

Seit Sommer 2004 wird ein am II. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen angesiedeltes Forschungsprojekt auf dem Gebiet der Nanotechnologie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen kleinste, eindimensionale Strukturen aus Halbleitermaterialien: Diese so genannten Nanodrähte können Bauelemente aus der Halbleitertechnologie verbinden oder zum Beispiel als Schalter, Lichtquelle oder Sensor im Nanometer-Maßstab eingesetzt werden. Ziel ist es, diese Nanodrähte mit Hilfe von Ionenstrahlen gezielt für Anwendungen in Wissenschaft und Industrie zu modifizieren.

In den vergangenen Dekaden war die fortschreitende Miniaturisierung von elektrischen Schaltungen die treibende Kraft des technischen Fortschrittes. Wie Gordon Moore es 1965 voraussagte, nahm die typische Größe von integrierten Schaltungen mit der Zeit exponentiell ab [1]. Dementsprechend ist die Nanotechnologie ein rapide wachsendes interdisziplinäres Forschungsgebiet der Grundlagenforschung und der Ingenieurwissenschaften, aber auch der Lebenswissenschaften. Das Vorantreiben des Prozesses, Strukturen auf der Nanometerskala herzustellen und zu modifizieren, ist demzufolge in einem breiten wissenschaftlichen Feld von aktuellem Interesse.

Zur Herstellung von Nanostrukturen kann man zwei unterschiedliche Strategien verfolgen [2]. Zum einen gibt es den so genannten »top down« (von oben nach unten) -Ansatz, der vor allem in der Physik dominiert. Hierbei werden durch eine sequenzielle Abfolge von Lithographie, Ätzprozess und Deposition Strukturen in einem Festkörper eingebracht. Dieses Vorgehen ist in der Mikroelektronik ein etabliertes und erfolgreiches Verfahren. Das Vorantreiben dieser Entwicklung geht allerdings mit einem exponentiellen Kostenanstieg für jede neue Anlagengeneration einher, sodass die »top down«-Strategie nicht nur an ihre physikalische, sondern auch an ihre wirtschaftliche Grenze gerät. Alternativ gibt es den so genannten »bottom up« (von unten nach oben) -Ansatz. Hierbei werden immer komplexere Strukturen gezielt aus atomaren bezie-

Der Draht zur Welt en miniature

Halbleiternanodrähte: von der Synthese zur Funktion

Carsten Ronning, Daniel Stichtenoth, Sven Müller

ungsweise molekularen Bausteinen zusammengesetzt, die zuvor in chemischen oder selbstorganisierten Verfahren hergestellt wurden – ähnlich wie in der Natur komplexe biologische Systeme aus Proteinen und anderen Makromolekülen zusammengesetzt werden. Dementsprechend wird dieser Ansatz bislang hauptsächlich in der Chemie und Biologie verfolgt. Die Herausforderungen dieser Strategie bestehen darin, Bausteine mit einstellbarer Größe, Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Struktur herzustellen. Weiterhin müssen die Grenzen in Bezug auf Funktionalisierbarkeit der Bausteine erforscht werden, da sich Strukturen auf dieser Skala oft anders verhalten als makroskopische Festkörper.

Aussichtsreiche Bausteine für einen »bottom up«-Prozess sind eindimensionale Nanostrukturen, und hier besonders die Halbleiternanodrähte, denn sie lassen sich durch gezielte Modifikation zu funktionellen Bauteilen verarbeiten: So können sie verbindendes und funktionelles Bauteil zugleich sein. Abbildung 1 illustriert das Potenzial und die Größe von zwei Zinksulfid (ZnS)- Nanodrähten, die auf Leiterbahnen eines Mikro-

prozessors aufgebracht wurden. Halbleiternanodrähte können heute nahezu aus jedem beliebigen Halbleitermaterial hergestellt werden [3], doch als interessant erweisen sich auch hier diejenigen Materialien, die bereits als Volumenmaterial besondere Bedeutung haben.

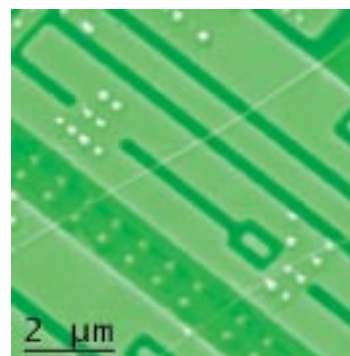


Abbildung 1:
Auf den Leiterbahnen eines Prozessors sind zwei Zinksulfid (ZnS) Nanodrähte zu sehen.

