erwärmung: Aufgrund der immensen Wärmeentwicklung zerreißt der Nanodraht im Bereich des Germaniumsegments und das flüssige Germanium entweicht. Dabei wird die Al_2O_3 Passivierung beschädigt und es bleiben Germanium-Schmelzperlen (weiße Flecken) zurück.

4.2.3 EDX-Analyse

In diesem Unterkapitel wird den Fragen nachgegangen, woraus die Nanolöcher bzw. die Schmelzperlen bestehen und wie sie entstehen. Dazu wurden Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) in einem TEM durchgeführt. Eine EDX-Analyse ermöglicht eine nach Elementen aufgelöste Darstellung. Im Vergleich zu einem REM bietet ein TEM eine höhere Auflösung und Einblicke in die Struktur, da im TEM die Probe vom Elektronenstrahl durchstrahlt wird. Ausgehend von den Experimenten im REM wurden im TEM qualitativ, im Sinne des Diffusionsverhaltens bzw. der Erscheinungsformen nach dem Defekt, und quantitativ, im Sinne elektrischer Kennwerte, ähnliche Ergebnisse erzielt.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten im Bereich 100 – 500 nm

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Germaniumsegmenten in der Größenordnung von 100 bis 500 nm wiesen nach Joulescher Erwärmung zum Teil ein oder mehrere Nanolöcher auf. Die Abb. 4.13 enthält das Ergebnis der EDX-Analyse eines solchen Nanoloches, welches sich im Bereich des kristallinen Aluminiums befindet. Das Histogramm 1 zeigt das Spektrum der Membran und dient als Referenz. Das Materialspektrum des Nanoloches (Histogramm 2) weist neben Si und N, das von der TEM Membran herrührt, Al- und O-Anteile auf, welche auf die Al_2O_3 Passivierung zurückzuführen sind. In diesem Messbereich konnte kein Germanium festgestellt werden. Folglich bestehen diese Nanolöcher aus einer intakten Al_2O_3 Ummantelung und sind im Inneren leer. Die EDX-Analyse am noch bestehenden c-Al Teil des Nanodrahtes konnte unter anderem Germanium in geringer Konzentration nachweisen (Histogramm 3). Dieser Messpunkt liegt ca. 250 nm von der vormaligen Aluminium-Germanium Grenzschicht entfernt. Dies bedeutet, dass das Germanium über diese Distanz diffundiert sein muss.

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

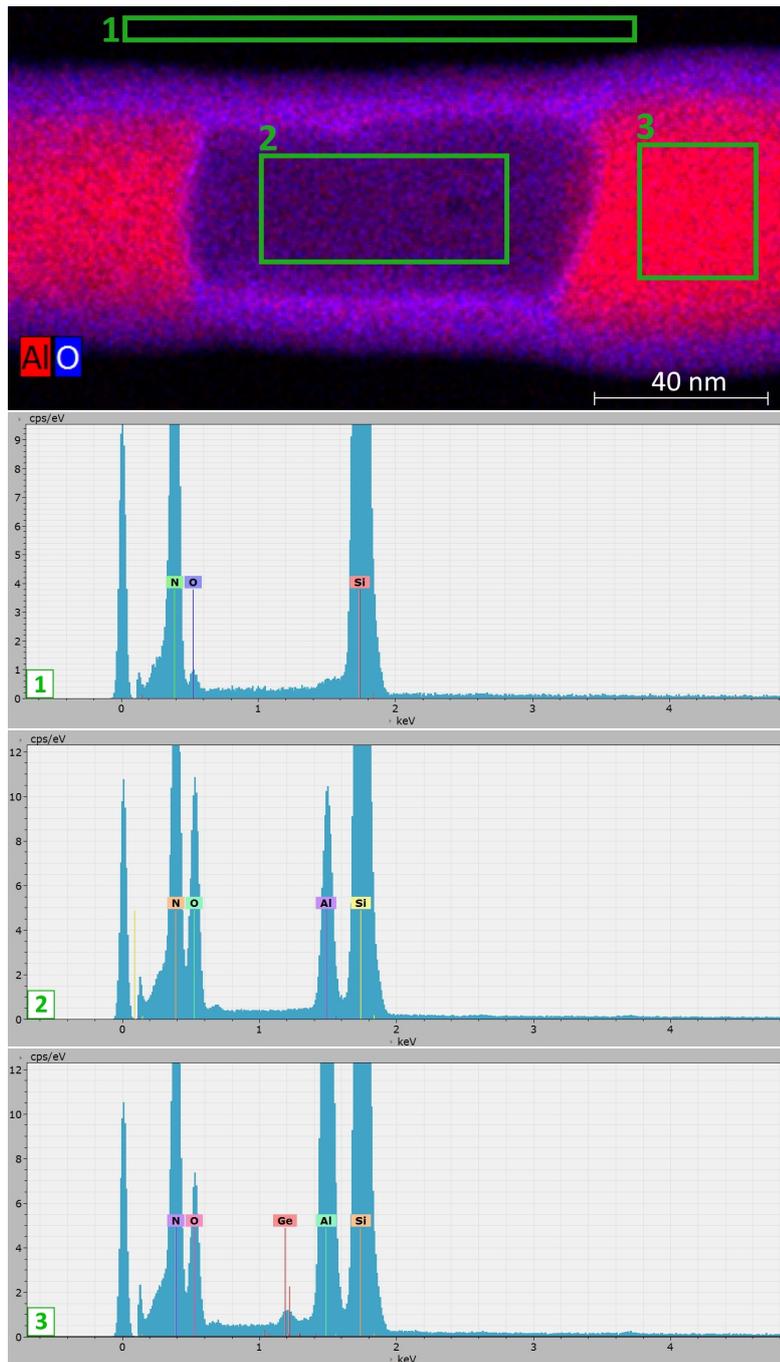


Abbildung 4.13: EDX-Analyse eines Nanoloches im kristallinen Aluminium. Das oberste Teilbild zeigt den untersuchten Bereich, wobei die Elemente farblich unterschiedlich dargestellt sind. Bei den Histogrammen ist zu beachten, dass Absolutwerte dargestellt sind und es daher je nach Größe des Messbereiches (grüne Kästchen) zu Variationen in der Häufigkeit des jeweiligen Elements kommt. Die in der Referenzmessung (Histogramm 1) detektierten Anteile an Silizium, Stickstoff (und in geringer Konzentration Sauerstoff) stammen vom Substrat und können somit in den Histogrammen 2 und 3 ignoriert werden.

Mechanismus zur Entstehung von Nanolöchern:

Wie schon im Kapitel 4.2.1 gezeigt, ist es mittels elektrischer Eigenerwärmung durchaus möglich die Nanodraht-Heterostrukturen auf Temperaturen jenseits des Schmelzpunktes von Aluminium zu erhitzen. Dies wäre nicht zwangsläufig eine Defektursache, da die Passivierung als Hülle fungierend das flüssige Aluminium zusammenhält. Wenn im Falle eines Defekts der elektrisch leitfähige Kanal unterbrochen wird, geht der Heizmechanismus verloren und es kommt zu einer abrupten Abkühlung. Beim Erstarren von Aluminium kommt es aufgrund von Phasenänderungen und -ausbildungen zu einer Volumenkontraktion von 7.1 % [75]. Aufgrund der Kapillarwirkung zieht sich das Aluminium im Nanodraht an einer oder mehreren Seiten zusammen und hinterlässt Leerräume. Das überschüssige Material sammelt sich in Verbreiterungen, einer Art Wulst, an. Jene Verbreiterungen sind in unmittelbarer Nähe zum Nanoloch in Abb. 4.13 und im Bereich des Germaniumsegments in Abb. 4.14 zu erkennen. Andere Nanodrähte wiederum scheinen über einen größeren Bereich dicker zu werden.

In Abb. 4.14 wird das Ergebnis der EDX-Analyse im Nahbereich um ein Germaniumsegment gezeigt. Das Nanoloch an der Aluminium-Germanium Grenzschicht weist qualitativ ein ähnliches Resultat, wie das Nanoloch im kristallinen Aluminium auf. In der separaten Darstellung mit Germanium ist hier zu erkennen, wie sich Germanium im Nahbereich um das Segment durch Diffusion verteilt hat. Im Teilbild 2 ist ein Bereich mit erhöhter Aluminium-Konzentration im vormaligen Germaniumsegment markiert. Die durch Diffusion frei gewordenen Gitterplätze in diesem Segment wurden nach und nach durch Aluminiumatome aufgefüllt, sodass in diesem Bereich das Germanium in erheblichem Ausmaß substituiert wurde. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Diffusion in Heterostrukturen mit längeren Segmenten mittels Joulescher Erwärmung initiiert werden kann. Jedoch stoppt die Diffusion, sobald die Löslichkeitsgrenze von Germanium in Aluminium erreicht wird, bzw. die hierfür notwendige Temperatur unterschritten wird. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Zusammenspiel dieser beiden Effekte einer Herstellung ultrakurzer Segmente aus längeren Segmenten entgegenwirkt. Die zur Diffusion notwendige Temperatur kann durch Joulesche Eigenerwärmung problemlos erreicht werden, jedoch bewirkt der Temperaturabfall zu den mikroskopischen Kontakten hin, dass die Diffusion bis zum Erreichen jener zum Erliegen kommt. Letztendlich kann das Germanium nicht vollends ausgetauscht werden und staut sich im c-Al Bereich des Nanodrahtes an, wobei die Löslichkeitsgrenze von Germanium in Aluminium einer weiteren Diffusion erschwerend entgegenwirkt und diese schließlich unterbindet.

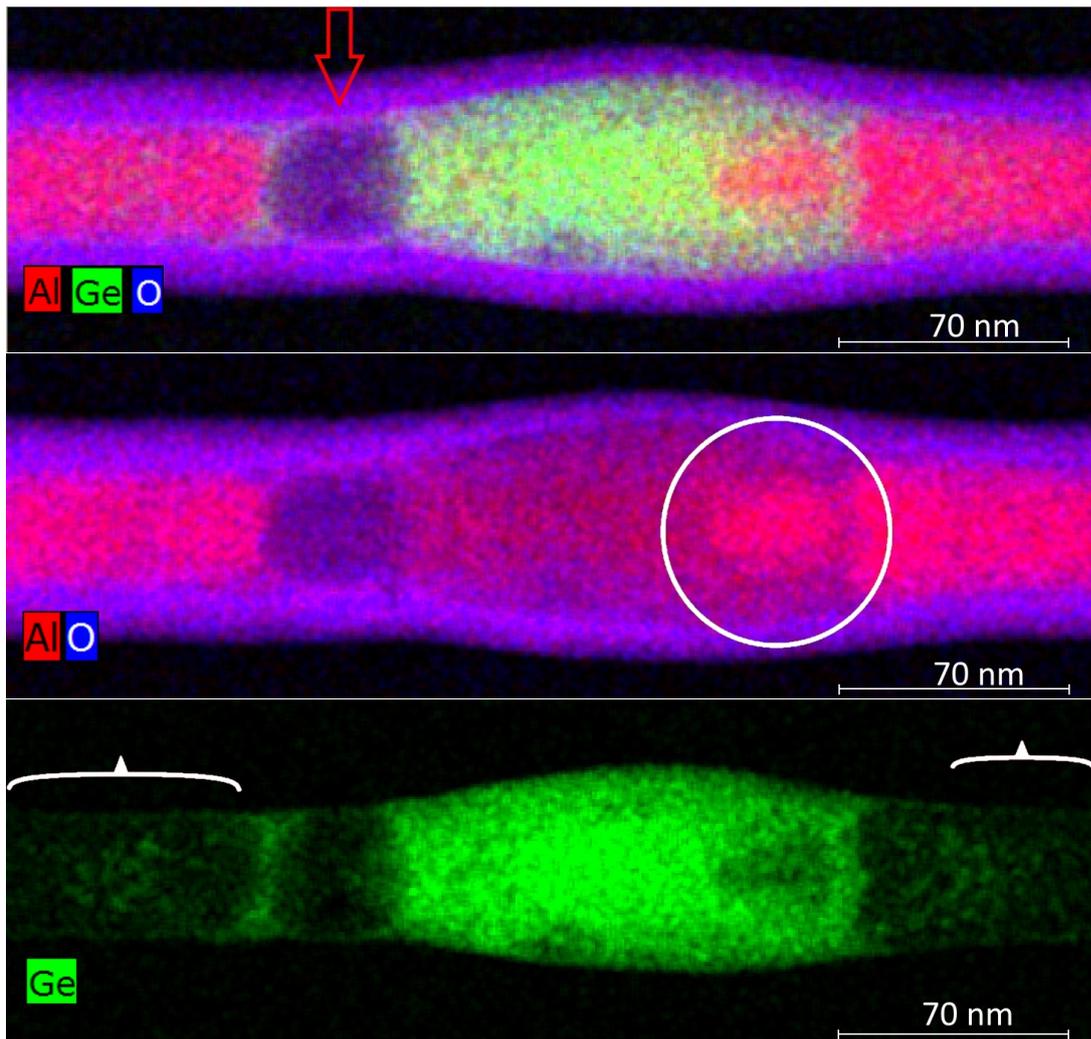


Abbildung 4.14: Die drei Teilbilder zeigen die EDX-Analyse eines Nanoloches an der Grenzschicht zwischen Aluminium und Germanium (roter Pfeil) und den durch Diffusion beeinflussten Nahbereich um das vormalige Germaniumsegment (weißer Kreis und weiße Klammern).

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten länger als 500 nm

Im Falle längerer Germaniumsegmente (> 500 nm) wurde oftmals eine Schmelzperle detektiert, wobei die Al_2O_3 Passivierung geborsten zu sein scheint. Al-Ge-Al Nanodrähte mit längeren Segmenten können mittels Joulescher Eigenerwärmung sogar Temperaturen erreichen, die den Schmelzpunkt von Germanium übersteigen. In diesem Falle steigt der Druck im Inneren des Nanodrahtes solange bis die Al_2O_3 Passivierung diesem nicht mehr Stand halten kann. Infolgedessen zerreißt der Nanodraht im Bereich des Germaniumsegments, wobei das flüssige Germanium entweicht und / oder sich zu einer Schmelzperle zusammenzieht.

4.2.4 Elektrische Charakterisierung

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe von Strom-Spannungskennlinien auf den Prozessablauf der Jouleschen Eigenerwärmung näher eingegangen und die damit verbundenen Besonderheiten diskutiert. Im Falle der kurzen Ge-Segmente werden Details zur Initiierung der vollständigen Substitution, sowie das elektrische Verhalten von vollständig substituierten Nanodrähten erörtert.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten länger als 100 nm

Bei der Methode der Jouleschen Erwärmung wurde der Strom in die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen eingepreßt und schrittweise erhöht. Wie zu erwarten zeigt sich in Abb. 4.15, dass mit zunehmender Segmentlänge der Widerstand zunimmt. Die zunächst lineare Strom-Spannungskennlinie flacht ab, sobald es zu einer effektiven Erwärmung des Nanodrahtes kommt. Die Erwärmung führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Germaniums. Um die Strukturen ins thermische Gleichgewicht zu bringen, war eine Wartezeit von 30 s bei jedem Stromwert vorgesehen. Infolgedessen macht sich das zeitliche Verhalten aufgrund von Störstellenmechanismen [27] in den Strom-Spannungskennlinien bemerkbar. Dieses ist anhand von Bereichen mit rückläufiger Spannung auszumachen, siehe Abb. 4.15. Des Weiteren tritt unter hohen Feldstärken Stoßionisation bei Heterostrukturen mit längeren Segmenten auf. Dies ist in den Kennlinien mit konstanter Spannung bei gleichzeitig steigendem Strom ersichtlich. Die ständige Anpassung der Spannungsbegrenzung sollte eine Überschreitung der Durchbruchfeldstärke von Germanium verhindern. Daher macht es durchaus Sinn in die Al-Ge-Al Heterostrukturen Strom einzupreßen, um den gewünschten Leistungsabfall am Ge-Segment zu erzielen. Defekte aufgrund eines Lawinendurchbruchs konnten somit vermieden werden. In die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen wurde solange Strom eingepreßt bis die Erwärmung zu einer strukturellen Veränderung der Heterostruktur führte oder ein elektrischer Defekt auftrat. Für die folgende Auswertung der elektrischen Kennwerte (Kapitel 4.2.5) werden die jeweils letzten Strom-Spannungspaare herangezogen, da bei diesen Werten die jeweils größte Wärmungsentwicklung stattgefunden hat.

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

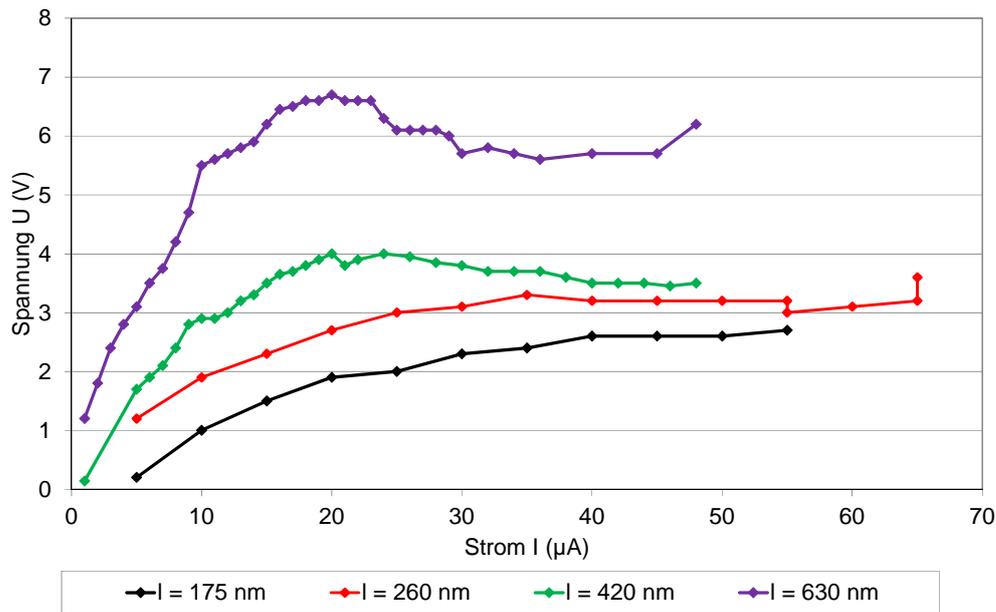


Abbildung 4.15: Strom-Spannungskennlinien von Al-Ge-Al Heterostrukturen mit Ge-Segmenten länger als 100 nm bei Joulescher Erwärmung. Es wurde Strom eingepreßt, um hohe Leistungen zu erzielen ohne die Durchbruchfeldstärke zu überschreiten.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten kürzer als 100 nm

Heterostrukturen mit Ge-Segmenten kürzer als 100 nm weisen keine Stoßionisation auf, da sich über eine derart kurze Distanz keine Stoßkaskade mehr ausbilden kann. Verdrahtete Quantenpunkte ($l_{Ge} < 2 a_{B_{Ge}} = 48,6 \text{ nm}$) zeigen ballistisches Verhalten [26], bei minimal längeren Segmenten (bis ca. 85 nm) kann auch quasi-ballistisches Verhalten eine Rolle spielen.

Die Joulesche Erwärmung löst bei kurzen Segmenten ($< 100 \text{ nm}$) eine Diffusion aus, welche zu einer vollständigen Substitution führt. Deren Strom-Spannungskennlinien sind in Abb. 4.16 dargestellt. Zu beachten sind die zunächst linearen Anstiege, welche für kleine Ströme einen Widerstandswert von $12,9 \text{ k}\Omega$ aufweisen und somit exakt dem Kehrwert des Leitwertquantums G_0 entsprechen [76]. Dies deutet auf quantenballistischen Transport hin. Gegen Ende der Experimente springt die Spannung auf endliche Werte. Diese Werte entsprechen metallischen Resistivitäten, jedoch sind diese im Vergleich zu einem einkristallinen Al-Nanodraht erhöht [77]. Im Augenblick des jeweiligen Spannungssprunges war im REM das Verschwinden des Ge-Segmentes zu beobachten. Es wird daher vermutet, dass sich noch Reste an Germanium in niedriger Konzentration verteilt im Al-Nanodraht befinden. Anschließend an diese Messungen, wurde in dieselben Nanodrähte abermals Strom eingepreßt. Die Abb. 4.17 zeigt nun den Verlauf des Widerstandes bei abermaliger Joulescher Erwärmung dieser bereits vollständig substituierten Strukturen. Hier ist zu erkennen, dass der Widerstand

4 Ergebnisse und Diskussion

zunächst größer als jener eines c-Al-Nanodrahtes (ca. 600Ω) ist, sich aber sprunghaft dessen Widerstandswert annähert. Es scheint so, als würde nun das restliche Germanium aufgrund Joulescher Erwärmung aus den Nanodraht diffundieren. Anschließend zeigten diese Nanodrähte das typische elektrische Verhalten eines Al-Nanodrahtes.

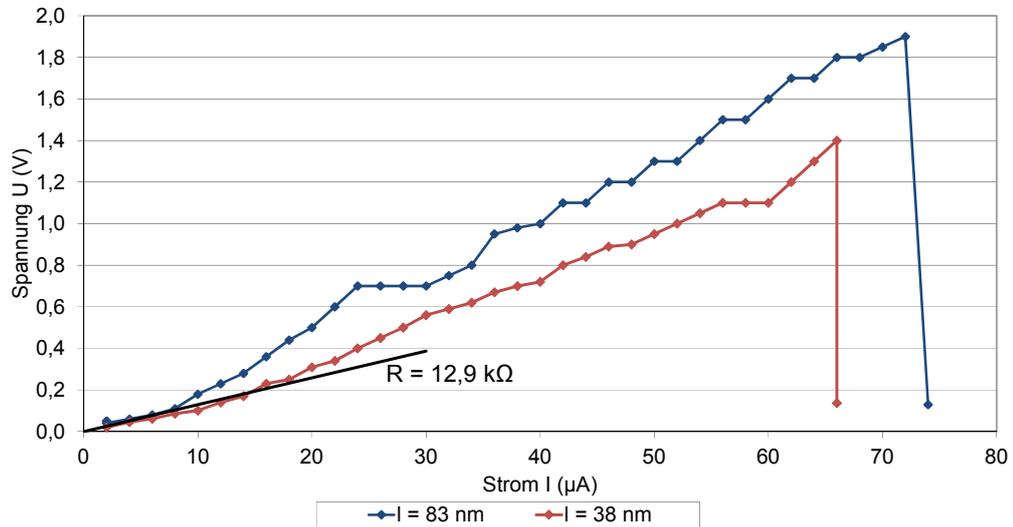


Abbildung 4.16: Strom-Spannungskennlinien von Al-Ge-Al Heterostrukturen mit Ge-Segmenten kürzer als 100 nm. Diese Strukturen wurden aufgrund von Joulescher Erwärmung zu einer Diffusion angeregt, welche zu einer vollständigen Substitution führte.

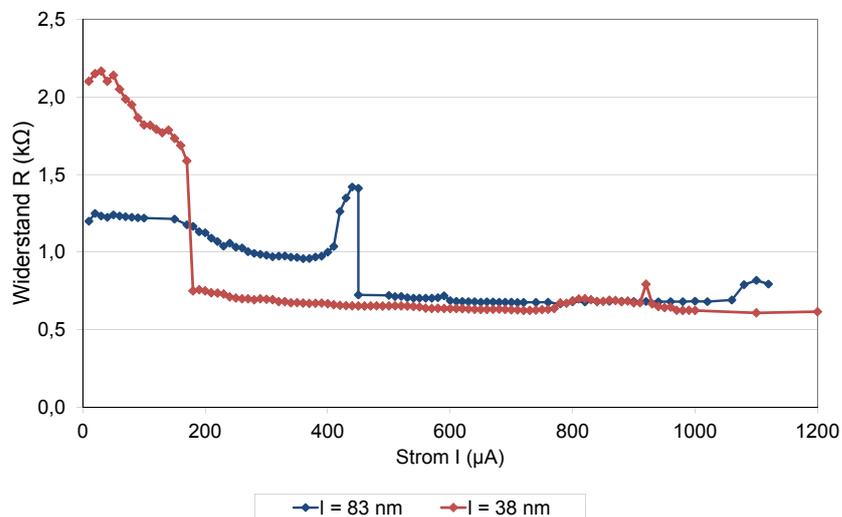


Abbildung 4.17: Widerstandsverlauf bei wiederholter Joulescher Erwärmung der bereits vorhin vollständig substituierten Nanodrähte. Anfangs ist der Widerstandswert dieses Nanodrahtes im Vergleich zu einem Al-Nanodraht erhöht. Im Laufe der Jouleschen Erwärmung kommt es zur sprunghaften Angleichung des Widerstandswertes an den eines Al-Nanodrahtes.

4.2.5 Auswertung und Analyse der elektrischen Messwerte

In diesem Abschnitt wird die Auswertung der elektrischen Messwerte präsentiert und analysiert. Basierend auf dieser Auswertung wird der Grund für die vollständige Substitution von kurzen Ge-Segmenten erörtert. Für diese Auswertung wurden die Messwerte unmittelbar vor gravierenden Spannungssprüngen herangezogen, da bei diesen die höchste Temperatur zu erwarten war. Die Auswertungen der elektrischen Kennwerte sind in den Abb. 4.18 bis Abb. 4.21 dargestellt. In diesen Diagrammen wurden die Messwerte entsprechend den Beobachtungen im REM eingeteilt: Die Heterostrukturen mit kurzen Ge-Segmenten (< 100 nm) wurden zumeist „vollständig substituiert“, sodass der Nanodraht keine Segmente mehr aufwies. „Löcher“ sind bei kurzen und mittlere Segmentlängen (100 nm - 500 nm) aufgetreten. Die Heterostrukturen mit langen Ge-Segmenten konnten derart erhitzt werden, dass das Germanium „geschmolzen“ wurde und aus dem Nanodraht entwichen ist. Unter „keine Beobachtung“ wird ein Defekt, wie z.B. Leerlauf, ohne erkennbarer strukturellen Veränderung des Nanodrahtes bei der in situ Beobachtung im REM verstanden.