Synthese von Halbleiternanodrähten

Halbleiternanodrähte in unterschiedlichen Morphologien lassen sich relativ einfach herstellen. Hierzu wird lediglich ein Rohröfen, eine Vakuumpumpe und ein wenig Gasregelungstechnik benötigt. In die Mitte des Rohröfens wird das Ausgangsmaterial, aus

dem später die Nanodrähte bestehen sollen, in Pulverform platziert. Der Ofen wird dann auf eine Temperatur aufgeheizt, die so gewählt ist, dass Atome und Moleküle des Pulvers verdampfen/sublimieren können. Das verdampfte Material wird anschließend mit Hilfe eines Gasstroms zum kälteren Ende des Ofens transportiert, wo es wieder kondensieren kann, genauso wie der Atem an einer kalten Glasscheibe (Abbildung 2).

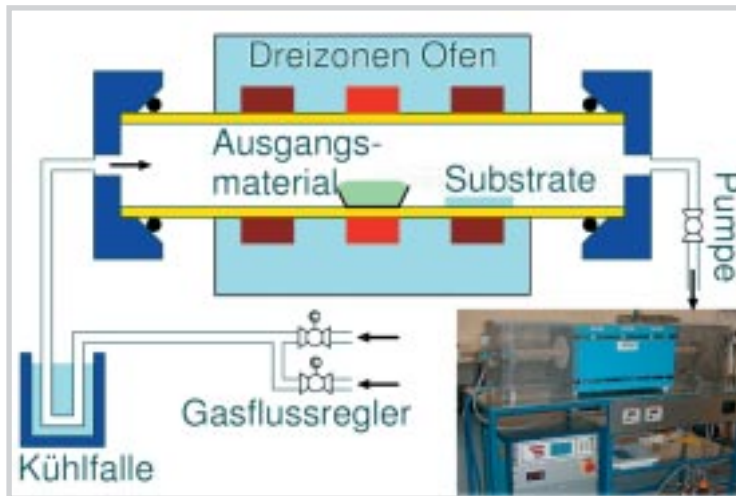
leicht zu realisieren ist. Abbildung 3 zeigt vereinfacht und schematisch den Wachstumsprozess, der bereits seit 1964 bekannt ist und als VLS-Mechanismus (VLS steht für »vapor-liquid-solid«, Gas-Flüssig-Fest) bezeichnet wird [4]. Er beginnt mit den nanometergroßen Metallclustern auf einem Substrat. Anschließend wird das gasförmige Ausgangsmaterial zugeführt (vapor). Dieses kondensiert präferenziell an dem Metallcluster und bildet eine flüssige

zwischen Schmelztropfen und Substrat dar. Während weiterhin Material einlegiert wird, wächst auf dem Substrat ein Kristall heran, dessen laterale Ausdehnung in erster Näherung durch die Größe des Schmelztropfens bestimmt ist. Der Schmelztropfen bleibt an der Spitze des Drahtes erhalten und ist, solange Material angeboten wird und der Tropfen flüssig ist, katalytisch wirksam.

Mit diesem Prozess kann sehr gut die Synthese von runden Halbleiternanodrähten beschrieben werden, doch wird im Experiment eine ungewöhnliche Vielfalt an unterschiedlichen Morphologien der eindimensionalen Strukturen beobachtet, wie sie exemplarisch in der Abbildung 4 zu sehen sind. Die Namensgebung solcher Strukturen mit dem Präfix »Nano« entspringt Analogien zur Makrowelt und der Phantasie der Wissenschaftler: Nanodrähte, Nanostäbe, Nanobänder, Nanogürtel, Nanosägen, Nanospiralen und vieles mehr.

Zu dieser Vielfalt an Nanostrukturen kommt es durch Anlagerungen von Atomen und Molekülen an den Seitenflächen des bereits synthetisierten Drahtes parallel zum VLS-Prozess. Die resultierende Morphologie hängt nun von den jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen kristallographischen Richtungen ab. Der VLS-Prozess entlang des Nanodrahtes hat Wachstumsgeschwindigkeiten von Millimetern pro Stunde und ist relativ schnell im Vergleich zur Wachstumsrate durch das Anla-

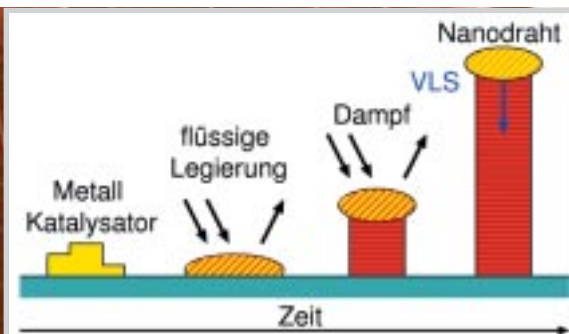
Abbildung 2: Darstellung der Anlage zur Synthese von Halbleiternanodrähten mit Dreizonenofen, Pumpe und Gasregelungstechnik. Das verdampfte Ausgangsmaterial wird zum Substrat transportiert und kondensiert hier als Nanodraht.