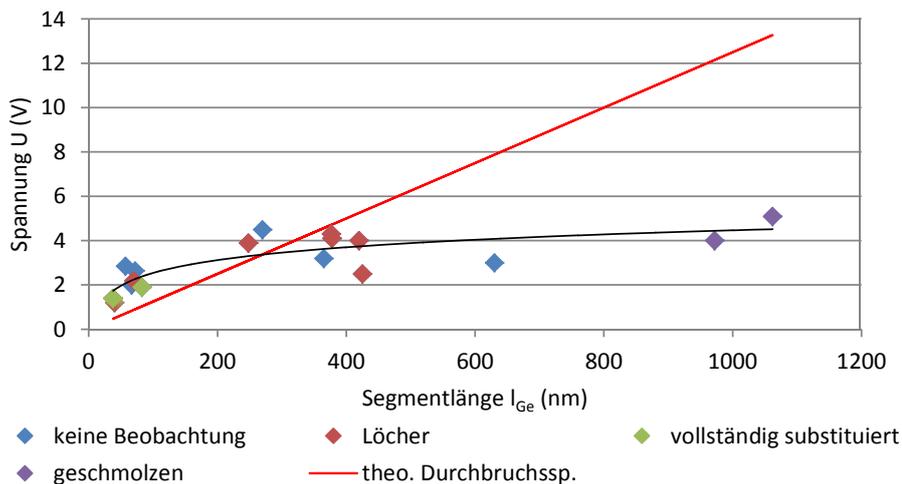


Abbildung 4.18: Auswertung der Spannungswerte unmittelbar vor einem elektrischen Defekt bzw. einer strukturellen Veränderung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur. Die theoretische Durchbruchfeldstärke (rote Linie) für Germanium beträgt 12,5 MV/m [72].

In Abb. 4.18 ist ersichtlich, dass die theoretische Durchbruchspannung bei längeren Segmenten nicht erreicht wird. Mit der gewählten Methode des Stromeinprägens kann also ein hoher Leistungsabfall im Ge-Segment erreicht werden, ohne in den Bereich des elektrischen Durchbruchs zu kommen. Lawinenartige Stoßprozesse, welche einen Spannungsdurchschlag zur Folge haben können, benötigen eine gewisse Strecke für den Aufbau ihrer Stoßkaskade und sind daher bei kurzen Segmentlängen nicht möglich. Aus diesem Grund ist für kurze Segmente diese theoretische Durchbruchspannung nicht gültig und kann daher auch problemlos überschritten werden. Das bedeu-

4 Ergebnisse und Diskussion

tet, dass die Nanodrähte nicht aufgrund von elektrischen Durchbrüchen, sondern wegen thermischen Erscheinungen, hervorgerufen durch hohe Stromdichten, letzten Endes einen Defekt aufweisen. Dieser kann in Form eines Nanoloches oder einer strukturellen Veränderung aufgrund von Diffusionserscheinungen auftreten.

Die Trendlinien in den Diagrammen der elektrischen Feldstärke (Abb. 4.19) und der Stromdichte (Abb. 4.20) weisen für kurze Segmentlängen (< 100 nm) wesentlich steilere Steigungen auf. Dies ist ein Indiz für ballistischen bzw. quasi-ballistischen Transport der Ladungsträger [21]. Folglich ist auch die eingebrachte Leistung bezogen auf das Volumen des Germaniums in kleinen Volumen am größten (Abb. 4.21). Die Auswertung zeigt, dass in diesen Nanodraht-Heterostrukturen Stromdichten von bis zu $20,6 \text{ MA/cm}^2$ und Leistungsdichten von bis zu 10^{19} W/m^3 erreicht wurden. Nicht zuletzt können in Heterostrukturen mit kürzeren Segmenten höhere Stromdichten erzielt werden. Aufgrund dieser hohen Ströme können sich auch diese Heterostrukturen auf jene Temperatur erwärmen, bei welcher die Substitution effektiv startet.

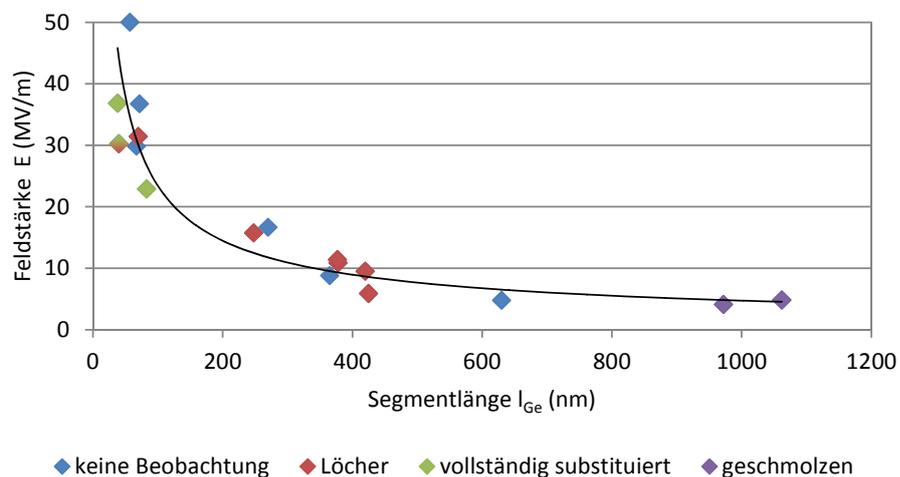


Abbildung 4.19: Auswertung der elektrischen Feldstärken unmittelbar vor einem elektrischen Defekt bzw. einer strukturellen Veränderung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur.

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

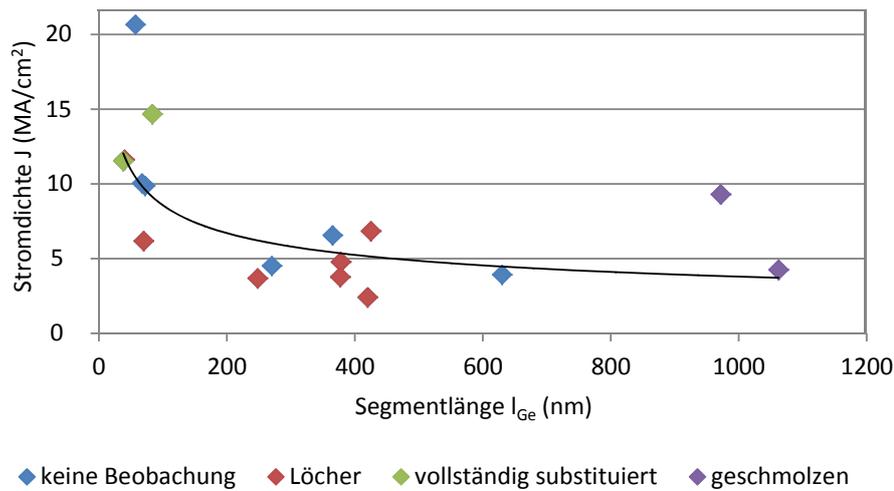


Abbildung 4.20: Auswertung der Stromdichten unmittelbar vor einem elektrischen Defekt bzw. einer strukturellen Veränderung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur.

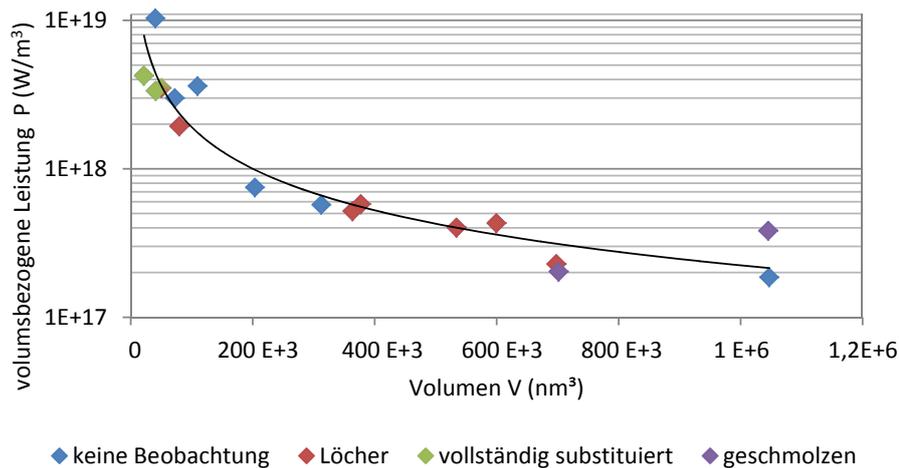


Abbildung 4.21: Auswertung der volumenbezogenen Leistungen nach Segmentvolumen bei einem elektrischen Defekt bzw. einer Veränderung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur. In kleinen Volumina konnten die höchsten Leistungsdichten erzielt werden.

Grund für die vollständige Substitution:

Je kürzer das Ge-Segment einer Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur ist, desto höher sind die Ströme (siehe Abb. 4.20), die eingepreßt werden können. Laut Jouleschen Gesetz geht der Strom quadratisch in die Leistung ein, folglich sind in kurzen Ge-Segmenten bezogen auf das Volumen höhere Leistungen erzielbar (siehe Abb. 4.21). Geht man nun davon aus, dass der Leistungsabfall zu 100% in Wärme umgewandelt wird, so können auch Strukturen mit kurzen Segmenten auf über 300 °C erwärmt werden.

Nun weisen verdrahtete Quantenpunkte ($l_{Ge} < 2 a_{B_{Ge}} = 48,6 \text{ nm}$, $a_{B_{Ge}} \dots$ Bohrsche Radius der Exzitonen von Germanium) ballistisches Verhalten auf [26]. Dabei fliegen die Ladungsträger ohne Phononenstreuung durch das Germanium und geben somit an dieses keine Energie ab, lediglich die Elektronen, die an der Grenzschicht zwischen Germanium und Aluminium gestreut werden, verursachen einen Temperaturanstieg. Im Unterschied zum simulierten Temperaturprofil von Kapitel 4.2.1, findet die Erwärmung daher nicht im Segment selbst, sondern an der Grenzschicht statt. Diese an der Grenzschicht produzierte Wärme wird unmittelbar über das kristalline Aluminium abgeführt, wodurch nun eine gleichmäßigere Temperaturverteilung zu erwarten ist. Auch etwas längere Ge-Segmente können noch quasi-ballistisches Verhalten aufweisen.

Bereits im Kapitel 4.2.2 konnte bei einem 425 nm langen Ge-Segment gezeigt werden, dass eine Reduktion des Segmentes um 40 nm möglich ist, bevor die Substitution zum Erliegen kommt. Nun konnte die Al-Ge Materialsubstitution bei wesentlich höheren Strömen auch in Strukturen mit kurzen Ge-Segmenten ($< 100 \text{ nm}$) in Gang gesetzt werden. Dieselben Ströme würden jedoch nicht ausreichen, um einen vollständig substituierten Nanodraht weiterhin über die, für die Substitution notwendige, Temperatur zu erwärmen (Kapitel 4.2.4). Daraus lässt sich schließen, dass die Materialsubstitution schneller verlief als der Nanodraht abkühlen konnte. Schließlich ist der Germaniumanteil in diesen vollständig substituierten Nanodrähten so gering, dass sich dieses unterhalb der Germanium-Löslichkeitsgrenze im Aluminium verteilen kann. Bei kurzen Ge-Segmenten sind volumenbezogene Leistungen von ca. $3 \cdot 10^{18} \text{ W/m}^3$ notwendig, um eine vollständige Substitution einzuleiten. Anhand der Beobachtungen ist zu erkennen, dass Al-Ge-Al Nanodrähte mit einem kleineren Durchmesser für die Synthese ultrakurzer Ge-Segmente mittels Joulescher Eigenerwärmung geeigneter sind. Im Hinblick auf die Synthese ultrakurzer Segmente konnte die Materialsubstitution nicht rechtzeitig gestoppt werden, da die Diffusion zu rasch verlief.

4.2.6 Herausforderungen

Bei der in situ Beobachtung im REM ist zu beachten, dass der Elektronenstrahl die Leitfähigkeit des Nanodrahtes beeinflussen kann. Es werden dabei Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV in das native Germaniumoxid geschossen, wodurch darin energetisch-tiefe Störstellen gefüllt werden. Die mit Elektronen gefüllten Störstellen wirken als hochaktives, lokales Gate, wodurch das Germanium hochleitfähig wird. Darüber hinaus weisen diese gefüllten Störstellen eine lange Lebensdauer von einigen Minuten auf. In Abb. 4.22 ist am zeitlichen Verlauf des spezifischen Widerstandes zu sehen, dass selbst nach dem Abschalten des Elektronenstrahls der Einfluss der Störstellen noch über längere Zeit erhalten bleibt. Das bedeutet, dass der Elektronenstrahl die Störstellen im Germaniumoxid sowohl unmittelbar als auch nachhaltig füllt. Dieses veränderte elektrische Verhalten erschwert eine weitere elektrische Charakterisierung und muss bei der in situ Beobachtung der Jouleschen Erwärmung im REM berücksichtigt

4.2 Joulesche Eigenerwärmung in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen

werden. Des Weiteren führen Kohlenstoffabscheidungen im Scan-Bereich des Elektronenmikroskops zu einer Verschlechterung des Kontrastes, wodurch die Ge-Segmente bei langen Beobachtungen kaum erkennbar werden. Ein weiterer Nachteil dieser Kohlenstoffabscheidung stellt der damit verbundene Leckstrompfad dar.

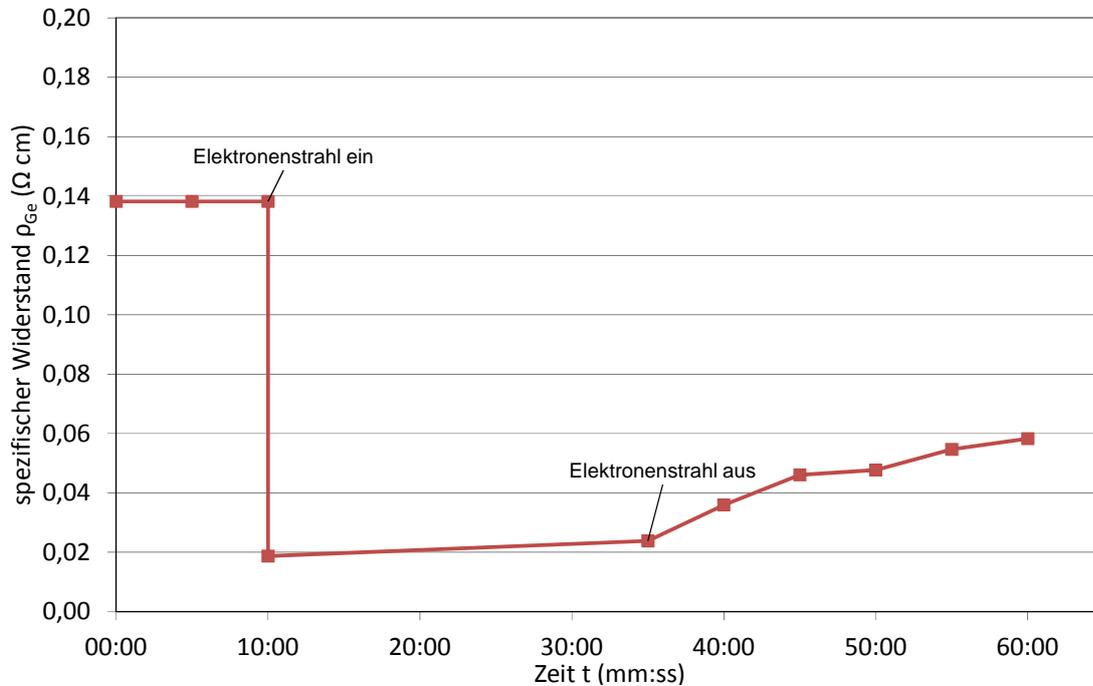


Abbildung 4.22: Zeitlicher Verlauf des spezifischen Widerstandes bei Aktivierung des Elektronenstrahls. Der spezifische Widerstand ist bereits beim Einschalten auf einem niedrigen Niveau. Selbst nach dem Ausschalten des Elektronenstrahls nähert sich der spezifische Widerstand dem ursprünglichen Wert nur sehr langsam an.

4.3 Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen durch Heizen mittels Laser

Als dritte Methode zur Synthese ultrakurzer Ge-Segmente wurde die lokale Erwärmung mittels Laser untersucht. Dabei wird die Energie eines Laserstrahls genutzt, um die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen zu erwärmen, damit die Diffusion zwischen Al und Ge initiiert wird. Diese Diffusion führt zu einer Materialsubstitution, wodurch eine Verkürzung des Ge-Segments erzielt werden soll. Zur Kontrolle des Prozessfortschritts kommt die Raman-Spektroskopie zum Einsatz. Diese ermöglicht es über die temperaturabhängige Verschiebung der Germanium-Raman-Linie die Erwärmung mitzuverfolgen. Weiters kann auch von der Höhe des Raman-Signals auf den Germaniumanteil geschlossen werden und somit die Reduktion der Segmentlänge indirekt mitverfolgt werden. Die folgenden Unterkapitel behandeln zunächst die Charakterisierung der Al-Ge-Al Nanodrähte mittels Raman-Spektroskopie, inklusive der temperaturabhängigen Verschiebung der Germanium-Raman-Linie. Im Anschluss werden die Ergebnisse beim Heizen mittels Laser präsentiert und diskutiert, sowie die Herausforderungen dieser Methode erörtert.

4.3.1 Charakterisierung der Al-Ge-Al Nanodrähte mittels Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde zur Prozesskontrolle beim Heizen mittels fokussiertem Laserstrahl herangezogen. Zunächst wurde eine Charakterisierung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mittels Raman-Spektroskopie bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden Raman-Spektren von Nanodrähten mit verschiedenen Segmentlängen und unter variierender Polarisation des Anregungslasers aufgenommen. Das Ziel ist, den jeweiligen Nanodraht mit Laserlicht bestmöglich zu erwärmen und gleichzeitig ein signifikantes Raman-Signal zu detektieren. Für die Charakterisierung wurde die Laserleistung vorerst so gewählt, dass es zu keiner wesentlichen Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen kommt.

Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unterschiedlichen Segmentlängen

Die Raman-Spektren von fünf Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unterschiedlicher Germaniumsegmentlänge und von einem freiliegenden (nicht-kontaktierten) Germanium-Nanodraht sind in Abb. 4.23 gegenübergestellt. Darin entspricht das Signal bei einer Wellenzahl von 301 cm^{-1} der longitudinal-transversal optischen (LTO) Mode von Germanium [78, 41, 79]. Das Aluminium liefert ein breitbandiges Spektrum ab der Wellenzahl 200 cm^{-1} . Dieses Signal ist im Spektrum des nicht-kontaktierten Germanium-Nanodrahtes nicht enthalten. Da der Strahldurchmesser des Lasers breiter ist als der Nanodraht, taucht in den Spektren bei einer Wellenzahl von 520 cm^{-1} das Signal der optischen Phononen erster Ordnung (F_{2g}) von Silizium auf [80], welches dem Substrat zuzuordnen ist. Logischerweise sind die Raman-Signale von längeren Germaniumsegmenten ausgeprägter, aber selbst ein 10 nm Germaniumsegment liefert bei relativ kurzer Integrationsdauer noch ein gut detektierbares Raman-Signal, siehe vergrößerte Darstellung in Abb. 4.23.

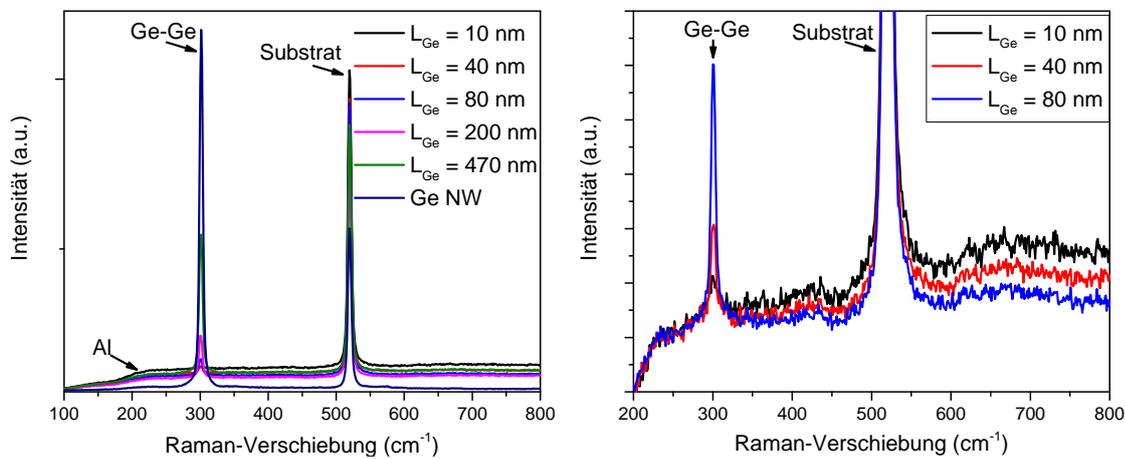
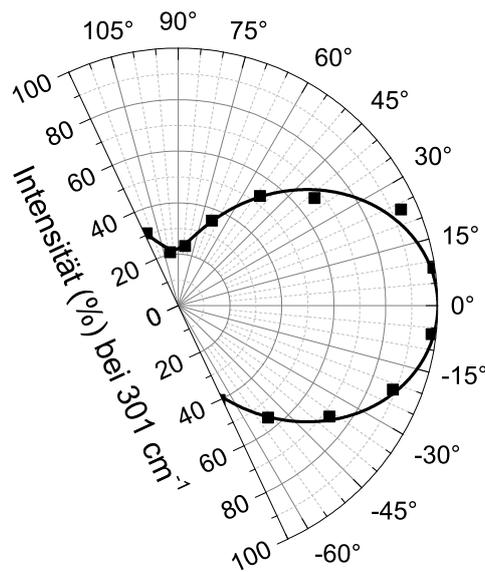


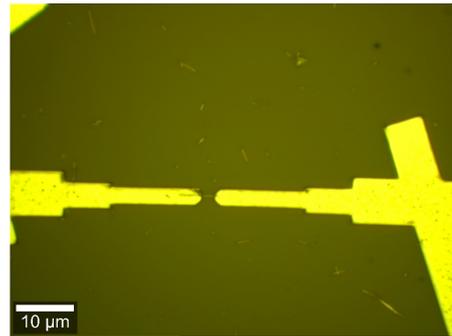
Abbildung 4.23: Raman-Spektren von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unterschiedlicher Segmentlänge und von einem frei liegenden Germanium-Nanodraht. Das rechte Teilbild zeigt eine vergrößerte Darstellung dieser Raman-Spektren von den Heterostrukturen mit den kurzen Ge-Segmenten (10 nm, 40 nm, 80 nm).

Winkelabhängige Raman-Intensität der LTO Mode des Germaniums

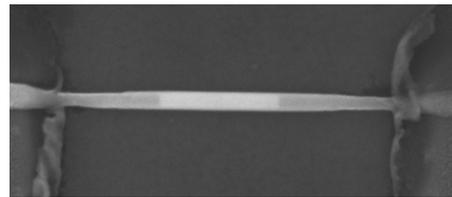
Das Polardiagramm in Abb. 4.24 zeigt die winkelabhängige Raman-Intensität der LTO Mode des Germaniums eines 646 nm langen Germaniumsegments. Dabei wurde diese Heterostruktur unter verschiedenen Polarisationswinkel angeregt. Anhand dieser Untersuchung ist ersichtlich, dass, in Bezug auf den Nanodraht, parallel polarisiertes Licht zu einer fünffach stärkeren Anregung der Raman-Streuungen führt als normal polarisiertes Licht. Dies weist auf eine höhere Absorption des Nanodrahtes bei paralleler Anregung hin und ist letztendlich gewünscht, um den Nanodraht effizient zu erhitzen.



(a) Polardiagramm der Germanium-Linie.



(b) Nanodraht im Raman-Mikroskop.

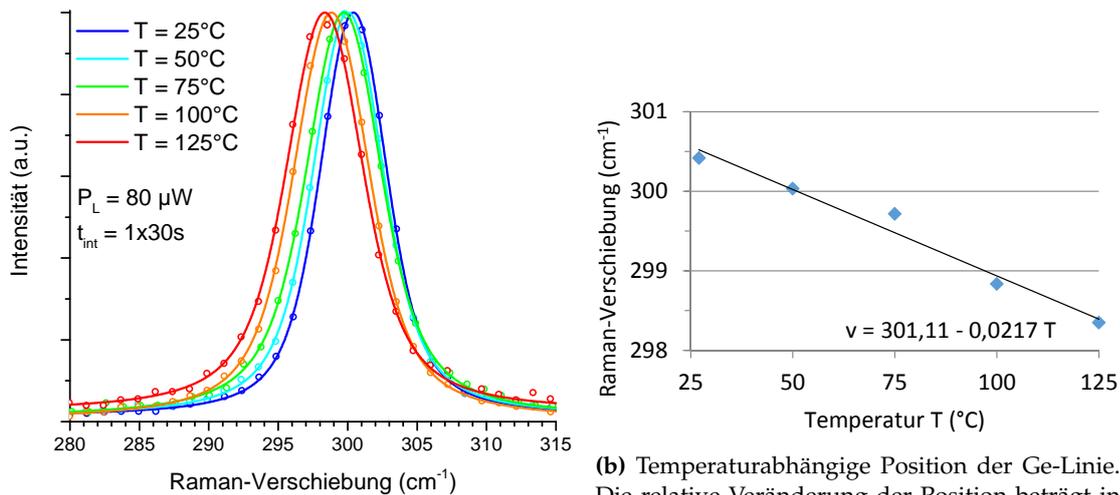


(c) REM Aufnahme des Nanodrahtes.

Abbildung 4.24: Das Polardiagramm zeigt die relative Intensität der LTO Mode des Germaniums bei Anregung unter verschiedenen Polarisationswinkeln des Lichts. Der angegebene Winkel ist relativ zur Längsachse des Nanodrahtes. Rechts sind Bilder dieser Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur zu sehen.

Temperaturabhängigkeit der LTO Mode von Ge bei Nanodrähten

Die Beobachtung der lokalen Erwärmung durch den Laser mittels Raman-Spektroskopie erfordert eine genaue Kenntnis über die temperaturabhängige Position der LTO-Linie des Germaniums. Dazu wurde zunächst das Substrat mit den darauf befindlichen Nanodrähten kontrolliert erhitzt, um die Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung der Germanium-Linie zu ermitteln. Bei Erhöhung der Temperatur wandert die LTO-Linie des Germaniums in Richtung kleinerer Wellenzahlen (Abb. 4.25). Die relative Änderung der Raman-Verschiebung über die Temperatur ist bei allen Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen näherungsweise gleich und befindet sich im Bereich um $-2 \text{ cm}^{-1}/100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die absolute Position der Germanium-Linie bei einer bestimmten Temperatur wird aber maßgeblich vom Durchmesser und der Segmentlänge des Nanodrahtes mitbestimmt [78, 81, 72, 61]. Aufgrund der individuellen Abmessungen der Nanodraht-Heterostrukturen wurden die Raman-Daten für jeden Nanodraht separat ermittelt, um bei der anschließenden Erwärmung mittels Laser eine möglichst genaue Information über die Temperatur zu erhalten.



(a) Temperaturabhängigkeit der Germanium-Linie.

(b) Temperaturabhängige Position der Ge-Linie. Die relative Veränderung der Position beträgt in etwa $-2 \text{ cm}^{-1}/100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 4.25: (a) Normierte Darstellung der Raman-Verschiebungen der LTO Mode des Germaniums einer Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur mit einer Ge-Segmentlänge von 290 nm und einem Durchmesser von 48 nm bei Erwärmung des Substrats. (b) Lineare Näherung des Temperaturtrends der Raman-Verschiebung.