Der entscheidende Trick, der zur Bildung von Nanodrähten führt, liegt in der Vorstrukturierung des Substrates mit einem Katalysator. Als Katalysatoren werden hierzu in den meisten Fällen Metalle eingesetzt, häufig Gold oder Nickel. Idealerweise wird das Metall als Cluster (das sind kleine Partikel) im Nanometermaßstab aufgebracht, was durch verschiedene lithographische Techniken

Legierung (liquid). Wird ständig weiteres Material angeboten, steigt die Konzentration des Ausgangsmaterials in der Legierung an, bis die Schmelze übersättigt: Es kommt zur Keimbildung (solid). Diese findet heterogen statt, das heißt an einem Ort, an dem möglichst wenig Oberflächenenergie für die Entstehung eines Kristallits aufgewendet werden muss. Einen solchen stellt die Grenzfläche

Abbildung 3: Schematische Darstellung des Vapor-Liquid-Solid-Wachstumsprozesses (VLS) mit den Stadien gasförmig, flüssig und fest.



gern von Atomen an den Seitenflächen, die im Bereich von einigen Millionstel Metern (μm) pro Stunde liegt. Weiterhin spielen bei der endgültigen Formgebung auch noch die Polarität der Seitenflächen und selbstkatalytische Einflüsse eine wichtige Rolle. Durch die Kombination aller dieser Effekte ergibt sich die beobachtete Formvielfalt der eindimensionalen Nanostrukturen.

Dotierung durch Ionenimplantation

Durch das Einbringen von Fremdatomen in einen Halbleiter (Dotierung) lassen sich dessen physikalische Eigenschaften gezielt verändern. Sehr bekannt ist zum Beispiel die Dotierung von Silizium mit Bor oder Phosphor, um in Silizium eine p- beziehungsweise n-Typ Leitfähigkeit zu erreichen, was notwendige Schritte für den Bau von Dioden oder Transistoren sind. Durch eine Dotierung lassen sich nicht nur die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern verändern, sondern es können auch die optischen und magnetischen Eigenschaften durch die geeignete Wahl an Elementen gezielt verändert werden. Ein Beispiel hierfür ist Mangan dotiertes Zinkoxid (ZnO:Mn), ein so genannter verdünnter magnetischer Halbleiter. Er soll ein ferromagnetisches Verhalten bis über Raumtemperatur besitzen [5] und ist somit ein potenzieller Kandidat für Spinelektronik. In einer zukünftigen Spinelektronik sollen Schaltungsprozesse durch die Stellung des Spins eines einzelnen Elektrons ausge-

führt werden, statt des heute üblichen Stromflusses von 100.000 Elektronen in einem Transistor.

Auf mehrere Arten kann der Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter realisiert werden: Sie werden zusätzlich zum Wachstumsprozess der Nanodrähte gegeben und bereits während des Wachstums mit eingebaut oder nachträglich in die Nanodrähte eindiffundiert. Die sauberste Lösung bietet allerdings die nachträgliche Implantation von Ionen. Es ist die Methode der Wahl für maßgeschneiderte Dotierungen in der Halbleitertechnologie. Deren Bedeutung ersieht man schon daraus, dass zur Herstellung eines modernen Prozessors bis zu 25 Implantationsschritte durchzuführen sind.