4.3.2 Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop und Beobachtungen mittels Raman-Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des lokalen Heizens mittels fokussiertem Laserstrahl präsentiert. Dazu werden die REM Aufnahmen der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen vor und nach der Laserbestrahlung miteinander verglichen und mit Hilfe der Raman-Spektren interpretiert. Die Raman-Spektren wurden in zeitlich kurzen Abständen zueinander aufgenommen, um eine möglichst genaue Kenntnis über den jeweils aktuellen Zustand des Ge-Segments zu erlangen. Da das Objektiv den Durchmesser des Laserstrahls bestimmt und in weiterer Folge die Erwärmung der Nanodrähte davon abhängt, werden die Ergebnisse je nach verwendeten Objektiv getrennt betrachtet.

Objektiv mit 20-facher Vergrößerung und einer Numerischen Apertur von 0,4

Der Vergleich der vorher-nachher REM Aufnahmen ergab, dass bei einem Großteil der Nanodraht-Heterostrukturen eine Verkürzung der Ge-Segmente durch das lokale Heizen mittels Laser zu verzeichnen war. In Abb. 4.26 ist ein zuvor 296 nm langes Germaniumsegment zu sehen, welches durch die Erwärmung aufgrund des lokalen Heizens mittels Laser vollständig substituiert wurde. In diesem Fall war eine Laserleistung von 30,5 mW vor dem Objektiv notwendig, um die Diffusion in Gang zu setzen. Eine Nanodraht-Heterostruktur, welche eine Reduktion der Segmentlänge von 683 nm auf 90 nm mit dieser Methode erfahren hat, ist in Abb. 4.27 dargestellt. Hier betrug die Laserleistung 35 mW vor dem Objektiv.

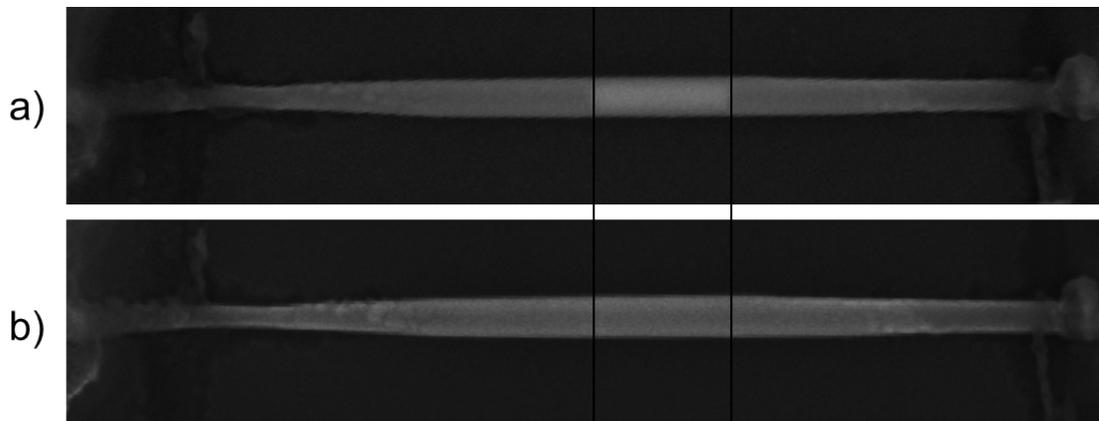


Abbildung 4.26: Vollständige Substitution. (a) Das Germaniumsegment war hier vorher 296 nm lang. (b) Ergebnis eines Versuches mit langer Dauer zeigt einen durch die Erwärmung aufgrund des lokalen Heizens mittels Laser vollständig substituierten Nanodraht.

4.3 Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen durch Heizen mittels Laser

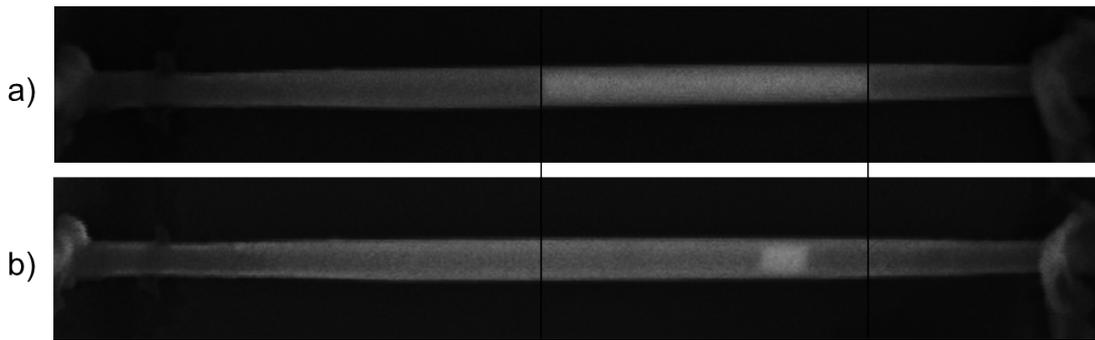


Abbildung 4.27: Al-Ge Materialsubstitution. Das Germaniumsegment wurde mit Hilfe der Methode des lokalen Heizens mittels Laser von ursprünglich 683 nm (a) auf 90 nm (b) reduziert. Mit Hilfe des 20x Objektivs konnte die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur gänzlich erwärmt werden.

Diese Ergebnisse wurden mit einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung, welches eine Numerische Apertur von 0,4 aufweist, erzielt. Dabei wird laut der Definition des Airy-Beugungsprofils ein Laserstrahldurchmesser von $1,62 \mu\text{m}$ erreicht (innerster Beugungsring) [54]. Das Beugungsprofil selbst erstreckt sich über einen wesentlich größeren Bereich, wodurch eine vollständige Erwärmung dieser Nanodrähte mit Kontaktabständen von $2 \mu\text{m}$ ermöglicht wird. Das Ge kann daher mittels Diffusion in die Al-Kontakte abtransportiert werden, sodass die Reduktion der Ge-Segmentlänge gelingt.

Objektiv mit 100-facher Vergrößerung und einer Numerischen Apertur von 0,9

Im Vergleich zu dem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung ist der Laserstrahldurchmesser bei dem verwendeten Objektiv mit 100-facher Vergrößerung und einer Numerischen Apertur von 0,9 wesentlich kleiner (721 nm). Dadurch können die Kontaktbereiche der Nanodrähte nicht ausreichend erwärmt werden. Folglich kann das Germanium nicht mehr vollständig abtransportiert werden, wodurch es zur Anreicherung von Germanium im Al-Teil der Nanodraht-Heterostruktur kommt. Das Ergebnis eines Versuches mit einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung zeigt, dass das Germanium lediglich über einen größeren Bereich verteilt wurde und kein klar definierbares Segment mehr zu erkennen ist, siehe Abb. 4.28.

4 Ergebnisse und Diskussion

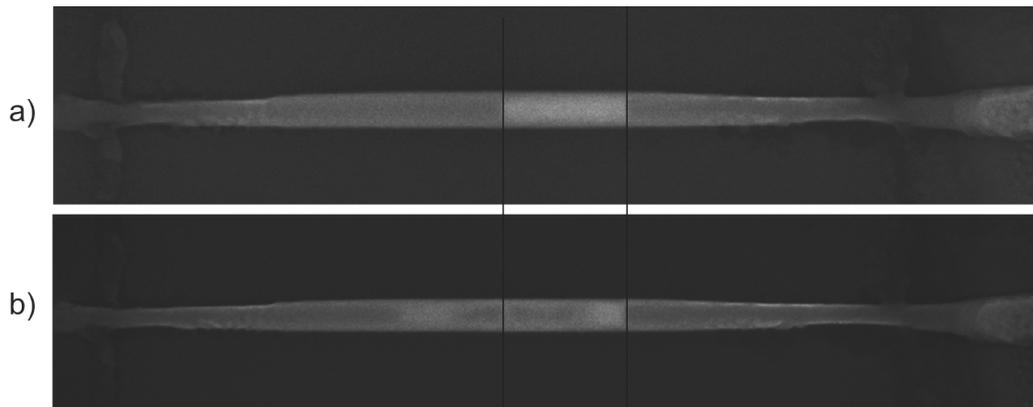


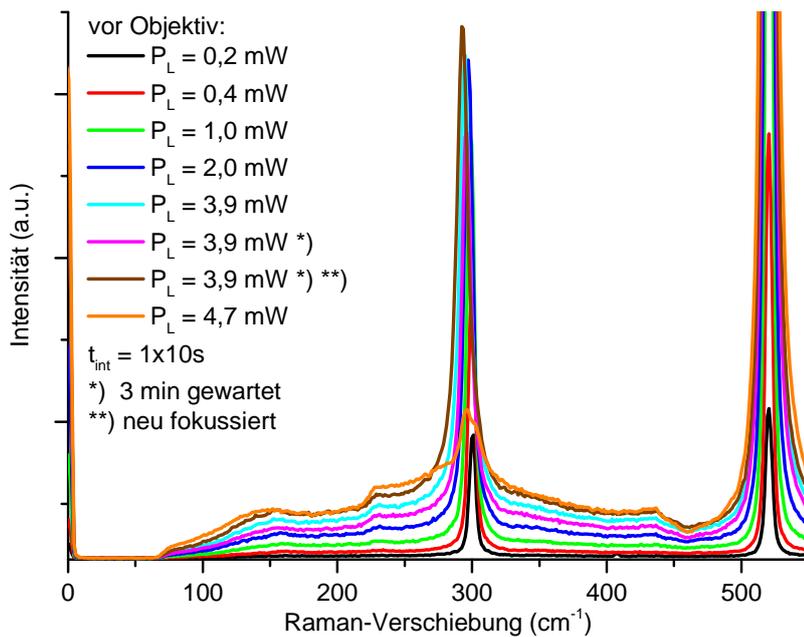
Abbildung 4.28: Partielle Substitution aufgrund inhomogener Erwärmung. (a) Das Germaniumsegment war vorher 290 nm lang. (b) Im REM Bild nach der Laserbehandlung ist das Germanium über einen größeren Bereich verteilt zu sehen. Mit dem 100x Objektiv reicht die Breite des Laserstrahls nicht aus um die Struktur gänzlich zu erwärmen.

Der Verlauf der Raman-Spektren aufgrund der Erwärmung dieser Al-Ge-Al Nano-draht-Heterostruktur mittels Laser ist in Abb. 4.29 dargestellt. Die Laserleistung wurde sukzessive erhöht und dabei wurde mithilfe der Raman-Spektroskopie die Erwärmung mitverfolgt. Die daraus berechneten Temperaturen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Bei 3,9 mW wurde eine Raman-Verschiebung gemessen, welche einer Temperatur von 296 °C entspricht. Daraufhin wurde diese Laserleistung kurz beibehalten. Nach einiger Zeit musste der Laser neu fokussiert werden, um den Trend des schwächer werdenden und sich zu größeren Wellenzahlen hin verschiebenden Signals entgegenzuwirken. Bei 4,7 mW reduzierte sich die Höhe des Ge-Signals und wies eine starke Verbreiterung auf.

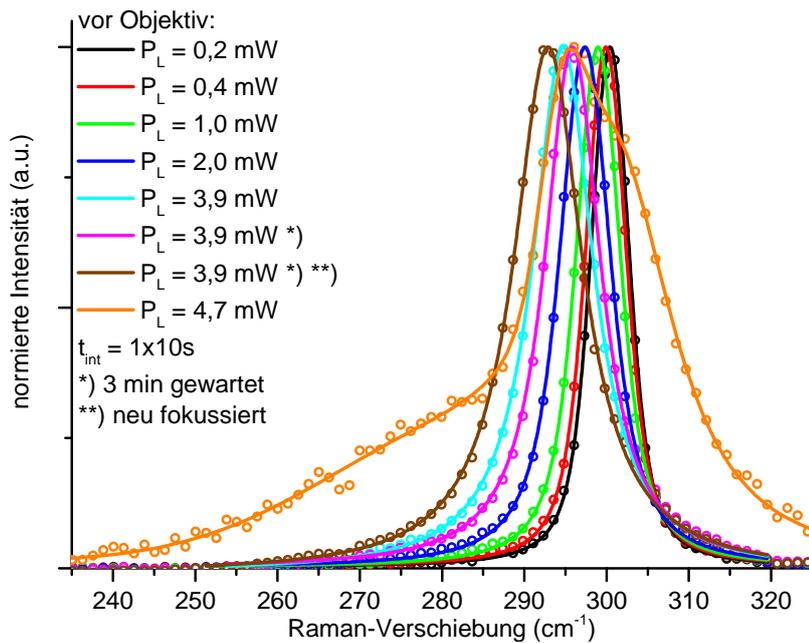
Die Auswertung dieser Raman-Linie ergab, dass es sich dabei um eine Überlagerung eines Ge-Signals bei etwa Raumtemperatur ($300,5 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Ge-Signal bei etwa 296 °C ($294,6 \text{ cm}^{-1}$) und mit einem amorphem Germanium (281 cm^{-1}) handelt (siehe normierte Darstellung in Abb. 4.29). Aufgrund des zu geringen Laserstrahldurchmesser konnte das Germanium nicht vollständig abtransportiert werden, aber dieses bildete auch keine kristalline Struktur mehr aus und erschien somit im Raman amorph. Das verteilte Germanium ließ sich nun auch schlechter erwärmen, dieser Teil entspricht der Ge-Linie bei niedriger Temperatur. Ein kleiner Teil konnte nach wie vor erwärmt werden.

Weiters ist in der normierten Darstellung in Abb. 4.29 zu sehen, wie die Position der Germanium-Linie bei Erhöhung der Laserleistung hin zu kleineren Wellenzahlen wandert. Unter genauer Betrachtung ist eine asymmetrische Verbreiterung dieser Linien zu beobachten. Diese rührt von der hohen Ladungsträgerdichte her, welche bei großen Lichtleistungsdichten erzeugt wird. Durch Interferenzen dieser freien Ladungsträger mit der Phononenstreuung kommt es zu einer asymmetrischen Linienverbreiterung, genannt Fano-Resonanz [61].

4.3 Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen durch Heizen mittels Laser



(a) Raman-Spektren einer Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur mit einer Segmentlänge von 290 nm und einem Durchmesser von 48 nm.



(b) Normierte Darstellung der Ge-Linien aus (a). Das Signal bei 4,7 mW wurde mit drei Teilsignalen interpoliert ($300,5 \text{ cm}^{-1}$, $294,6 \text{ cm}^{-1}$, 281 cm^{-1}).

Abbildung 4.29: Raman-Spektroskopie zum Zwecke der in situ Beobachtung der Erwärmung beim Laserstrahlheizen unter der Verwendung des 100x Objektivs. Die Integrationsdauer betrug $1 \times 2 \text{ s}$.

4 Ergebnisse und Diskussion

Laserleistung		Raman-Daten			
Vor dem Objektiv	Nach dem Objektiv	Detektierte Photonen	Position der Ge-Linie	Relative Raman-Verschiebung	Berechnete Temperatur
P_L (mW)	P_L (mW)	(Anzahl)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
0,19	0,10	920	300,408	-0,010	32,3
0,37	0,19	1855	299,906	-0,512	55,4
0,97	0,50	2740	298,963	-1,455	98,9
1,98	1,03	3194	297,362	-3,056	172,7
3,92	2,04	3210	294,687	-5,731	295,9
3,92	2,04	2754	295,847	-4,572	242,5
3,92	2,04	3383	292,885	-7,534	379,0
4,70	2,44	1074	297,625	-2,793	160,5

Tabelle 4.1: Raman-Daten bei der Erwärmung mittels Laser unter Verwendung eines 100x Objektiv. Die Integrationsdauer betrug 1x 2 s. Bemerkung: Die temperaturabhängige Raman-Verschiebung zu dieser Heterostruktur ist in Abb. 4.25 dargestellt.

Sättigung des Raman-Effekts

Bereits aus den Messdaten in Tabelle 4.1 ist zu erkennen, dass die Germaniumsegmentlänge nicht direkt proportional zur Höhe der Ge-Linie (Anzahl der detektierten Photonen) angenommen werden kann. In Abb. 4.30 wird deutlich ersichtlich, dass die Intensität des Ge-Signals bei größeren Laserleistungen einen relativ kleineren Beitrag liefert. Ab einer Laserleistung von 2 mW bleibt die Anzahl an detektierten Photonen bei der Ge-Linie auf einem annähernd gleichen Niveau. Der Grund hierfür liegt in der Sättigung des Raman-Effekts aufgrund der Anregung aller Germaniumatome und der damit verbundenen Entleerung des Grundzustandes.

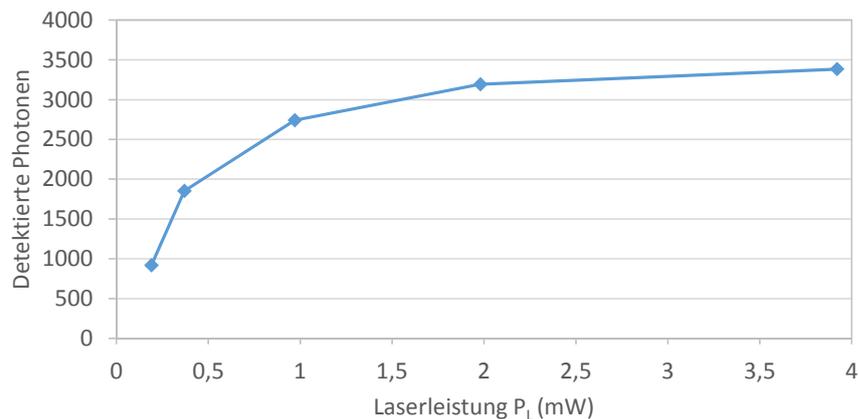


Abbildung 4.30: Sättigung des Raman-Effekts. Es ist die Anzahl an detektierten Photonen der Ge-Linie bei Erhöhung der Laserleistung dargestellt. Die Integrationsdauer betrug 1x 2 s.

4.3.3 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mittels Laser zu erwärmen und diese Erwärmung simultan mithilfe der Raman-Spektroskopie zu verfolgen. Weiters konnte gezeigt werden, dass bei der Methode des lokalen Heizens mittels fokussiertem Laserstrahl die Al-Ge Substitution gestartet und eine Reduktion der Ge-Segmentlänge erzielt werden kann. Aus den REM Bildern kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die Grenzschichten atomar-scharf sind. Hier sind weitere Untersuchungen im TEM notwendig. Entscheidend für die Synthese ultrakurzer Ge-Segmente ist die vollständige und möglichst homogene Erwärmung der Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen inklusive der Al-Kontaktbereiche. Dies ist mit der Methode des lokalen Heizens mittels fokussiertem Laserstrahl möglich, ist jedoch mit der Wahl eines geeigneten Objektivs verbunden. Das verwendete Objektiv mit 100-facher Vergrößerung (NA von 0,9) hat zwar den Vorteil, dass eine geringe Laserleistung notwendig ist, um die Diffusion zu starten (ca. 4 mW), jedoch ist aufgrund des zu geringen Strahldurchmessers keine vollständige Erwärmung dieser Nanodrähte möglich. Die erfolgreiche Synthese kurzer Ge-Segmente mit klar definierbaren Grenzschichten ist mit einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung (NA von 0,4) gelungen. Bei Verwendung dieses Objektivs wird eine Laserleistung von ca. 30 mW benötigt. Die genannten Laserleistungen sind auch im Hinblick auf die strukturelle Stabilität von Photodetektoren und ähnlichen optischen Bauelement bestehend aus Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen von Bedeutung.

4.3.4 Herausforderungen

Eine der Herausforderungen bei der in situ Beobachtung der lokalen Erwärmung durch den Laser mittels Raman-Spektroskopie ist die Abschätzung der Substitutionsrate bzw. der aktuellen Ge-Segmentlänge aus der Höhe des LTO-Ramansignals für Ge. Dazu muss vor allem die Sättigung der Raman-Streuung bei zunehmender Laserleistung berücksichtigt werden. Weiters führen strukturelle Effekte bei kürzer werdenden Ge-Segmenten, wie etwa das Quantenkonfinement [81, 61], zu einer zusätzlichen Verschiebung der Position der Ge-Linie. Diese Verschiebung überlagert sich mit der temperaturabhängigen Verschiebung, womit auch die Berechnung der Temperatur angepasst werden muss. Damit sich kein Ereignis der Beobachtung entziehen kann, müssen die Raman-Spektren laufend aktualisiert werden. Jedoch ist bei länger andauernden Messserien ein Höhendrift für eine Defokussierung des Lasers und folglich für eine Verringerung der Effizienz verantwortlich.

4.4 Vergleich der Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Methoden zur Synthese ultrakurzer Ge-Segmente nach den Aspekten: Art der in situ Beobachtung, Aufwand, Ergebnisse und Perspektive miteinander verglichen. Die Tabelle 4.2 liefert einen Überblick darüber.

Methoden	Beobachtung	Ergebnisse	Perspektive
RTA Prozessierung	keine	geringe Ausbeute an Ge-Segmenten gleicher Länge	Für jeden Nanodraht eine separate Heizstruktur
Joulesche Erwärmung	REM (direkt)	-) lange Segmente: begrenzte Substitution -) kurze Segmente: vollständige Substitution	-) Beobachtung im TEM -) Verbesserung durch automatische Strom-Spannungsregelung
Lokales Heizen mit einem Laser	Raman Spektroskopie (indirekt)	erfolgreiche Synthese kurzer Ge-Segmente aus Segmenten beliebiger Länge	Automatisierung: -) laufende Adaptierung der Laserleistung -) permanente Raman-Messung

Tabelle 4.2: Überblick über die untersuchten Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente.

RTA Prozessierung

Bei der RTA Prozessierung wird das Substrat mit allen darauf befindlichen Nanodrähten homogen erwärmt. Da hier keine Form der in situ Prozesskontrolle möglich war, wurden die Segmentlängen vor und nach der thermischen Behandlung mittels REM ermittelt.

Diese Methode zeichnet sich durch eine zügige Prozessführung aus, wobei die Prozessdauer mit wenigen Minuten kurz und die Prozesshandhabung einfach gehalten ist. Bis auf eine Reinigung der Probe ist keine besondere Prozessvorbereitung notwendig. Die Prozessdauer und die damit verbundenen Substitutionsraten wurden aus empirischen Daten ermittelt. Allerdings ist die Streuung an synthetisierbaren Segmentlängen aufgrund von statistischen Schwankungen sehr groß, weshalb eine geringe Ausbeute an ultrakurzen Ge-Segmenten die Folge ist.

Ähnlich dem RTA Prozess könnte jede Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur mit einer eigenen Heizstruktur ausgestattet werden. Dadurch könnte jede Struktur separat thermisch behandelt werden, um gezielt verdrahtete Ge-Quantenpunkte herstellen zu können.

Joulesche Eigenerwärmung

Mittels Joulescher Eigenerwärmung wurden die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen separat prozessiert. Dabei fand die in situ Beobachtung des Prozessfortschrittes mit dem REM statt. Mit diesem kann jede strukturelle Veränderung direkt und unmittelbar beobachtet werden, solange die Kohlenstoffabscheidungen gering sind.

Der Aufwand für diese Methode ist groß. Neben der Fertigung eines geeigneten Aufbaus zur unterstützenden Heizung des Substrates war auch der Einbau in die Vakuumkammer des REM samt Verkabelung und Anschluss an eine Quell-Messeinheit (Source Measure Unit, SMU) aufwendig. Der Prozess selbst ist zeitintensiv und erfordert eine präzise Handhabung der SMU, damit die Nanodraht-Heterostrukturen nicht durch ESD (electrostatic discharge) oder Stoßionisation zu Schaden kommen. Besonders Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit kurzen Ge-Segmenten sind sehr empfindlich auf Spannungsspitzen, sowie ESD. Die Vorbereitungen umfassen eine elektrische Charakterisierung zur Auswahl geeigneter Strukturen, das Aufkleben der Probe auf ein FR4-PCB bzw. eine Keramikleiterplatte und letztendlich das Bonden. Stundenlanges Abpumpen der Vakuumkammer soll dafür Sorge tragen, dass die Kohlenstoffabscheidungen möglichst gering bleiben.

Die Ergebnisse bei der Jouleschen Eigenerwärmung zeigen, dass die Substitution in Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur mit langen Ge-Segmenten nur begrenzt möglich ist. Bei Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur mit kurzen Ge-Segmenten hingegen, kann diese Methode zu einer vollständigen Substitution führen. Die Kombination mit der Substratheizung konnte im Falle der langen Ge-Segmente zu keiner Verbesserung beitragen. Hier wurde das Substrat auf eine Temperatur von 200 °C vorgeheizt. Letztendlich war dies aber noch immer zu wenig, um den stockenden Abtransport von Germanium im Kontaktbereich entgegenzuwirken.

Das Substrat müsste bis auf jene Temperatur erhitzt werden, bei welcher die Al-Ge Substitution bereits mit geringer Rate startet. Ergänzend mit Joulescher Erwärmung könnte dann diese Substitution beschleunigt werden, sodass maßgeschneiderte Segmentlängen synthetisiert werden können. Allerdings wird der elektrische Aufbau mit steigender Umgebungstemperatur immer diffiziler, sodass der Aufwand bei der Kombination von Joulescher Erwärmung im REM mit der Substratheizung enorm ist. Weiters ist die Befüllung energetisch-tiefer Störstellen zu beachten. Das ausgeprägte Zeitverhalten der Störstellen erfordert eine laufende Anpassung des einzuprägenden Stromes, sowie eine adaptive Regelung der Spannungsbegrenzung. Hier könnte eine Optimierung durch eine automatische Strom-Spannungsregelung dazu führen, dass frühzeitige Defekte verhindert werden können. Trotzdem müssen in die Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen sehr hohe Ströme eingepreßt werden, um die gewünschte Erwärmung zu erreichen. Diese hohen Strombelastungen beanspruchen die Strukturen stark, was wiederum einer beschleunigten Alterung gleich kommt und zu einer Reduktion der Lebensdauer dieser führt. In Hinsicht auf die strukturelle Stabilität ist dies wiederum ein gutes Zeichen, da diese Strukturen einer hohen Strombelastung standhalten. Auch

über das Defektverhalten konnten wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden. Nach derzeitigem Stand kann nur beschränkt auf bereits kurze Ge-Segmente eine positive Perspektive für die Synthese ultrakurzer Ge-Segmente mittels Joulescher Eigenerwärmung gestellt werden. Eine Beobachtung der Vorgänge mittels TEM könnte detaillierte Aufschlüsse über die tatsächlichen Diffusionsvorgänge liefern. Im Zusammenspiel mit einer automatisierten Strom-Spannungsregelung könnte eine in situ Beobachtung im TEM die Möglichkeit bieten, den Diffusionsprozess bei kurzen Ge-Segmenten wieder rechtzeitig zu stoppen, um daraus ultrakurze Ge-Segmente bestehend aus wenigen Atomlagen zu synthetisieren.