Das Prinzip einer Ionenimplantation ist in Abbildung 5 verdeutlicht: In einer Ionenquelle werden Ionen erzeugt, unter anderem auch solche des zu implantierenden Elements. Alle Ionen werden dann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes auf hohe und definierte Geschwindigkeiten (Energien) beschleunigt. In einem Magnetfeld wirkt die Lorentzkraft auf die Ionen, die zur Massenseparation führt und somit eine bestimmte Ionensorte herausfiltert. Die massenseparierten Ionen bombardieren dann die Nanodrähte, in welche sie eindringen und längs ihrer Bahn Energie an die umgebenden Atome und Elektronen übertragen, bis sie schließlich vollständig gestoppt sind. Die eingebrachte Menge wird über den gemessenen Ionen-

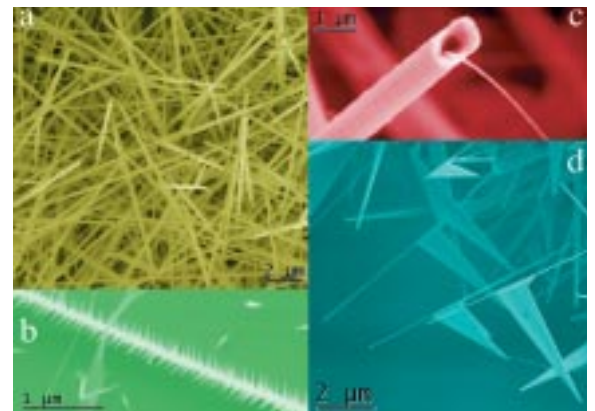


Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlichen Nanostrukturen aus Halbleitermaterialien: (a) Zinkoxid-Nanostäbe, (b) Zinksulfid-Nanodrähten, (c) Zinksulfid-Nanodraht in einem Zinkoxid-Nanoröhrchen und (d) dreieckige Zinkoxid-Nanofahnen.

strom auf dem Target kontrolliert. Weiterhin kann durch Verwendung von Masken eine Strukturierung des Targets erreicht werden, indem nur ausgewählte Gebiete dotiert werden.

Der Nachteil der Ionenimplantation liegt darin, dass durch das gewaltsame Einbringen der Fremdatome Defekte im Wirtskristall erzeugt werden. Für jedes hineingeschossene Ion können dabei bis zu 1.000 unerwünschte Defekte, das sind hauptsächlich Zwischengitteratome und Leerstellen, erzeugt werden. Es ist bei solch einer Anzahl nachvollziehbar, dass die Defekte alle physikalischen Eigenschaften dominieren und bis dahin noch nicht von einer Dotierung die Rede sein kann. Diese Situation illustriert die Abbildung 6 a, die ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskopie-Bild eines Zinkoxid (ZnO)-Nanobandes zeigt, das mit Mangan-Ionen mit einer Energie von 20 Kiloelektronenvolt und einer Dosis von 10^{15} cm^{-2} implantiert worden ist. Eine Vielzahl von unregelmäßigen Kontrastunterschieden



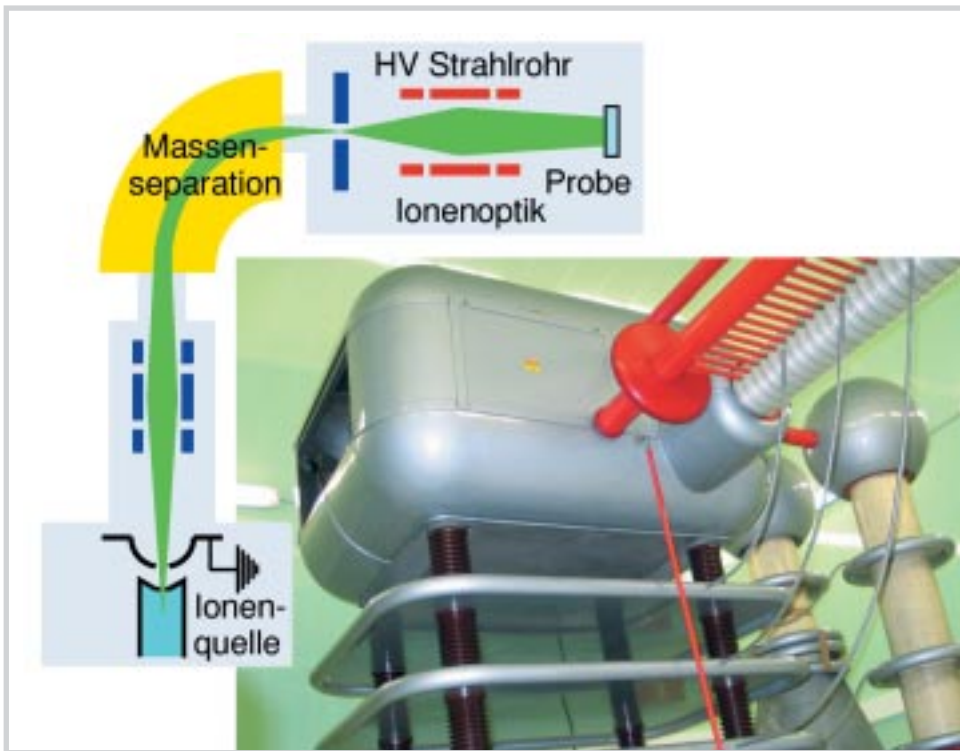


Abbildung 5: Der Ionenimplanter »IONAS« am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen sowie eine schematische Darstellung des Prinzips der Ionenimplantation mit Ionenquelle, Beschleunigung, Massenseparator und Target.

innerhalb des Nanobandes beweist das Vorhandensein vieler Defekte. Die Situation ändert sich, nachdem das ZnO-Nanoband einer Temperaturbehandlung unterzogen wurde, wobei der überwiegende Teil der Defekte ausheilte (Abbildung 6 b). Zwischengitteratome und Leerstellen können bei höheren Temperaturen diffundie-

ren, dann rekombinieren und somit wieder einen perfekten Kristall bilden. Die implantierten Fremdatome werden dabei in der Regel auf Gitterplätzen eingebaut und dadurch elektrisch, optisch oder magnetisch aktiviert. Optisch aktivierte Stickstoffatome, die in ZnO- und ZnS-Nanodrähte implantiert worden sind, wurden kürzlich bereits von der Arbeitsgruppe am II. Physikalischen Institut mit Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie nachgewiesen. Solch dotierte Halbleiternanodrähte sollen in Zukunft kontaktiert und zu funktionellen Nano-Bauelementen zusammengefügt werden.

Zukünftige Anwendungen

In der Literatur ist die Funktion einer Vielzahl solcher Nano-Bauelemente auf der Basis von Halbleiternanodrähten demonstriert worden. So wurden p-n-Diodenübergänge, die nur eine laterale Abmessung von zirka zehn mal zehn Quadratnanometern haben, durch überkreuztes Aufbringen von n- und p-Typ-Nanodrähten erzeugt [6]. Wurde die Nanodiode mit geeigneten Spannungen in

Durchlassrichtung betrieben, so emittiert sie aus dem p-n-Übergangsbereich Licht. Eine faszinierende Vorstellung für die analytische Biologie, eine Lichtquelle dieser kleinen Dimension nutzen zu können. Auch als farbiges Display mit einer extrem hohen Auflösung könnten solche Licht-Emitierenden Nanodioden (LED) eingesetzt werden [7].

Nanodrähte haben ein sehr hohes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen, das für extrem sensitive und kleine chemische oder biologische Sensoren genutzt werden kann [8]. Die Oberfläche eines Nanodrahtes kann mit funktionellen Molekülen dekoriert und zwischen zwei Kontakten eingespannt werden. Die funktionellen Moleküle können dabei entweder chemischen oder biologischen Ursprungs sein, zum Beispiel Säuren/Basen oder Antikörper. Der Nanodraht hat in dieser Konfiguration dann eine bestimmte Leitfähigkeit, die deutlich erniedrigt wird, sobald ein zu detektierendes Molekül sich an die funktionelle Gruppe anlagert, beispielsweise ein bestimmtes Gas oder ein bestimmtes Pathogen. Das zusätzliche Molekül an der Oberfläche bewirkt eine Verarmung der Ladungsträger innerhalb des Drahtes. Ein deutliches Signal im Stromverlauf kann somit detektiert werden, wenn das entsprechende Molekül andockt. Lösen sich die Moleküle wieder von ihrer funktionellen Gruppe, wird der ursprünglichen Wert für die Leitfähigkeit des Nanodrahtes wieder erreicht.

Zusammenfassung

Die Forschung an Halbleiternanodrähten ist ein aktuelles Forschungsgebiet aus der Nanotechnologie im Grenzbereich zwischen Physik, Chemie und Materialwissenschaften. Die Analyse des Wachstumsprozesses zeigt einen komplexen Zusammenhang, der zu einer ungewöhnlichen Formvielfalt der eindimensionalen