Lokales Heizen mit einem Laser

Der Prozessfortschritt bei der Methode des lokalen Heizens mit einem fokussierten Laserstrahl wurde mittels Raman-Spektroskopie in situ mitverfolgt. Diese Beobachtung wird als indirekt bezeichnet, da aus den Raman-Daten nicht direkt auf die Ge-Segmentlänge geschlossen werden kann, sondern diese erst unter Berücksichtigung der Sättigung des Raman-Effekts berechnet werden kann. Schließlich wurden auch hier die Ge-Segmentlängen vor und nach der Behandlung mit dem Laser mithilfe von REM Bildern ermittelt.

Der Aufwand dieser Methode ist geringer als bei der Jouleschen Eigenerwärmung, aber in Hinsicht auf die Komplexität des Prozesses sind hier einige Aspekte zu beachten. Zunächst umfasst die Probenvorbereitung die Tätigkeiten zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ge-Linie im Raman-Spektrum. Hierfür wurde die Probe auf ein Heizelement mit dazugehörigem Trägerplättchen aufgeklebt. Die Probe wurde vom Substrat her aufgeheizt, wobei ein PT100 Widerstand nebst der Probe in diesem ersten Schritt zur Temperaturkontrolle diente. Es wurde für jede Al-Ge-Al Nano-draht-Heterostruktur die spezifische Charakteristik der Ge-Linie bei Erwärmung im Raman-Spektrum ermittelt. Erst im Anschluss an diese Analyse des Temperaturverhaltens wurde die eigentliche Erwärmung mittels Laser für jede Heterostruktur maßgeschneidert durchgeführt. Diese Form der separaten Synthese ermöglicht es auf die individuellen Diffusionseigenschaften Rücksicht zu nehmen und ist der Schlüssel zur Steigerung der Ausbeute an ultrakurzen Segmenten. Ein möglichst kurz gehaltener Prozessablauf ist günstig, um Einflüsse von außen, wie diverse Drifts, gering zu halten. Bei geeigneter Laserleistung ist es möglich die Germanium-Aluminium Substitution zu starten, um so eine Verkürzung der Ge-Segmentlänge zu erzielen. Verglichen mit der Jouleschen Eigenerwärmung besteht hier der wesentliche Vorteil, dass die Synthese ultrakurzer Ge-Segmenten keiner Einschränkung der ursprünglichen Segmentlängen unterliegt. Im Gegensatz zur RTA Prozessierung wird hier die thermische Belastung für die Probe gering gehalten, da nur die jeweilige Struktur mit dem Laser erwärmt wird.

Die Synthese mittels der kontrollierten Erwärmung durch einen fokussierten Laserstrahl ist ein dynamischer Prozess und erfordert eine ständige Anpassung der Laser-

4.4 Vergleich der Methoden zur Synthese ultrakurzer Germaniumsegmente

leistung, um die optimale Diffusionsbedingung zu gewährleisten. Eine Automatisierung des Prozesses würde eine lückenlose Beobachtung und rasche Anpassung der Laserleistung ermöglichen. Insgesamt scheint aber die Erwärmung mittels Laser zur Synthese ultrakurzer Ge-Segmente geeignet zu sein.

Schließlich sei erwähnt, dass bei entsprechend vorhandenen Ressourcen die Raman-Spektroskopie mit der REM kombinierbar ist und theoretisch jede Form der Beobachtung bei jeder Methode einsetzbar ist. Eine Kombination würde insofern Sinn machen, da mit der Raman-Spektroskopie die Temperatur einfach ermittelbar ist und mit dem REM die Vorgänge visualisiert werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Neben der Standardmethode zur Herstellung verdrahteter Ge-Quantenpunkte mittels Materialsubstitution aus Ge-Nanodrähten mit Al-Kontakten, dem RTA Prozess, wurden zwei weitere Methoden untersucht. Diese waren zum einen die Joulesche Eigenerwärmung und zum anderen die das lokale Heizen mittels Laser. Dabei sollte jeweils mittels gezielter Erwärmung von passivierten Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen der Al-Ge Austauschprozess in diesen Strukturen initiiert werden, um daraus verdrahtete Ge-Quantenpunkte zielgerichtet erzeugen zu können.

Zu Beginn dieser Diplomarbeit wurden die Prozessparameter der schnellen thermischen Behandlung (RTA) näher bestimmt. Diese bieten die Grundlage für eine zielgerichtete Synthese, wenn auch die Variation der erzielbaren Segmentlänge sehr groß ist.

Die Bewertung der Ergebnisse der Jouleschen Eigenerwärmung ist diffiziler. Es stellte sich heraus, dass bei Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit Ge-Segmenten kleiner als 100 nm eine vollständige Substitution erreicht werden kann. Zur gezielten Synthese verdrahteter Ge-Quantenpunkte müsste die Substitution im richtigen Moment wieder gestoppt werden. Dazu wäre eine automatische Strom-Spannungsregelung, sowie die Beobachtung in einem TEM, welches eine erhöhte Auflösung im Vergleich mit einem REM bietet, unabdingbar. Bei längeren Ge-Segmenten hingegen stoppt die Diffusion aufgrund des steilen Temperaturgradienten und des damit einhergehenden Stockens des Abtransportes von Ge über den reagierten Al-Bereich des Nanodrahtes. Nanodraht-Heterostrukturen mit Segmentlängen im Bereich von 100 bis 500 nm wiesen infolge Joulescher Erwärmung Nanolöcher, umgeben von einer intakten Passivierung, auf. Nanodraht-Heterostrukturen mit längeren Segmenten (> 500 nm) können mittels Joulescher Erwärmung über die Schmelztemperatur von Germanium erhitzt werden. In diesem Zusammenhang wäre ein interessanter Aspekt den Stromfluss durch flüssiges Aluminium in einem Nanodraht mit intakter Passivierung zu studieren. Erwähnenswert ist auch, dass beachtliche Stromdichten von über 20 MA/cm^2 in den Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen erreicht wurden.

Bei der Methode des lokalen Heizens mit einem fokussierten Laserstrahl zeigte sich, dass der Durchmesser des Laserstrahls am Nanodraht von entscheidender Bedeutung ist, ob die Reduktion der Ge-Segmentlänge durch Materialsubstitution von Erfolg geprägt ist. Denn nur bei ausreichender Erwärmung des Nanodrahtes inklusive dessen

Kontaktbereiche ist es möglich, dass das Germanium über die Aluminiumzuleitungen abtransportiert werden kann. Ob die mittels Laser hergestellten Heterostrukturen eine atomar-scharfe Al-Ge Grenzschicht besitzen, wird wohl Gegenstand weiter Untersuchungen sein. Die Erfolge hinsichtlich der Verkürzung der Ge-Segmente unter Anwendung der Methode des lokalen Heizens mittels fokussiertem Laserstrahl sind jedenfalls vielversprechend, daher scheint diese Methode zur Synthese verdrahteter Ge-Quantenpunkte geeignet zu sein. Eine Automatisierung dieser Methode unter Berücksichtigung der Sättigung des Raman-Effekts ist notwendig, damit die optimalen Diffusionsbedingungen für den jeweiligen Nanodraht gefunden werden können. Nicht zuletzt kann dieser Prozess als smart bezeichnet werden, da derselbe Laser sowohl zur Beobachtung als auch zur thermischen Behandlung verwendet wird.

Abkürzungen

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition)
Au	Gold
BHF	gepufferte Flusssäure (engl. Buffered Hydrofluoric Acid)
c-Al	kristallines Aluminium
CCD	Charge Coupled Device
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition)
DOS	Zustandsdichte (engl. Density Of States)
EBL	Elektronenstrahlolithographie (engl. Electron Beam Lithography)
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
ESD	elektrostatische Entladung (engl. Electrostatic Discharge)
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. Face-Centered Cubic)
FET	Feldeffekttransistor (engl. Field Effect Transistor)
FinFET	Fin Field Effect Transistor
GAA	Gate All Around
GeH ₄	German
Ge	Germanium
GeO _x	Germaniumoxid
HI	Iodwasserstoffsäure (engl. Hydroiodic Acid)
IR	Infrarot
LTO	longitudinal-transversal optisch
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl. Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD	metallorganisch-chemische Gasphasenabscheidung (engl. Metal-Organic Chemical Vapour Deposition)
MOS	Metall-Oxid-Halbleiter (engl. Metal Oxide Semiconductor)
MOSFET	MOS-Feldeffekttransistor (engl. MOS Field Effect Transistor)
NA	Numerische Apertur
NIL	Nanoprägelithographie (engl. Nanoimprint Lithography)
PCB	Leiterplatte (engl. Printed Circuit Board)
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTA	schnelle thermische Prozessierung (engl. Rapid Thermal Annealing)

Abkürzungen

Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SMU	Quellen- und Mess-Einheit (engl. Source Measure Unit)
TE	transversal elektrisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TM	transversal magnetisch
VLS	Vapor Liquid Solid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Diamantgitter und Banddiagramm von Germanium.	6
2.2	Phononendispersionsdiagramm von Germanium.	7
2.3	Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur von Aluminium.	8
2.4	Störstellendiagramm von Germanium.	8
2.5	Al-Ge Phasendiagramm.	9
2.6	Nanostrukturen.	11
2.7	Zustandsdichte.	12
2.8	Schematische Darstellung des VLS Wachstums.	12
2.9	Schematische Darstellung der Diffusion.	14
2.10	Modell einer passivierten Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostruktur.	16
2.11	Vergleich Airy-Profil mit Gauß-Profil.	18
2.12	Aufbau der Elektronensäule.	20
2.13	Raman Schwingungsmodi.	21
2.14	Raman Effekt.	22
2.15	Elektromagnetisches Spektrum.	24
3.1	Grafik passivierter Ge Nanodraht.	27
3.2	Grafik Elektronenstrahlolithographie.	28
3.3	Grafik Ätzen.	28
3.4	Grafik Sputtern.	28
3.5	Grafik LiftOff.	28
3.6	Grafik Thermische Behandlung.	29
3.7	Vorstrukturierte Probe.	30
3.8	Foto RTA Ofen.	32
3.9	Grafik Joulesche Erwärmung.	33
3.10	Foto Elektronenstrahlmikroskop.	34
3.11	Probe auf dem Heiztisch.	35
3.12	Verdrahtung der Probe im Elektronenstrahlmikroskop.	35
3.13	Grafik lokales Heizen mittels Laser.	36
3.14	Foto Raman-Mikroskop.	37
3.15	Strahlengang durch das Raman-Mikroskop	38
3.16	Airy-Beugungsringe	40
3.17	Heizelement mit der Probe.	41
4.1	Al-Ge Grenzschicht.	44

Abbildungsverzeichnis

4.2	Histogramm Segmentlängen nach dem RTA Prozess.	45
4.3	Verlauf der Substitutionsraten bei mehrmaliger thermischer Prozessierung	46
4.4	Auswertung der Substitutionsraten beim RTA Prozess.	47
4.5	Simulation Temperaturprofil.	49
4.6	Simulation Temperaturtrend.	50
4.7	Vollständige Substitution.	51
4.8	Vollständige Substitution und Bildung eines Nanoloches.	51
4.9	Bildung eines Nanoloches.	52
4.10	Bildung zweier Nanolöcher.	52
4.11	Al-Ge Materialsubstitution.	53
4.12	Entstehung von Schmelzperlen.	53
4.13	EDX-Analyse eines Nanoloches im kristallinen Aluminium.	55
4.14	EDX-Analyse eines Nanoloches an der Al-Ge Grenzschicht.	57
4.15	Strom-Spannungskennlinien von Ge-Segmenten länger als 100 nm. . . .	59
4.16	Strom-Spannungskennlinien von mit Ge-Segmenten kürzer als 100 nm. .	60
4.17	Widerstandsverlauf bei wiederholter Joulescher Erwärmung.	60
4.18	Spannung über Segmentlänge.	61
4.19	Feldstärke über Segmentlänge.	62
4.20	Stromdichte über Segmentlänge.	63
4.21	Leistung über Segmentvolumen.	63
4.22	Spezifischen Widerstand über der Zeit.	65
4.23	Raman-Spektren von Al-Ge-Al Nanodraht-Heterostrukturen mit unter- schiedlicher Segmentlänge.	67
4.24	Winkelabhängige Raman-Intensität der LTO Mode des Germaniums. . .	68
4.25	Temperaturabhängigkeit der LTO Mode von Ge bei Nanodrähten. . . .	69
4.26	Vollständige Substitution.	70
4.27	Al-Ge Materialsubstitution.	71
4.28	Partielle Substitution.	72
4.29	Raman-Spektren bei der Erwärmung mittels Laser.	73
4.30	Sättigung der Raman-Effekts.	74

Tabellenverzeichnis

2.1	Materialparameter von Germanium.	7
2.2	Materialparameter von Aluminium	8
2.3	Al-Ge Diffusionsparameter.	10
2.4	Berechnungen zur Jouleschen Eigenerwärmung	17
3.1	Technische Daten des Raman-Setups WITec Alpha300.	37
3.2	Eigenschaften der verwendeten Objektive.	39
4.1	Raman-Daten bei der Erwärmung mittels Laser.	74
4.2	Überblick über die untersuchten Methoden.	76

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen and W. H. Brattain, "The transistor, a semi-conductor triode," *Physical Review*, vol. 74, no. 2, p. 230, 1948.
- [2] R. Sauer, *Halbleiterphysik: Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*. Oldenbourg Verlag, 2010.
- [3] Y. Kamata, "High-k/germanium mosfets for future nanoelectronics," *Materials today*, vol. 11, no. 1-2, pp. 30–38, 2008.
- [4] "The International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0, 2015 Edition." [Online]. Available: <https://eps.ieee.org/itrs-2-0-2015-edition.html>
- [5] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82–85, 1998.
- [6] J. Hoerni, "Planar silicon transistors and diodes, ire electron dev. mtg., wash., dc, oct, 1960 ja hoerni, planar silicon devices and transistors," *Trans. Electron Devices, ED-8*, vol. 178, pp. 36–54, 1961.
- [7] H. Iwai, "Roadmap for 22 nm and beyond," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 7-9, pp. 1520–1528, 2009.
- [8] A. Lugstein, M. Steinmair, C. Henkel, and E. Bertagnolli, "Scalable approach for vertical device integration of epitaxial nanowires," *Nano letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1830–1834, 2009.
- [9] D. Bratton, D. Yang, J. Dai, and C. K. Ober, "Recent progress in high resolution lithography," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 17, no. 2, pp. 94–103, 2006.
- [10] T. Burchhart, A. Lugstein, C. Zeiner, Y. J. Hyun, G. Hochleitner, and E. Bertagnolli, "Nanowire-metal heterostructures for high performance MOSFETs," *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, vol. 127, no. 6, pp. 171–175, jun 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007%2Fs00502-010-0739-9>
- [11] H. Diwu and B. Arda, "Quantum dot lasers," *ECE*, 2012.
- [12] D. Bimberg and U. W. Pohl, "Quantum dots: promises and accomplishments," *Materials Today*, vol. 14, no. 9, pp. 388–397, 2011.