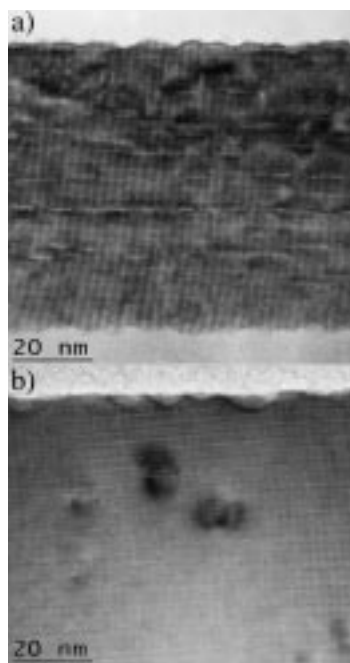
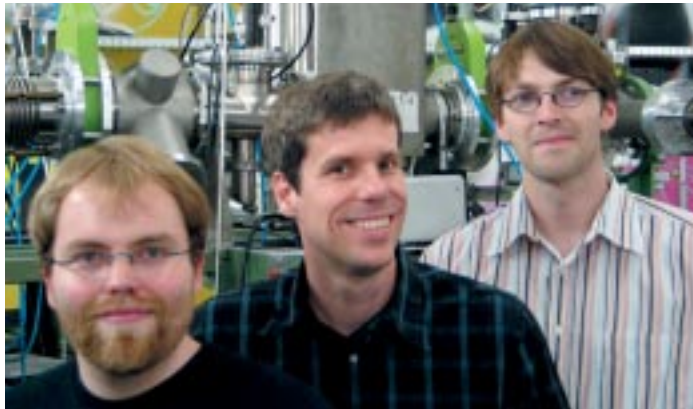


Abbildung 6: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von Zinkoxid-Nanobändern, die mit Mangan-Ionen implantiert worden sind. Das obere Bild zeigt ein Nanoband direkt nach der Implantation mit vielen Defekten, während das untere bei 800 Grad Celsius ausgeheizt wurde und nur noch wenige Defekte zeigt.

Nanostrukturen führt. Durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen in die Halbleiternanodrähte mittels Ionenimplantation können dotierte Strukturen realisiert werden, die dann für vielseitige Anwendungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen. ◀



Privatdozent Dr. Carsten Ronning (Mitte), Jahrgang 1967, hat Physik an den Universitäten Bremen und Konstanz studiert. Seine Dissertation zur Synthese diamantähnlicher Schichten an der Universität Konstanz wurde im Jahr 1996 mit dem Byk Gulden Preis ausgezeichnet. Forschungsaufenthalte führten ihn an die North Carolina State University (1997 bis 1998) und an das Georgia Institute of Technology (2003) in den USA. Seit 1998 ist er Wissenschaftlicher Assistent am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen. Dort habilitierte er sich im Jahr 2002. Seine Forschungsschwerpunkte sind Halbleiternanodrähte, diamantähnliche Schichten und Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen.

Daniel Stichtenoth (rechts), Jahrgang 1979, hat an den Universitäten Göttingen und Uppsala (Schweden) Physik studiert und im Mai 2005 sein Diplom erhalten. Er ist derzeit Doktorand am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen und arbeitet zu Themen aus dem Kreis der Halbleiternanodrähte.

Sven Müller (links), Jahrgang 1980, Studium der Physik in Göttingen, hat im November 2005 am II. Physikalischen Institut zu einem Thema aus dem Bereich der Halbleiternanodrähte sein Diplom abgelegt.

Literatur:

- [1] G.E Moore, Electronics 38 (1965) 114.
- [2] Bericht des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung – TA Projekt Nanotechnologie, Deutscher Bundestag, Bundestags-Drucksache 15/2713 (2004).
- [3] Nanowires and Nanobelts, Z.L. Wang (Editor), Kluwer Academic Publishers, (2003).
- [4] R.S. Wagner und W.C. Ellis, Applied Physics Letters 4 (1964) 89.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, und D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
- [6] X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber, Nature 409 (2001) 66.
- [7] Y. Huang, X. Duan, C.M. Lieber, Small 1 (2005) 142.
- [8] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, Science 293 (2001) 1289.

The aim of the research project presented here, which is based at the II Institute of Physics of the University of Göttingen, is the ion beam doping of very small one-dimensional structures, so called »nanowires«. The nanowires are made out of semiconducting materials and play a major role within the area of nanotechnology as connecting parts and also as active devices, such as pn-junctions, light emitting diodes or sen-

sors. They are synthesized by thermal evaporation and the growth mechanism has been determined as vapor-liquid-solid (VLS), which leads to a variety of different morphologies. Within the research project, the semiconducting nanowires are modified using ion beams, in order to incorporate impurity atoms that control the electrical, optical and magnetic properties of the nanowires.

Unser Dank gilt Christine Borchers und Daniel Schwen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.