- [13] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, and M. G. Bawendi, “Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering,” *Nature materials*, vol. 13, no. 8, p. 796, 2014.
- [14] Z. Yang, J. Z. Fan, A. H. Proppe, F. P. G. de Arquer, D. Rossouw, O. Voznyy, X. Lan, M. Liu, G. Walters, R. Quintero-Bermudez *et al.*, “Mixed-quantum-dot solar cells,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, p. 1325, 2017.
- [15] M. Seo, C. Hong, S.-Y. Lee, H. Choi, N. Kim, Y. Chung, V. Umansky, and D. Mahalu, “Multi-valued logic gates based on ballistic transport in quantum point contacts,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 3806, 2014.
- [16] M. Veldhorst, C. Yang, J. Hwang, W. Huang, J. Dehollain, J. Muhonen, S. Simmons, A. Laucht, F. Hudson, K. M. Itoh *et al.*, “A two-qubit logic gate in silicon,” *Nature*, vol. 526, no. 7573, p. 410, 2015.
- [17] P. Senellart, G. Solomon, and A. White, “High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources,” *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 11, p. 1026, 2017.
- [18] N. Somaschi, V. Giesz, L. De Santis, J. Loredano, M. P. Almeida, G. Hornecker, S. L. Portalupi, T. Grange, C. Antón, J. Demory *et al.*, “Near-optimal single-photon sources in the solid state,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 340, 2016.
- [19] D. Leonard, K. Pond, and P. Petroff, “Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 16, p. 11687, 1994.
- [20] J. Moritz, B. Dieny, J. Noziers, S. Landis, A. Lebib, and Y. Chen, “Domain structure in magnetic dots prepared by nanoimprint and e-beam lithography,” *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 10, pp. 7314–7316, 2002.
- [21] M. Sistani, P. Staudinger, J. Greil, M. Holzbauer, H. Detz, E. Bertagnolli, and A. Lugstein, “Room-temperature quantum ballistic transport in monolithic ultra-scaled Al-Ge-Al nanowire heterostructures,” *Nano letters*, vol. 17, no. 8, pp. 4556–4561, 2017.
- [22] P. Staudinger, M. Sistani, J. Greil, E. Bertagnolli, and A. Lugstein, “Ultrascaled germanium nanowires for highly sensitive photodetection at the quantum ballistic limit,” *Nano letters*, 2018.
- [23] S. Kral, C. Zeiner, M. Stöger-Pollach, E. Bertagnolli, M. den Hertog, M. Lopez-Haro, E. Robin, K. El Hajraoui, and A. Lugstein, “Abrupt Schottky junctions in Al/Ge nanowire heterostructures,” *Nano letters*, vol. 15, no. 7, pp. 4783–4787, 2015.
- [24] S. Kral, “Herstellung und charakterisierung von monolithischen Germanium-nanodraht-bauelementen mit Metall-Halbleiter-Heteroübergang,” Diplomarbeit, Wien, Techn. Univ., 2014.

- [25] F. M. Brunbauer, "Electronic transport phenomena in al nanowires and al-ge-al nanowire heterostructures," Diplomarbeit, Wien, Techn. Univ., 2015.
- [26] M. Sistani, "Ballistic transport phenomena in al-ge-al nanowire heterostructures," Diplomarbeit, Wien, Techn. Univ., 2016.
- [27] P. Staudinger, "Ultrascaled germanium nanowires for highly sensitive and spatially resolved photon detection," Diplomarbeit, Wien, Techn. Univ., 2016.
- [28] G. M. Fasching, *Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften*. Springer-Verlag, 2005.
- [29] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [30] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1996, vol. 8.
- [31] B. Yu, X. Sun, G. Calebotta, G. Dholakia, and M. Meyyappan, "One-dimensional germanium nanowires for future electronics," *Journal of Cluster Science*, vol. 17, no. 4, pp. 579–597, 2006.
- [32] A. Kyuregyan and S. Yurkov, "Room-temperature avalanche breakdown voltages of p-n# 3 junctions made of si, ge, sic, gaas, gap, and inp," *Soviet Physics–Semiconductors(English Translation)*, vol. 23, no. 10, pp. 1126–31, 1989.
- [33] G. Gu, M. Burghard, G. Kim, G. Düsberg, P. Chiu, V. Krstic, S. Roth, and W. Han, "Growth and electrical transport of germanium nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 11, pp. 5747–5751, 2001.
- [34] Y. Wu and P. Yang, "Germanium nanowire growth via simple vapor transport," *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 3, pp. 605–607, 2000.
- [35] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based technologies: from materials to devices*. elsevier, 2011.
- [36] H. R. Mohammadian Semnani, "Precipitation kinetics in al-alloys observed by dilatometry," Ph.D. dissertation, Wien, Techn. Univ., 2009.
- [37] F. Katsuki, K. Hanafusa, M. Yonemura, T. Koyama, and M. Doi, "Crystallization of amorphous germanium in an al/a-ge bilayer film deposited on a sio 2 substrate," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 8, pp. 4643–4647, 2001.
- [38] G. Tibor, *Lecture: Modeling of Semiconductor Devices*. Wien, Techn. Univ., 2015.
- [39] "University of Cambridge, Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)." [Online]. Available: www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/microstructure.php

- [40] A. Paul, "The kirkendall effect in solid state diffusion," *Laboratory of Materials and Interface Chemistry*, 2004.
- [41] "Germanium (ge) raman phonon frequencies and wavenumbers: Datasheet from landolt-börnstein - group iii condensed matter · volume 41a1α: "group iv elements, iv-iv and iii-v compounds. part a - lattice properties" in springermaterials," springer-Verlag Berlin Heidelberg. [Online]. Available: https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31355-7_228
- [42] W. F. Gale and T. C. Totemeier, *Smithells metals reference book*. Elsevier, 2003.
- [43] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: nanotubes and nanowires*. CRC press, 2010.
- [44] R. P. Huebener, *Conductors, Semiconductors, Superconductors*. Springer, 2015.
- [45] R. Ashoori, "Electrons in artificial atoms," *Nature*, vol. 379, no. 6564, p. 413, 1996.
- [46] R. Wagner and W. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Applied Physics Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964.
- [47] T. Burchhart, A. Lugstein, Y. Hyun, G. Hochleitner, and E. Bertagnolli, "Atomic scale alignment of copper-germanide contacts for ge nanowire metal oxide field effect transistors," *Nano letters*, vol. 9, no. 11, pp. 3739–3742, 2009.
- [48] H. Adhikari, A. F. Marshall, I. A. Goldthorpe, C. E. Chidsey, and P. C. McIntyre, "Metastability of au- ge liquid nanocatalysts: Ge vapor–liquid–solid nanowire growth far below the bulk eutectic temperature," *ACS nano*, vol. 1, no. 5, pp. 415–422, 2007.
- [49] H. Adhikari, A. F. Marshall, C. E. Chidsey, and P. C. McIntyre, "Germanium nanowire epitaxy: Shape and orientation control," *Nano letters*, vol. 6, no. 2, pp. 318–323, 2006.
- [50] K. Winkler, E. Bertagnolli, and A. Lugstein, "Origin of anomalous piezoresistive effects in vls grown si nanowires," *Nano letters*, vol. 15, no. 3, pp. 1780–1785, 2015.
- [51] D. Wang, Y.-L. Chang, Q. Wang, J. Cao, D. B. Farmer, R. G. Gordon, and H. Dai, "Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 37, pp. 11 602–11 611, 2004.
- [52] A. Smigelskas and E. Kirkendall, "Zinc diffusion in alpha brass," *Trans. Aime*, vol. 171, no. 1947, pp. 130–142, 1947.
- [53] "Spektrum der Wissenschaft, Lexikon der Physik." [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/joulesche-waerme/7684>

- [54] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [55] L. Cao, J. S. White, J.-S. Park, J. A. Schuller, B. M. Clemens, and M. L. Brongersma, "Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices," *Nature materials*, vol. 8, no. 8, p. 643, 2009.
- [56] L. Cao, J.-S. Park, P. Fan, B. Clemens, and M. L. Brongersma, "Resonant germanium nanoantenna photodetectors," *Nano letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1229–1233, 2010.
- [57] W. Nixon, "The general principles of scanning electron microscopy," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, vol. 261, no. 837, pp. 45–50, 1971.
- [58] G. Hochleitner, "Investigation of electron-beam-induced chemical vapor deposition of iron and gold nanostructures in the low pressure chamber of a differentially pumped scanning electron microscope," Ph.D. dissertation, Wien, Techn. Univ., 2011.
- [59] "Carl Zeiss SMT, CrossBeam Series. Instructions Manual Neon 40EsB."
- [60] P. Gnauck, P. Hoffrogge, and J. Greiser, "New crossbeam inspection tool combining an ultrahigh-resolution field emission sem and a high-resolution fib," in *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XVI*, vol. 4689. International Society for Optics and Photonics, 2002, pp. 833–841.
- [61] I. Zardo, G. Abstreiter, and A. F. i Morral, "Raman spectroscopy on semiconductor nanowires," in *Nanowires*. InTech, 2010.
- [62] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2014.
- [63] B. Lendl, *Lecture: Schwingungsspektroskopie*. Wien, Techn. Univ., 2016.
- [64] S. Gunnar, "Eine einfache einführung in die raman-spektroskopie." [Online]. Available: <https://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/download/raman.pdf>
- [65] G. Allmaier, *Lecture: Analytische Chemie 3*. Wien, Techn. Univ., 2015.
- [66] G. A. Reider, *Photonik: eine Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 2013.
- [67] "UniTemp GmbH, Rapid Thermal Process Oven Modell UTP 1100. Datasheet."
- [68] M. Glaser, "Focused ion beam synthesis, photoluminescence and raman spectroscopy of nanopatterned graphite," Diplomarbeit, Wien, Techn. Univ., 2011.
- [69] "WiTec, Alpha300 System Description. Datasheet."
- [70] "WiTec, High Resolution Confocal Raman Microscopy." [Online]. Available: www.witec.de

- [71] L. Zhang, H. Li, Y. Guo, K. Tang, J. Woicik, J. Robertson, and P. C. McIntyre, "Selective passivation of GeO_2/Ge interface defects in atomic layer deposited high-k mos structures," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 37, pp. 20 499–20 506, 2015.
- [72] A. Lugstein, M. Mijić, T. Burchhart, C. Zeiner, R. Langegger, M. Schneider, U. Schmid, and E. Bertagnolli, "In situ monitoring of joule heating effects in germanium nanowires by μ -raman spectroscopy," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 6, p. 065701, 2013.
- [73] P. Buffat and J. P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles," *Physical review A*, vol. 13, no. 6, p. 2287, 1976.
- [74] Z. Wang, X. Zu, F. Gao, and W. J. Weber, "Size dependence of melting of germanium nanowires with triangular cross sections," *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 4, p. 043511, 2007.
- [75] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie aluminium*. Springer-Verlag, 2015.
- [76] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 45, no. 4, p. 043102, 2016.
- [77] F. M. Brunbauer, E. Bertagnolli, J. Majer, and A. Lugstein, "Electrical transport properties of single-crystal Al nanowires," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 38, p. 385704, 2016.
- [78] Y. Zhang, Y. Tang, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and S. Lee, "Germanium nanowires sheathed with an oxide layer," *Physical Review B*, vol. 61, no. 7, p. 4518, 2000.
- [79] E. Kaxiras, *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [80] R.-p. Wang, G.-w. Zhou, Y.-l. Liu, S.-h. Pan, H.-z. Zhang, D.-p. Yu, and Z. Zhang, "Raman spectral study of silicon nanowires: high-order scattering and phonon confinement effects," *Physical Review B*, vol. 61, no. 24, p. 16827, 2000.
- [81] X. Wang, A. Shakouri, B. Yu, X. Sun, and M. Meyyappan, "Study of phonon modes in germanium nanowires," *Journal of applied physics*, vol. 102, no. 1, p. 014304, 2007.